

Université de Montréal

**Montage et caractérisation d'un système de spectroscopie Raman accordable en longueur d'onde utilisant des réseaux de Bragg comme filtre ; application aux nanotubes de carbone.**

par  
François Meunier

Département de physique  
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.)  
en physique

21 avril 2011

© François Meunier, 2011

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

**Montage et caractérisation d'un système de spectroscopie Raman accordable en longueur d'onde utilisant des réseaux de Bragg comme filtre ; application aux nanotubes de carbone.**

présenté par :  
François Meunier

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Richard Leonelli, président-rapporteur  
Richard Martel, directeur de recherche  
Sjoerd Roorda, membre du jury

**Mémoire accepté le : 20 avril 2011**

# Résumé

La spectroscopie Raman est un outil non destructif fort utile lors de la caractérisation de matériau. Cette technique consiste essentiellement à faire l'analyse de la diffusion inélastique de lumière par un matériau. Les performances d'un système de spectroscopie Raman proviennent en majeure partie de deux filtres ; l'un pour purifier la raie incidente (habituellement un laser) et l'autre pour atténuer la raie élastique du faisceau de signal. En spectroscopie Raman résonante (SRR), l'énergie (la longueur d'onde) d'excitation est accordée de façon à être voisine d'une transition électronique permise dans le matériau à l'étude. La section efficace d'un processus Raman peut alors être augmentée d'un facteur allant jusqu'à  $10^6$ . La technologie actuelle est limitée au niveau des filtres accordables en longueur d'onde. La SRR est donc une technique complexe et pour l'instant fastidieuse à mettre en œuvre.

Ce mémoire présente la conception et la construction d'un système de spectroscopie Raman accordable en longueur d'onde basé sur des filtres à réseaux de Bragg en volume. Ce système vise une utilisation dans le proche infrarouge afin d'étudier les résonances de nanotubes de carbone. Les étapes menant à la mise en fonction du système sont décrites. Elles couvrent les aspects de conceptualisation, de fabrication, de caractérisation ainsi que de l'optimisation du système. Ce projet fut réalisé en étroite collaboration avec une petite entreprise d'ici, *Photon etc*. De cette coopération sont nés les filtres accordables permettant avec facilité de changer la longueur d'onde d'excitation. Ces filtres ont été combinés à un laser titane : saphir accordable de 700 à 1100 nm, à un microscope « maison » ainsi qu'à un système de détection utilisant une caméra CCD et un spectromètre à réseau.

Sont d'abord présentés les aspects théoriques entourant la SRR. Par la suite, les nanotubes de carbone (NTC) sont décrits et utilisés pour montrer la pertinence

d'une telle technique. Ensuite, le principe de fonctionnement des filtres est décrit pour être suivi de l'article où sont parus les principaux résultats de ce travail. On y trouvera entre autres la caractérisation optique des filtres. Les limites de basses fréquences du système sont démontrées en effectuant des mesures sur un échantillon de soufre dont la raie à  $27 \text{ cm}^{-1}$  est clairement résolue. La simplicité d'accordabilité est quant à elle démontrée par l'utilisation d'un échantillon de NTC en poudre. En variant la longueur d'onde (l'énergie d'excitation), différentes chiralités sont observées et par le fait même, différentes raies sont présentes dans les spectres. Finalement, des précisions sur l'alignement, l'optimisation et l'opération du système sont décrites. La faible acceptation angulaire est l'inconvénient majeur de l'utilisation de ce type de filtre. Elle se répercute en problème d'atténuation ce qui est critique plus particulièrement pour le filtre coupe-bande. Des améliorations possibles face à cette limitation sont étudiées.

**Mots-clé : Raman, spectroscopie, réseaux de Bragg en volume, nanotube de carbone, optique laser**

# Abstract

Raman spectroscopy is a useful and non-destructive tool for material characterization. It uses inelastic light scattering interaction with matter to investigate materials. The major part of the performances in a Raman spectroscopy system comes from two light filter units: the first shapes the light source (usually a laser) and the other attenuates the elastic scattered light in the signal beam. In resonant Raman spectroscopy (RRS), the excitation energy (wavelength) is tuned to match an electronic transition of the sample. When in resonance, the Raman cross section is increased by a factor up to  $10^6$ . Current RRS setups are limited by filtering devices technology. RRS is a complex technique which, for the moment, remains tedious to implement.

This master thesis presents the construction of a tunable Raman spectroscopy system based on volume Bragg gratings light filters. The setup is designed to operate in the near infrared region so as to study carbon nanotubes resonances. Steps leading to the operation of the system are described. They cover conceptualization, fabrication, characterization and optimisation of the setup. Collaboration with a local small company, *Photon etc*, led to the building of two new light filters that allow to tune easily the excitation wavelength. These filters have been adapted to work with a tunable titanium-sapphire laser (tunable from 700 to 1100 nm) and assembled with a homemade microscope and a detection system combining a CCD camera with a grating spectrometer.

This document is arranged as follow: First are presented the theoretical aspects surrounding RRS. Carbon nanotubes (CNT) are then described to illustrate the relevance of such technique applied to material science. Principles behind the use of the Bragg filters are described to be followed by a scientific paper in which the main results of this work are presented. These include the optical characterisation of the filters and measurements with the system. Low frequency

limits of the system are demonstrated using a sulphur powder where the  $27\text{ cm}^{-1}$  line is clearly resolved. The tunability of the setup is also demonstrated using a bulk carbon nanotube sample. By changing the excitation wavelength, different nanotube chiralities become resonant, leading to different signals in the Raman spectra. Finally, clarifications regarding the alignment, optimisation and operation of the system are described. Low angular acceptance has been found to be the main drawback of the system leading to attenuation problems especially critical for the notch filter. Possible improvements on this limitation are discussed.

