

ÉQUIPEMENT DE LA PLATEFORME « SIV » (SPECTROSCOPIE ET IMAGERIE VIBRATIONNELLE)

Bien que plusieurs laboratoires en Aquitaine disposent de spectromètres Raman ou Infrarouge FTIR, la plateforme SIV sur laquelle la cellule s'appuie est unique dans le Grand Sud-Ouest et même au niveau national. En effet, elle réunit en un même lieu des équipements complémentaires (spectroscopies de vibration FTIR/Raman, d'absorption UV-visible et de fluorescence, microscopie en champ proche), l'expertise, la formation et surtout des montages exceptionnels pour les études de matériaux, de fluides supercritiques, de systèmes biologiques, de dispositifs miniaturisés ou de nano-objets.

Afin de mener à bien ses actions d'analyses et de caractérisations, la cellule de transfert SAFIRR s'appuie sur un équipement en spectroscopie et imagerie vibrationnelles de pointe. En effet, les équipements du plateau technique de la plateforme SIV s'articulent autour de 3 pôles :

- I. la spectroscopie et l'imagerie Raman/hyper-Raman
- II. la spectroscopie et l'imagerie infrarouge
- III. les techniques complémentaires incluant les mesures de constantes optiques linéaires et non-linéaires, la spectroscopie UV-visible, la fluorométrie et la microscopie en champ proche.

Nous disposons d'un environnement technique complet permettant de contrôler la température de l'échantillon, sa pression ou de contrôler ces deux paramètres en même temps. Nous pouvons également combiner plusieurs techniques, par exemple la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie UV-visible ou la spectroscopie Raman et la microscopie en champ proche. Des mesures de photoluminescence ou de fluorescence peuvent également être effectuées dans certaines conditions.

I. Spectroscopie et imagerie Raman/hyper-Raman

Nos efforts se sont portés ces dernières années sur des développements méthodologiques permettant de réaliser *in-situ* des cartographies Raman de matériaux hétérogènes, de dispositifs électrochimiques en temps réel et en cours de fonctionnement ou de dispositifs microfluidiques.

Pour cela il est indispensable de disposer de spectromètres Raman à très haute détectivité couplés à des microscopes confocaux. Nous disposons maintenant de spectromètres Raman polyvalents couplés à des microscopes confocaux décrits ci-dessous.

Sur toutes les installations de spectromètres Raman, des études en fonction de la température peuvent être menées dans des cryostats refroidis à l'azote liquide (-180°C à 150°C) pour des études d'échantillons macroscopiques et d'une platine Linkam TS600 (-180°C à 600°C) pour des études par microscopie. Nous disposons également d'un dispositif permettant de réaliser des mesures avec contrôle de la pression à laquelle l'échantillon étudié est soumis. Ces équipements nous permettent de réaliser les spectres de tous types de systèmes incluant par exemple les phases gazeuses, les fluides supercritiques, les matériaux et biomatériaux, les nano-objets ainsi qu'un accès à des dispositifs miniaturisés tels que les laboratoires sur puce.

L'ajout de platines de microscopie dont le déplacement est contrôlé par des dispositifs piézoélectriques a permis d'accroître de façon significative la qualité de l'imagerie Raman en termes de positionnement et de reproductibilité des mesures. Ces platines offrent des déplacements typiques de $100 \times 100 \times 20$ microns (latéral et vertical) avec un pas pouvant atteindre le nanomètre si nécessaire selon les trois directions de l'espace.

- *Le spectromètre Raman XY*

(Horiba Jobin-Yvon) est un spectromètre « ancienne génération » équipé d'un triple monochromateur et la détection du signal Raman est assurée par une caméra CCD Wright 1024×256 pixels refroidie par air.

La source excitatrice est un laser Ar⁺ (Coherent) pour l'enregistrement de spectres avec les radiations à 457.9, 488.0 et 514.5 nm. Ce spectromètre peut fonctionner en lumière polarisée soit en configuration macroscopique (diffusion à 90° , 180° en

standard) soit couplé à un microscope confocal pour des études d'échantillons microscopiques.

Les ingénieurs du GSM (J.L. Bruneel, D. Talaga, F. Adamietz) ont modernisé et modifié cet appareil pour le rendre polyvalent en le dotant également d'un filtre Notch pour l'imagerie Raman. Il est donc capable à la fois de réaliser sur un même échantillon des spectres à haute résolution spectrale au voisinage de la raie excitatrice en mode dispersif (sans filtre Notch et $\nu > 5 \text{ cm}^{-1}$, ce domaine des basses fréquences n'étant pas accessible pour des spectromètres récents utilisant le filtrage Notch) et des cartographies Raman en mode imagerie (avec filtre Notch).