**Keywords:** Raman, spectroscopy, volume Bragg grating, carbon nanotube, laser optics

# Tables des matières

<b>RÉSUMÉ .....</b>	<b>III</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>V</b>
<b>LISTES DES FIGURES .....</b>	<b>IX</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 ASPECTS THÉORIQUES.....</b>	<b>5</b>
1.1 LA DIFFUSION RAMAN.....	5
1.1.1 <i>Théorie classique</i> .....	5
1.1.2 <i>Théorie quantique</i> .....	7
1.1.3 <i>Section efficace et Raman résonant</i> .....	9
1.2 LES NANOTUBES DE CARBONE .....	10
1.2.1 <i>Structure atomique</i> .....	10
1.2.2 <i>Structure électronique</i> .....	13
1.2.3 <i>Les phonons dans les NTC</i> .....	15
1.2.4 <i>Raman résonant dans les NTC</i> .....	17
1.3 RAMAN EXPÉRIMENTAL .....	21
1.4 OBJECTIFS.....	22
<b>CHAPITRE 2 LE SYSTÈME : PRINCIPES ET RÉSULTATS .....</b>	<b>25</b>
2.1 RÉSEAUX DE BRAGG EN VOLUME .....	25
2.1.1 <i>Diffraction de Bragg</i> .....	25
2.1.2 <i>Les verres photo-thermo-réfractifs</i> .....	26
2.2 PRÉSENTATION DE L'ARTICLE ET CONTRIBUTION.....	27
2.2.1 <i>L'article</i> .....	27
2.2.2 <i>Contributions</i> .....	28
2.3 LES FILTRES .....	30
2.3.1 <i>Spécifications</i> .....	30
2.3.2 <i>Le filtre laser</i> .....	31
2.3.3 <i>Le filtre coupe-bande</i> .....	32
2.4 L'ARTICLE .....	35
I. <i>INTRODUCTION</i> .....	37
II. <i>THE VBG FILTERS</i> .....	39
III. <i>RESULTS AND DISCUSSION</i> .....	45
IV. <i>CONCLUSION</i> .....	50
V. <i>ACKNOWLEDGEMENTS</i> .....	51
<b>CHAPITRE 3 PRÉCISIONS SUR LE SYSTÈME .....</b>	<b>53</b>
3.1 – ALIGNEMENT.....	53
3.1.1 - <i>Laser</i> .....	53
3.1.2 <i>Le filtre laser</i> .....	54
3.1.3 <i>Le microscope</i> .....	56
3.1.4 <i>Le filtre coupe-bande</i> .....	58

3.1.5 <i>Le spectromètre</i> .....	61
3.2 : OPTIMISATION DU SIGNAL.....	62
3.2.1 <i>La focalisation</i> .....	62
3.2.2 <i>L'atténuation du FCB</i> .....	62
3.2.3 <i>La fente d'entrée</i> .....	63
3.3 EXPÉRIENCE EN LONGUEUR D'ONDE ACCORDABLE .....	63
3.4 REMARQUES SUPPLÉMENTAIRES.....	64
3.5 MESURES POSSIBLES SUR LE SYSTÈME .....	65
<b>CONCLUSION</b> .....	<b>67</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....	<b>70</b>

# Listes des figures

FIGURE 1 - REPRÉSENTATION DES NIVEAUX VIBRATIONNELS. À GAUCHE, UN PROCESSUS STOKES, AU CENTRE, UN PROCESSUS ANTI-STOKES ET À DROITE, UN PROCESSUS STOKES RÉSONANT. ....	8
FIGURE 2 - FEUILLE DE GRAPHÈNE AVEC LES VECTEURS DE SA BASE $\vec{a}_1$ et $\vec{a}_2$ . LES EXTRÉMITÉS DU VECTEUR $\vec{C}_h$ SONT LES SITES SUR LESQUELS EST REPLIÉE LA FEUILLE POUR DONNER UN NTC (CHIRAL DANS CE CAS-CI). LA ZONE DÉLIMITÉE PAR LE VECTEUR CHIRAL ET LE VECTEUR DE TRANSLATION $\vec{T}$ EST LA CELLULE PRIMITIVE DU NTC. [13] .....	11
FIGURE 3 – (A) ZONE DE BRILLOUIN DU GRAPHÈNE (PARTIE OMBRAGÉE). (B) SEGMENTS (NUMÉROTÉS DE -13 À 14) DE LA ZONE DE BRILLOUIN D’UN NTC (4, 2). ADAPTÉ DE LA RÉFÉRENCE [14] .....	12
FIGURE 4 – (A) STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DU GRAPHÈNE ET (B) D’UN NTC, LIGNES NOIRES. CES LIGNES REPRÉSENTENT LES TRANCHES À CERTAINS VECTEURS D’ONDE $k$ RÉPONDANT À LA CONDITION DE PÉRIODICITÉ LE LONG DE LA CIRCONFÉRENCE DU NTC. ADAPTÉ À PARTIR DE LA RÉFÉRENCE [15] .....	13
FIGURE 5 – EN HAUT, SEGMENTS DE LA ZONE DE BRILLOUIN DE NTC (8, 0) SEMI-CONDUCTEUR (A) ET (5, 5) MÉTALLIQUE (C). EN BAS (B ET D), LA DENSITÉ D’ÉTATS CORRESPONDANTE AU MÊME NTC. ON Y VOIT LES SINGULARITÉS DE VAN HOVE AINSI QUE LES ÉNERGIES DE TRANSITION $E_{ii}^X$ . ADAPTÉ DE LA RÉFÉRENCE [16].....	14
FIGURE 6 – DIAGRAMME DE KATAURA REPRÉSENTANT LES TRANSITIONS $E_{ii}$ POUR DES NTC SEMI-CONDUCTEURS S (NOIR) ET MÉTALLIQUES M (ROUGE) EN FONCTION DE LEURS DIAMÈTRES. ADAPTÉ DE LA RÉFÉRENCE [17] .....	15
FIGURE 7 – DISPERSION (A) ET DENSITÉ D’ÉTATS (B) POUR LE GRAPHÈNE. MÊME CHOSE POUR UN NTC (10, 10) (C) ET (D). [14] .....	16
FIGURE 8 – MODES DE VIBRATION ACTIFS EN RAMAN POUR UN NTC. [19] .....	17
FIGURE 9 – PROFIL CALCULÉ DE L’INTENSITÉ RAMAN EN FONCTION DE L’ÉNERGIE D’EXCITATION POUR LE MODE RBM D’UN NTC (11, 3) AUX ALENTOURS DE LA TRANSITION $E_{22}$ . CALCULÉ À PARTIR DE L’ÉQUATION 14. [21] .....	18
FIGURE 10 – PROFIL DE RÉSONANCE SUR UN NTC ISOLÉ SUR UN SUBSTRAT DE SILICIUM. (A) SPECTRES STOKES ET ANTI-STOKES DE LA RÉGION RBM POUR DIFFÉRENTES ÉNERGIES D’EXCITATION (DE BAS EN HAUT, $E_{\text{LASER}} = 1.623, 1.631, 1.640, 1.649, 1.666, 1.685, 1.703$ ET $1,722$ eV). LES RECTANGLES DE LA FIGURE METTENT L’EMPHASE SUR LE MODE RBM À $\omega_{\text{RBM}} = 173,6 \text{ cm}^{-1}$ OBSERVÉ POUR CE NTC (B) PROFIL DE L’INTENSITÉ EN FONCTION DE L’ÉNERGIE D’EXCITATION POUR LE RBM OBSERVÉ À $\pm 173,6 \text{ cm}^{-1}$ . LES PICS RAMAN DU SUBSTRAT DE SILICIUM SONT INDIQUÉS DANS LA FIGURE. ADAPTÉ DE LA RÉFÉRENCE [22].....	19
FIGURE 11 – SPECTRES RAMAN SUR UN ÉCHANTILLON CONTENANT PLUSIEURS NTC. ON Y VOIT LA SIGNATURE DES SEMI-CONDUCTEURS LORSQUE L’ÉNERGIE D’EXCITATION EST À 0,94 eV PUIS, À MESURE QUE L’ON S’APPROCHE DE LA TRANSITION $E_{11}^M$ ( $\approx 1.92$ eV) DES NTC MÉTALLIQUES, ON VOIT APPARAÎTRE LA SIGNATURE PARTICULIÈRE DE CE TYPE DE NTC. [12].....	20
FIGURE 12 – PRINCIPE DE LA DIFFRACTION DE BRAGG SUR (A) DES PLANS ATOMIQUES ET (B) UN RÉSEAU DE BRAGG EN VOLUME. ....	25
FIGURE 13 – PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU FILTRE LASER. (A) UN RÉSEAU DE BRAGG EN VOLUME OPÉRANT EN RÉFLEXION. LA LONGUEUR D’ONDE EN RÉSONANCE EST DIRIGÉE VERS LA SORTIE. (B) LA TOURELLE DU FILTRE LASER CONTENANT LES TROIS RBV.....	31
FIGURE 14 – BOÎTIER DU FILTRE LASER AVEC SORTIE À 90° PAR RAPPORT À L’ENTRÉE.....	32
FIGURE 15 – PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU FILTRE COUPE-BANDE. (A) UN RÉSEAU DE BRAGG EN VOLUME OPÉRANT EN RÉFLEXION. LA LUMIÈRE NON RÉSONANTE EST DIRIGÉE VERS LA SORTIE. (B) LA TOURELLE DU FILTRE NOTCH CONTENANT LES TROIS RBV À 120° L’UN DE L’AUTRE. ....	32