- *Le Labram IB*

(Horiba Jobin-Yvon) est un des premiers spectromètres Raman à détection multicanale équipé d'un filtre Notch et couplé à un microscope confocal.

La détection du signal Raman est assurée par une caméra CCD Wright 1024x256 pixels refroidie par air. Le GSM a été pionnier en France dans l'exploitation de cette nouvelle génération d'appareils permettant de faire de l'imagerie Raman à la surface d'échantillons ou en profondeur pour des matériaux transparents.

- *Le Labram II « image »*

(Horiba Jobin-Yvon) est issu du développement du prototype Labram IB. Ce spectromètre utilise la technologie du filtre Notch couplé à un microscope confocal. Sur cet appareil, plusieurs réseaux de diffraction peuvent être sélectionnés afin d'ajuster la résolution spectrale, des analyses en polarisation peuvent être réalisées et le trou confocal du microscope peut être ajusté.

Nous avons en outre équipé ce spectromètre d'une table piézoélectrique permettant de réaliser des cartographies Raman avec des déplacements nanométriques. La source laser mixte Ar⁺/Kr⁺ (Spectra Physics) permet d'utiliser les radiations émises à 457.9, 488, 514 .5, 568, 647 et 752 nm.

- *Le Labram HR-800*

(Horiba Jobin-Yvon) est le spectromètre le plus performant de la plate-forme pour l'imagerie Raman haute résolution.

Associée à ce spectromètre, une série de lasers (Nd-Yag Kr+, Ar+, He/Cd,) nous permet de produire des rayonnements excitateurs dont les longueurs d'onde vont du proche infrarouge à l'UV (1064 à 325 nm). Nous pouvons ainsi, selon le type d'échantillon à analyser, nous affranchir notablement de la fluorescence parasite et améliorer ainsi la qualité du signal Raman détecté, exalter la diffusion Raman de certaines molécules par effet de résonance électronique ou encore par couplage avec les plasmons d'une surface métallique rugueuse (effet SERS).

En plus de ces montages polyvalents et facilement accessibles, certains spectromètres sont associés à des expériences plus spécifiques, qui sont uniques en Région Aquitaine et parfois en France ou en Europe :

- *La spectrométrie et imagerie Raman à l'échelle nanométrique.*

Nous avons acquis un spectromètre *Labram HR-INV* (dont les caractéristiques sont similaires à celles du Labram HR-UV décrit ci-dessus) couplé à un microscope confocal à optique inversée, deux microscopes en champ proche à force atomique (AFM de type Explorer et Bioscope II) et un microscope en champ proche optique (SNOM Aurora 3).

Ce montage de spectroscopie Raman à l'échelle nanométrique, permettant de coupler en même temps des mesures AFM et spectroscopiques, est développé en partenariat avec les sociétés Horiba Jobin-Yvon (spectromètres Raman) et Veeco (microscopie en champ proche).

Sur ce même appareil, un montage expérimental a été développé au laboratoire permettant de réaliser des mesures d'absorption (visible-proche IR) à l'échelle du micromètre en réflexion ou en transmission. Le couplage avec le spectromètre permet à la fois d'obtenir un spectre Raman (et/ou absorption) d'un échantillon ou de le cartographier par imagerie Raman et de réaliser des études plasmoniques à l'échelle micrométrique.

- *La spectroscopie et imagerie hyper-Raman.*

Le dispositif expérimental qui a été développé (montage macroscopique à 90°) met en jeu une excitation laser à 1064 nm (laser Nd-YAG, durée des impulsions 10-20 ns pour la diffusion hyper-Raman) et sa seconde harmonique à 532 nm (obtenue à partir d'une plaque de LiNbO₃ en condition d'accord de phase pour la diffusion Raman).

Ce montage permet de détecter en lumière polarisée, les diffusions fondamentales et harmoniques élastiques (Rayleigh et hyper-Rayleigh) et inélastiques (Raman et hyper-Raman) de fluides (principalement). Notre laboratoire fait partie des rares endroits au monde dans lesquels ces techniques peuvent être utilisées.

Récemment, en partenariat avec la société Horiba Jobin-Yvon, nous avons fait l'acquisition d'un nouveau spectromètre dédié à la spectroscopie et l'imagerie hyper-Raman. Les éléments d'optique et les interfaces ont été adaptés à la configuration particulière de ce nouveau montage que nous avons mis au point. Compte-tenu de la forte activité en Aquitaine dans le domaine de la photonique, l'acquisition de ce montage unique au monde (pour l'instant) au sein de la plateforme SIV a contribué de façon significative au « leadership » Aquitain dans ce domaine.