FIGURE 16 – SCHÉMA DE LA CELLULE CONTENANT LES TROIS RBV DU FILTRE COUPE-BANDE. (A) VUE D'ENSEMBLE ET (B) VUE DE HAUT. [25].....	33
FIGURE 17 – SCHÉMA DE LA CELLULE DU FILTRE COUPE-BANDE AVEC LE CHEMIN OPTIQUE EMPRUNTÉ PAR LE FAISCEAU INCIDENT. ON Y VOIT LES 7 RÉFLEXIONS MENANT AUX QUATRE PASSAGES DANS LE RBV. [25] .....	34
FIGURE 18 – SCHÉMA DE L'ENTRÉE DU FAISCEAU INCIDENT DANS LE FILTRE LASER VU DE CÔTÉ. LE MIROIR DE RÉFLEXION VERS LA SORTIE NE DOIT PAS GÊNER L'ENTRÉE DU FAISCEAU.....	55
FIGURE 19 – SCHÉMA DU MICROSCOPE POUR LA FOCALISATION ET LE POSITIONNEMENT DU FAISCEAU SUR L'ÉCHANTILLON. ....	57
FIGURE 20 – ENDROIT IDÉAL OÙ DEVRAIT PASSER LE FAISCEAU DE SIGNAL POUR L'ENTRÉE DANS LE FILTRE COUPE-BANDE. (A) L'ENTRÉE DU BOÎTIER ET (B) SUR LE RBV EN POSITION PARALLÈLE À LA FACE D'ENTRÉE.....	59
FIGURE 21 – SCHÉMA DE L'ENTRÉE DU FAISCEAU DE SIGNAL DANS LE FILTRE COUPE-BANDE. LES FAISCEAUX (A) ET (B) REPRÉSENTENT LES SITUATIONS À ÉVITER LORS DE L'ALIGNEMENT. EN (A), LE FAISCEAU SORT DU RBV LORSQUE CE DERNIER EST TOURNÉ. EN (C), IL SE HEURTE AU RBV SUIVANT. ....	60
FIG.A 1 - TYPICAL TRANSMISSION SPECTRA OF THE LASER LINE FILTER (LLF, TOP) AND NOTCH FILTER (NF, BOTTOM). ..	44
FIG.A 2 - SCHEMATIC OF THE RAMAN SETUP. THE LASER BEAM (USB CONNECTIONS) APPEARS AS CONTINUOUS (DOTTED) LINES. M AND BS STAND FOR MIRRORS AND BEAMSPLITTER RESPECTIVELY. FOR CLARITY, ADDITIONAL OPTICS USED FOR ALIGNMENT ARE OMITTED. ....	45
FIG.A 3- STOKES AND ANTI-STOKES RAMAN SPECTRUM OF AN ELEMENTAL SULFUR POWDER MEASURED WITH AN EXCITATION WAVELENGTH OF 895.8 NM (1.384 eV). THE INCOMING POWER ON THE SAMPLE IS 1 MW. THE ENTRANCE SLIT WAS 0.2 MM. THE TIME OF EXPOSURE WAS 5 MIN. THE MEASUREMENT STARTS AT $-19.8 \text{ cm}^{-1}$ AND $17.8 \text{ cm}^{-1}$ FOR THE ANTI-STOKES AND STOKES RESPECTIVELY. THE PEAK AT $27 \text{ cm}^{-1}$ IS CLEARLY RESOLVED.....	47
FIG.A 4 - STOKES AND ANTI-STOKES RAMAN SPECTRA IN THE RBM REGION FOR A BULK SWNT POWDER MEASURED WITH 22 LASER EXCITATION WAVELENGTHS BETWEEN 800 NM (BOTTOM) AND 993 NM (TOP). THE CORRESPONDING WAVELENGTHS IN NM (ENERGIES IN eV) ARE SPECIFIED. EACH SPECTRUM WAS RECORDED WITH 5 MIN EXPOSURE. THE POWER IMPINGING ON THE SAMPLE WAS KEPT BELOW $500 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$ TO AVOID LASER HEATING. SPECTRA ARE NORMALIZED ACCORDING TO THEIR MAXIMUM INTENSITY AND OFFSET FOR CLARITY. ....	49

*À Anaïs, Dominique et Samuel, sans qui je n'y arriverais pas.*

# Remerciements

Qui remercier d'autre en premier lieu que Richard Martel, mon directeur de recherche à qui je dois la chance d'avoir poursuivi des études supérieures. Il fut non seulement un directeur formidable de par sa grande disponibilité et de par son talent pour la recherche, mais aussi un ami ce qui, selon moi, est la plus grande qualité que devrait posséder une personne du titre de directeur de recherche.

Des mercis tout particuliers à Marc Verhaegen et Matthieu Paillet pour leur implication dans l'accomplissement du système présenté dans ce mémoire. Je crois que je ne pourrai jamais les remercier assez de tout ce dévouement mais surtout, encore une fois, de leur amitié qui a fait de ces efforts un peu plus aisés.

Cette section serait fort incomplète sans des remerciements à mes collègues de travail. Janie Cabana, pour ton sourire immortel, Maxime Trudel pour ton amitié qui me manque énormément et Benoit Cardin St-Antoine pour ton entêtement qui nous faisait bien rire. Merci aussi à Delphine Bouilly, François Lapointe, Khalid Laaziri, Pierre Lévesque, Élise Adam et Carla Aguirre pour toutes ces merveilleuses discussions qui ont fait de l'atmosphère de travail l'une des plus conviviales.

Finalement, merci à Dominique pour ton amour et ces deux merveilleux enfants que sont Anaïs et Samuel.

# Introduction

La diffusion Raman (DR) est largement utilisée dans l'étude et la caractérisation des matériaux. Elle permet d'identifier et de mesurer l'aspect vibrationnelle des matériaux, qu'ils soient cristallins ou moléculaires. La DR est très utile car elle permet aussi de déterminer la composition, la cristallinité ainsi que plusieurs caractéristiques du matériau à l'étude telles la température, le dopage, le stress, etc [1] [2]. Plus précisément, la DR est une interaction inélastique dans laquelle un photon de lumière incidente interagit avec une vibration du matériau : un phonon. Deux cas sont donc distinguables ; absorption ou émission de phonon dans le matériau. On parle de processus Stokes lorsqu'un phonon est créé dans le matériau. Il y a alors décalage vers le rouge de la lumière diffusée (plus haute longueur d'onde, plus basse fréquence, plus basse énergie). S'il y a absorption de phonon, on parle alors d'un processus anti-Stokes. La lumière diffusée subit ainsi un décalage vers le bleu (plus basse longueur d'onde, plus haute fréquence, plus haute énergie). Dans les deux cas, si un seul phonon est impliqué, l'énergie de ce dernier est la différence entre les énergies des photons incident et diffusé. L'énergie typique des phonons dans les matériaux est de l'ordre de 10-100 meV. Les raies Raman se retrouvent donc très près, en énergie, de la raie élastique du laser. De plus, la DR étant peu efficace en comparaison avec la diffusion Rayleigh, les raies Raman sont typiquement plus de 1000 fois moins intenses que la raie élastique [3]. Pour pallier à ceci, le faisceau du signal recueilli doit être filtré afin d'y atténuer la raie élastique. De plus, le faisceau laser incident doit être monochromatique afin d'éviter tout élargissement des raies observées et pour en faciliter la suppression. Ces deux prérequis représentent les principaux défis d'un montage permettant l'étude en DR des matériaux. Un tel montage de DR comprendra alors les éléments cruciaux suivant : laser d'excitation, filtre laser (FL) à

bande passante étroite, système de focalisation, filtre coupe-bande (FCB) et système de détection.

Plusieurs matériaux, en particulier les nanotubes de carbone (NTC), voient l'intensité de leurs signaux Raman s'exalter lorsque l'énergie de la lumière incidente est directement sur une transition électronique permise [4]. Ce phénomène est nommé diffusion Raman résonante (DRR). Ainsi, en ajustant correctement la longueur d'onde du laser incident, les signaux peuvent être augmentés d'un facteur allant jusqu'à  $10^6$  [3]. En ce qui concerne les NTC, ils sont pratiquement inobservables en DR lorsque la condition de résonance n'est pas respectée. Les échantillons de NTC utilisés dans l'étude de ce matériau comportent un grand nombre de chiralités différentes. Lors de la fabrication de dispositifs à NTC isolés (transistors, NTC suspendu, etc.), il est impossible de prévoir quelle chiralité y est présente. À ce niveau et pour un NTC isolé, la DRR permet, entre autres, de déterminer avec précision les énergies de transition du NTC [5]. En combinant cette information avec son diamètre, il est possible d'obtenir la chiralité du NTC résonant. Le recours à la DRR permet donc l'identification du NTC à l'étude dans le dispositif. Pour des échantillons contenant un grand nombre de NTC, cette technique permet d'étudier le comportement optique des NTC en sélectionnant, à l'aide de la résonance, le type (métallique/semi-conducteur, chiralité, diamètre, etc.) de NTC voulus. Cette technique est cependant fort complexe car elle nécessite une source laser accordable et en particulier, l'ajustement des filtres à mesure que la longueur d'onde est variée.

Pour filtrer la raie des lasers, il est d'un commun usage d'utiliser des filtres interférentiels. Ces derniers offrent une très grande efficacité d'atténuation tout en gardant une forte transmission de la raie laser. Cependant, ils ne fonctionnent qu'à une seule et unique longueur d'onde. L'utilisation d'un monochromateur à réseau de diffraction permet aussi une bonne purification mais ils sont limités en transmission, surtout lorsqu'une fine largeur de bande est voulue comme en DR.

Pour supprimer correctement la raie élastique d'un faisceau de signal, les montages de DR à longueur d'onde fixe utilisent des filtres holographiques de type coupe-bande (ou notch). Ces derniers offrent une densité optique pouvant être supérieure à 8 et sont donc très efficaces à ce niveau. Tout comme les filtres interférentiels, ils sont limités à l'utilisation à longueur d'onde fixe. Bien qu'ils puissent s'accorder sur  $\approx 10$  nm en variant l'angle d'incidence du faisceau, ces filtres n'offrent pas l'accordabilité recherchée pour couvrir une large plage de longueurs d'onde. L'appareil le plus utilisé en DRR est le spectromètre à triple réseaux. Ces systèmes sont très performants permettant des mesures à très basses fréquences (quelques  $\text{cm}^{-1}$ ). Cependant, leurs coûts sont élevés et ils n'affectent en rien la pureté de la raie laser incidente sur l'échantillon.

Ce projet visait donc la conceptualisation, l'élaboration, la caractérisation ainsi que l'optimisation d'un système de spectroscopie Raman résonante ajustable en longueur d'onde dans le but d'étudier les NTC. Un tel système est un atout primordial en recherche sur cette nanostructure. Tel que mentionné plus haut, la DR permet l'identification et la sélection du type de NTC et plusieurs études seront facilitées par la présence d'un tel système. Par exemple, il permettra des études sur les réactions chimiques de la paroi de NTC, sur le dopage et l'injection électronique à l'intérieur de transistor à base de NTC, sur la qualité de la purification des NTC ou encore sur la caractérisation de croissance de NTC, etc. La source laser mise à la disposition est un laser titane : saphir dont la longueur d'onde peut varier de 700 à 1100 nm. Pour les deux filtres requis, un filtre laser et un filtre coupe-bande, des réseaux de Bragg en volume (RBV) ont été utilisés [6]. Ces réseaux sont faits de verres photo-thermo-réfractifs [7] et présentent une série de modulation périodique d'indice de réfraction judicieusement choisie de telle sorte à avoir une résonance de Bragg bien définie [8]. En modifiant l'angle que font ces réseaux avec un faisceau incident, la résonance varie et l'on obtient un système de filtration aisément accordable sur une certaine plage de longueurs d'onde. Les filtres sont ainsi composés de trois réseaux se complétant et couvrant la gamme 800-1100 nm.

Ces filtres ont aussi l'avantage de posséder une bande passante très étroite [8] permettant des mesures à des fréquences aussi basses que  $20 \text{ cm}^{-1}$ .

Ce mémoire est divisé en trois segments. Premièrement, les aspects théoriques entourant la DR seront présentés ainsi qu'un survol des caractéristiques des NTC. Pour démontrer l'utilité de cette technique, une description de la DRR dans les NTC sera présentée. Par la suite, les deux filtres seront présentés par une brève description de la théorie derrière leur fonctionnement et par l'incorporation des RBV dans ces systèmes de filtration. Ensuite, la performance à basse fréquence du système sera démontrée par des mesures sur un échantillon de poudre de soufre. Finalement, la viabilité du système à opérer en mode de spectroscopie Raman résonante sera démontrée par 22 spectres à différentes longueurs d'onde effectués sur un échantillon de NTC en poudre. Ces résultats sont présentés sous forme d'un article paru dans la revue «*Review of scientific instruments*». Des précisions sur l'alignement et l'optimisation du signal lors de l'utilisation du système sont décrites. Finalement, des possibilités supplémentaires de mesures sur le système mis en place seront présentées.