II. Spectroscopie et imagerie infrarouge (FTIR et PMIRRAS)

Nous disposons à l'heure actuelle de six spectromètres Infrarouge par Transformée de Fourier (IRTF) permettant de couvrir une large gamme de longueur d'onde allant du micromètre à 25 μ m. Ces montages ont été acquis grâce au soutien financier de la région Aquitaine, des fonds européens FEDER et de l'ANR.

- *Le Nicolet 6700* (Thermo Optek) et le *Biorad FTS 60A* permettent de couvrir le proche et moyen infrarouge (14000-400 cm^{-1}),
- 2 *Nexus 670* couplés à des montages en modulation de polarisation et le *Nicolet 6700* couplé à un microscope IR permettent de couvrir la gamme spectrale 7800-50 cm^{-1} ,

- *Le Bruker IFS 113V* permet de couvrir le moyen et lointain infrarouge (7800-20 cm^{-1}),

Nous disposons de tous les accessoires de réflexion totale atténuée (montage vertical et horizontal à multiples réflexions, « silver gate » et « golden gate ») permettant d'analyser des liquides, des poudres, des matériaux souples (polymères par exemple) et dans des matériaux plus durs (uniquement avec le « golden gate »). Signalons que ce dernier accessoire est quasiment indispensable dans un laboratoire d'analyse car il permet d'analyser la majorité des échantillons sans mise en forme ou traitement particuliers.

Nous possédons également des cellules permettant de réaliser des expériences en transmission ou réflexion à température variable (-100°C à +200°C) sous vide ou sous atmosphère contrôlée.

En plus des études spectroscopiques conventionnelles, certains spectromètres FTIR sont associés à des expériences plus spécifiques, qui dans la plupart des cas sont uniques en Région Aquitaine et parfois en France :

- *Microspectrométrie et imagerie infrarouge.*

La microscopie IR permet d'enregistrer les spectres infrarouges (domaine spectral 650-4000 cm^{-1}) d'un échantillon avec une résolution spatiale de l'ordre de 50 micromètres. Cette résolution spatiale permet de réaliser des analyses d'hétérogénéités de surface. Nous disposons de divers objectifs de type Cassegrain permettant de réaliser des mesures en transmission, en réflexion spéculaire (angle d'incidence de 30°), en réflexion totale atténuée ou en réflexion sous incidence quasi rasante (angle d'incidence de 80°).

- *Spectroscopie PM-IRRAS des surfaces et films ultraminces.*

Un montage optique de réflectivité infrarouge par modulation de polarisation (Spectroscopie PM-IRRAS) est associé à un spectromètre NEXUS 670 (Thermo Optek).

La spectroscopie PM-IRRAS fut implantée pour la première fois en France par les membres du GSM en 1988. Cette spectroscopie permet de caractériser des couches minces et ultraminces (< 50 Å) déposées sur des surfaces métalliques, semi-conductrices et diélectriques.

Elle consiste à moduler très rapidement la polarisation du faisceau infrarouge au moyen d'un modulateur photo élastique pour obtenir un signal de réflectivité différentielle normalisé en temps réel, très sensible à toute présence de molécules organiques déposées sur la surface. Du fait de l'anisotropie des champs électromagnétiques au voisinage de la surface, cette spectroscopie présente des règles de sélection pour chaque type de surface (métallique ou diélectrique) permettant d'obtenir des informations uniques sur l'orientation des molécules.

Cette approche expérimentale a été utilisée par les membres du GSM pour détecter et caractériser (orientation et arrangement) des couches monomoléculaires de type Langmuir-Blodgett déposées sur divers substrats. Le PM-IRRAS a également été utilisé pour analyser des couches minces (polymères, cristaux liquides ...) ou résoudre des problèmes associés à des surfaces et interfaces. Ainsi, de nombreuses collaborations ont été (ou sont) initiées avec des partenaires industriels sur des thématiques liées à l'adhésion (Saint Gobain Recherche), la lubrification (Institut Français du Pétrole), la corrosion (Total) et la passivation de surface (Toyota Etats-Unis). Signalons enfin que cette spectroscopie permet d'étudier des films monomoléculaires à l'interface air/eau, et en particulier l'interaction de systèmes biochimiques avec des membranes phospholipidiques.

III. Equipements complémentaires

- *Un Spectromètre d'absorption UV-visible (200-1000 nm) SAFAS* qui nous permet de réaliser des spectres de routines ou des spectres en lumière polarisée de liquides et de films. Plus spécifiquement, des expériences d'orientation de molécules organiques au sein d'une matrice polymère peuvent être réalisées, soit par irradiation laser polarisée (orientation via un processus de photo isomérisation), soit par polarisation électrique assistée thermiquement (type corona « poling »).