# Chapitre 1

## Aspects théoriques

### 1.1 La diffusion Raman

#### 1.1.1 Théorie classique

Classiquement, la diffusion Raman peut être expliquée par la rencontre de l'onde électromagnétique (OEM) incidente avec une molécule du matériau [9]. Le champ électrique de l'OEM induit une perturbation dans le nuage électronique de la molécule. Une séparation de charges a donc lieu résultant en un dipôle induit. Ce dipôle est représenté par :

$$\vec{p} = [\alpha]\vec{E} \quad , \quad (1)$$

où  $\vec{p}$  est le moment dipolaire induit,  $\vec{E}$  est le champ électrique et  $[\alpha]$  le tenseur de polarisabilité de la molécule représenté par la matrice suivante :

$$\begin{bmatrix} \alpha_{ii} & \alpha_{ij} & \alpha_{ik} \\ \alpha_{ji} & \alpha_{jj} & \alpha_{jk} \\ \alpha_{ki} & \alpha_{kj} & \alpha_{kk} \end{bmatrix} .$$

Ainsi, le moment dipolaire dans la direction  $i$  est donné par :

$$p_i = \sum_j \alpha_{ij} E_j \quad . \quad (2)$$

Dans le repère principal de la molécule, la matrice de polarisabilité devient diagonale et le moment dipolaire dans la direction  $i$  s'écrit :

$$p_i = \alpha_i E_i \quad , \quad (3)$$

où  $\alpha_i$  et  $E_i$  sont respectivement la polarisabilité de la molécule et la composante du champ électrique selon l'axe  $i$ . Puisque le champ électrique d'une OEM oscille de manière sinusoïdale, sa grandeur peut être exprimée de la façon suivante :

$$E(t) = E_o \cos(\omega_0 t) \quad \text{avec} \quad \omega_0 = 2\pi\nu_0 \quad , \quad (4)$$

où  $\nu_0$  est la fréquence de l'OEM et  $E_0$  la grandeur maximale du champ électrique. Ainsi, en combinant les équations (3) et (4), on obtient la dépendance temporelle du dipôle induit :

$$p(t) = \alpha E_0 \cos(\omega_0 t) \quad (5)$$

Le dipôle induit oscille et sera donc lui-même une source de radiation. C'est ce qui expliquera la diffusion de l'OEM incidente. Pour continuer l'analyse, il est nécessaire de supposer la molécule dans un de ses modes de vibration. Si tel est le cas, à un temps donné, elle subit un certain déplacement  $dQ$  par rapport à sa position d'équilibre. En considérant des oscillations de type sinusoïdal, on peut ainsi exprimer le déplacement comme :

$$dQ(t) = Q_0 \cos(\omega_{vib.} t) \quad \text{avec} \quad \omega_{vib.} = 2\pi\nu_{vib.} \quad (6)$$

où  $Q_0$  est le déplacement maximal par rapport à la position d'équilibre et  $\nu_{vib.}$  la fréquence de vibration de ce mode. La polarisabilité d'un matériau représente la réponse de ce dernier face à un champ électrique externe. Elle est donc fonction de la forme et du volume du nuage électronique. Lorsque la molécule oscille, le nuage électronique en est déformé. La polarisabilité varie donc selon cette déformation. Puisque le déplacement maximal  $Q_0$  est habituellement faible devant la longueur du lien entre les atomes de la molécule ( $\approx 0,05 \text{ \AA}$  d'amplitude vs  $0,75 \text{ \AA}$  de longueur de lien pour  $H_2$  [10]), il est possible d'approximer la polarisabilité en une série de Taylor autour de la position d'équilibre (notée 0).

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \Big|_0 dQ + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \alpha}{\partial Q^2} \right) \Big|_0 dQ^2 + \dots \quad (7)$$

où  $\alpha_0$  est la valeur de la polarisabilité à l'équilibre. Ainsi, en négligeant les termes non linéaires et en combinant les éq. (5), (6) et (7), on obtient l'expression suivante pour le moment dipolaire induit par le passage de l'OEM incidente :

$$p(t) = \alpha_0 E_o \cos(\varpi_0 t) + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \Big|_0 Q_o E_o \cos(\varpi_0 t) \cos(\varpi_{vib.} t) \quad (8)$$

L'identité trigonométrique  $\cos A \cdot \cos B = \frac{1}{2} [\cos(a + b) + \cos(a - b)]$  nous permet de réécrire le tout comme :

$$p(t) = \alpha_0 E_o \cos(\varpi_0 t) + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \Big|_0 Q_o E_o \cos[(\varpi_0 + \varpi_{vib.})t] + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right) \Big|_0 Q_o E_o \cos[(\varpi_0 - \varpi_{vib.})t] \quad (9)$$

Ainsi, le dipôle induit oscille selon trois fréquences distinctes  $\omega_0$ ,  $(\omega_0 + \omega_{vib.})$  et  $(\omega_0 - \omega_{vib.})$ . La molécule diffuse donc la radiation incidente à ces trois fréquences. Les trois termes de l'éq. (9) représentent dans l'ordre la diffusion élastique (même fréquence), un processus anti-Stokes (fréquence plus élevée) et un processus Stokes (fréquence plus basse). Un autre résultat important de l'éq. (9) est que pour qu'il y ait radiation inélastique (Raman), le terme  $\partial\alpha/\partial Q$  doit être non-nul. Physiquement, cela revient à dire qu'un déplacement par rapport à la position d'équilibre entraîne un changement de polarisabilité dans la molécule. Ainsi, les modes qui seront actifs en diffusion Raman seront ceux pour lesquels la molécule subit une variation macroscopique de polarisabilité lorsque déplacée par cette vibration. Ceci représente les règles de sélection pour les modes actifs en diffusion Raman. Une étude de la symétrie des molécules et/ou des cristaux permet de prédire quels modes seront actifs. L'approche classique rend donc compte de la diffusion inélastique de la lumière par une molécule. Cependant, elle échoue au niveau du calcul des intensités des raies Raman.

### 1.1.2 Théorie quantique

Dans une approche quantique, la vibration de la molécule peut être représentée par un puits de potentiel harmonique. Ainsi, les énergies de vibration seront quantifiées et données par les solutions de l'équation de Schrödinger :

$$E_n = (n + 1/2)\hbar\varpi_{vib.} \quad (10)$$

Il est ainsi possible de représenter les énergies d'un mode de vibration par des niveaux discrets tels que montrés à la figure 1. Ceci peut aussi être interprété en termes corpusculaires comme étant les énergies permises pour un phonon correspondant à ce mode de vibration. Puisque deux niveaux successifs ont une différence d'un nombre quantique ( $n$  et  $n + 1$ ), ils sont espacés en énergie de  $\Delta E = \hbar\omega_{\text{vib}}$ , représentant un quantum de vibration.

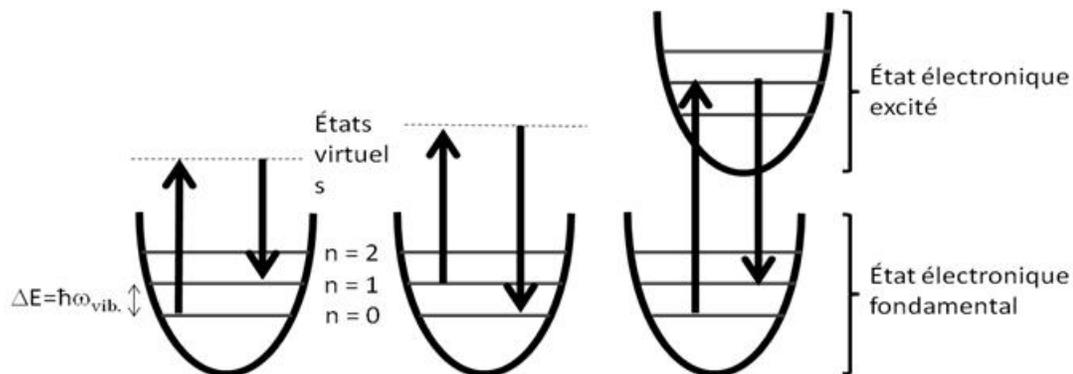


Figure 1 - Représentation des niveaux vibrationnels. À gauche, un processus Stokes, au centre, un processus anti-Stokes et à droite, un processus Stokes résonant.

Dans ce contexte, lors d'un processus Stokes, le passage de l'OEM incidente fait entrer la molécule en vibration (dipôle induit oscillant). Ceci place donc la molécule dans un état virtuel qui relaxera lui-même vers un des états vibrationnels excités ( $n = 1$  par exemple). Il en résulte que l'OEM incidente a donné une partie de son énergie à la molécule (un quantum de vibration dans l'exemple présentée sur la figure 1). La radiation diffusée a donc ce quantum en moins par rapport à l'OEM incidente. Dans un processus anti-Stokes, la molécule doit absolument se trouver dans un état excité de vibration avant le passage de l'OEM incidente. Encore une fois, la molécule passera par un niveau virtuel pour ensuite relaxer, cette fois-ci, vers le niveau fondamental de vibration. Dans ce processus, c'est la molécule qui perd le quantum d'énergie de vibration et la radiation diffusée a ce quantum en plus par rapport à l'OEM incidente. Pour qu'un processus anti-Stokes se produise, la molécule doit être dans un état vibrationnel excité (un phonon doit être

présent). Les phonons étant des bosons, la distribution de Boltzmann représente la proportion de phonons dans chacun des états vibrationnels pour une température donnée. Pour un seul phonon, on peut voir cette distribution comme une probabilité de le trouver dans l'un ou l'autre des états vibrationnels. Ainsi, le mode fondamental étant largement favorisé aux basses températures (température typique d'une expérience de diffusion Raman), il sera fortement plus probable que le processus Stokes se produise. Les raies de ce côté du spectre seront donc plus intenses.

### 1.1.3 Section efficace et Raman résonant

Dans un processus probabiliste comme la diffusion Raman, il est très utile d'introduire le concept de section efficace  $\sigma$ . Elle représente la probabilité d'un phénomène à survenir. Ainsi, si l'intensité incidente sur un matériau est  $I_0$ , alors l'intensité diffusée  $I_s$ , selon, par exemple, un processus Stokes sera donnée par :

$$I_s = \sigma_s I_0 \quad (11)$$

où  $\sigma_s$  est la section efficace du processus Stokes correspondant. Il est possible de montrer que

$$\sigma = C \omega^4 \left| \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right|_0^2 \quad (12)$$

où  $C$  est une constante déterminée expérimentalement [3]. La diffusion Raman a une section efficace typique de  $10^{-29} \text{ cm}^2$  en comparaison à  $10^{-26} \text{ cm}^2$  pour la diffusion élastique (ou Rayleigh) [3]. Cette différence marquée aura un impact sur une expérience de diffusion Raman tel que discuté plus loin.