- *Le spectrofluorimètre FLUOROLOG - F212* (Horiba Jobin-Yvon) est, aujourd'hui encore, un des meilleurs appareils de fluorescence sur le marché. Il sera remplacé courant 2010. Ses hautes performances en termes de résolution spectrale, sensibilité et sélectivité sont liées aux doubles monochromateurs à l'excitation et à l'émission, suivis du photomultiplicateur refroidi par effet Peltier. La flexibilité du porte échantillon permet des études très diverses, tant sur la nature du matériau à analyser que sur le mode de travail. Seul un tel appareil permet de travailler sur des solutions très turbides (par conséquent très diffusantes) et peu fluorescentes (exemple la matière organique dissoute dans l'eau de mer).

La possibilité de faire les mesures en surface de l'échantillon (montage Front Face) permet de détecter la fluorescence des échantillons solides ou des mélanges très absorbants (exemple l'hémoglobine ou le lait).

Les modules complémentaires, le phosphorimètre (avec sa lampe pulsée) et les polariseurs, sont un atout supplémentaire qui permet des mesures spécifiques : acquisition des spectres de phosphorescence résolus dans le temps, mesures de durée de vie de phosphorescence, de taille et de forme de particules en suspension, de molécules biologiques..... Les applications possibles sont nombreuses : transfert d'énergie (dynamique grâce à la dépolarisation), études quantitatives de quenching de fluorescence par transfert d'électrons, caractérisation d'échantillons complexes par balayage synchrone....

- *Le microscope Autoprobe CP-Research* (VEECO) est un appareil multi-têtes qui permet des mesures électriques basées sur l'effet Tunnel (STM) mais aussi et surtout, des mesures de forces atomiques (AFM) en mode statique et dynamique. Ses avantages sont, d'une part, une boucle de retour qui permet d'imager linéairement à partir d'une zone de 100x100µm et, d'autre part, un microscope optique couplé au microscope AFM (résolution maximale 0.7µm) qui facilite la localisation des nanostructures à étudier. Quel que soit le mode travail, des mesures de hauteurs peuvent être réalisées sur les images de topographies. Avec le scanner de 5µm, sous air et conditions contrôlées, il est possible de faire des mesures de hauteur inférieure au nanomètre.

Certaines propriétés des échantillons peuvent être mises en évidence par des mesures complémentaires : mesures des forces latérales en mode contact ou images de phase en mode contact intermittent (ou mode tapping). Ces dernières peuvent mettre en évidence les propriétés mécaniques, chimiques, magnétiques, électriques et viscoélastiques des composés étudiés

- *Ellipsométrie en optique linéaire par modulation de phase* : ce montage original (projet REGLIS), permet de mesurer avec une très grande précision les indices de réfraction des matériaux par une méthode que nous avons mise au point au GSM.

Ce montage est optimisé pour réaliser, sur tout type de matériaux solides, des mesures de biréfringence linéaire et / ou de biréfringence circulaire (pouvoir rotatoire).

En 2007, nous avons acquis quelques sources supplémentaires (diodes) permettant de couvrir le domaine 400-1000 nm et d'établir les courbes de dispersion optique des matériaux analysés. Enfin, le montage a été couplé avec un microscope pour réaliser des mesures optiques avancées à l'échelle du micromètre (homogénéité optique de couches minces, étude de guides d'onde photo-inscrits, etc....).

- *Ellipsométrie de Second Harmonique : franges de Maker*. Nous avons mis au point un banc optique de Génération de Second Harmonique (GSH) très performant (précision quelques fm/V) permettant de quantifier les réponses macroscopiques $\chi(2)$ des matériaux étudiés (typiquement de l'ordre du pm/V) par la méthode des franges de Maker.

Il permet de réaliser des mesures en ellipsométrie généralisée non linéaire en transmission et / ou réflexion sur des systèmes solides orientés (cristaux, verres, films polymères, systèmes chiraux, etc....).

Depuis peu, nous sommes capables de mesurer et quantifier les signaux extrêmement faibles provenant du pouvoir rotatoire dispersif de Second Harmonique (SHG-ORD) qui est une marque de la chiralité non linéaire des matériaux.

La source utilisée est un laser à diode Nd-Yag et l'exploitation des données expérimentales des différents systèmes étudiés est réalisée à l'aide d'un modèle d'analyse généralisée ellipsométrique des franges de Maker applicable aux systèmes diélectriques multicouches anisotropes, absorbants, chiraux. Ce même formalisme est utilisé pour exploiter les mesures réalisées en ellipsométrie optique linéaire (paragraphe précédent).

Récemment, un deuxième montage SHG a été conçu utilisant une source laser OPO à 1550nm, longueur d'onde d'excitation répondant aux besoins spécifiques d'applications dans le domaine des télécommunications et de la commutation optique.