Il est possible que l'énergie de l'OEM incidente soit très près d'une transition électronique permise dans le matériau (voir même égale). Lorsque ceci se produit, le niveau virtuel devient superflu car l'excitation peut passer directement par un niveau électronique (fig.1 droite). Ceci rendra donc le processus plus probable et augmente ainsi sa section efficace [11]. Lorsqu'une telle condition

est remplie, on parle de diffusion Raman résonante. Dans ce type d'expérience, l'énergie des photons incidents est ajustée de manière à concorder avec une transition du matériau à l'étude. Typiquement, un gain allant de  $10^2$  à  $10^6$  peut être obtenu sur la section efficace [3]. La lumière diffusée est donc plus intense et par le fait même plus aisée à détecter. Dans plusieurs cas, il sera impossible de détecter la diffusion Raman si la condition de résonance n'est pas respectée. Le cas des nanotubes de carbone (NTC) est intéressant. Un échantillon contenant plusieurs NTC est composé de plusieurs molécules dont les conditions de résonance sont différentes (voir section NTC). Dans ce cas, il devient intéressant d'utiliser la spectroscopie Raman de résonance afin de déterminer plusieurs caractéristiques de ce matériau [12]. Elle permet d'ailleurs la sélection des NTC dont le signal doit être observé par l'ajustement de la condition de résonance (l'énergie d'excitation).

## **1.2 Les nanotubes de carbone**

### **1.2.1 Structure atomique**

Une feuille de graphène est constituée d'un arrangement hexagonal d'atome de carbone (fig. 2). C'est en enroulant cette feuille que l'on obtient un NTC, une structure à une dimension. Bien qu'un NTC puisse avoir plusieurs parois, nous nous restreindrons à une seule feuille et donc aux monoparois. Pour obtenir un NTC, la feuille de graphène doit être enroulée de manière à ce que deux «sites» se superposent tels qu'illustrés à la figure 2 (sites O et A).

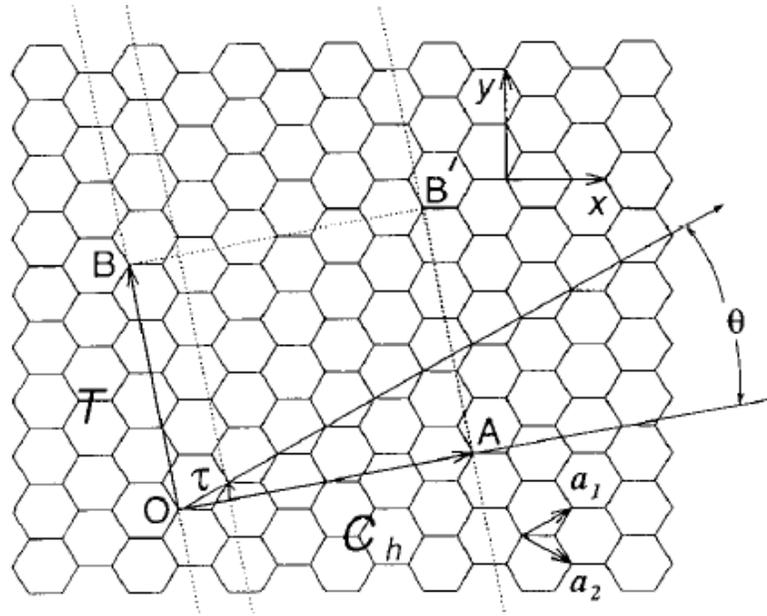


Figure 2 - Feuille de graphène avec les vecteurs de sa base  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$ . Les extrémités du vecteur  $\vec{C}_h$  sont les sites sur lesquels est repliée la feuille pour donner un NTC (chiral dans ce cas-ci). La zone délimitée par le vecteur chiral et le vecteur de translation  $\vec{T}$  est la cellule primitive du NTC. [13]

La direction de l'enroulement peut être définie par le vecteur chiral  $\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$  dont la grandeur donne la circonférence du NTC. Les indices  $n$  et  $m$  sont alors les coordonnées du vecteur chiral dans la base du réseau. L'angle entre les vecteurs  $\vec{a}_1$  et  $\vec{C}_h$  est appelé l'angle chiral  $\theta$ . On distinguera trois types de NTC soit : les armchairs ( $n = m$ ) où  $\theta = 30^\circ$ , les zigzags ( $m = 0$ ) où  $\theta = 0^\circ$  ainsi que les chiraux ( $n \neq m \neq 0$ ) où  $0^\circ < \theta < 30^\circ$ . Un autre vecteur,  $\vec{T}$ , appelé vecteur de translation, peut être introduit pour définir la périodicité du NTC le long de son axe. En effet, un NTC est composé d'une série de cylindres (segment) identiques placés bout à bout. Chacun de ces segments contient  $2N$  atomes ou  $N$  paires de carbone. Il représente donc la cellule primitive d'un NTC. L'enroulement d'un NTC apporte une condition frontière périodique le long de la circonférence. Elle stipule que la projection du vecteur d'onde  $\vec{k}$  sur le vecteur chiral  $\vec{C}_h$  doit être un multiple entier

de  $2\pi$ . Ainsi, seules les valeurs de  $\vec{k}$  répondant à cette condition seront accessibles au NTC. On peut définir cette condition de périodicité comme :

$$\vec{k} \cdot \vec{C}_h = 2\pi \cdot j \quad \text{où } j = 0, 1, 2, \dots \quad (13)$$

Les vecteurs permis dans le NTC seront donc discrets dans la direction du vecteur chiral  $\vec{C}_h$  mais continus dans la direction du vecteur de translation  $\vec{T}$ . Ceci nous permet d'obtenir la zone de Brillouin (ZB) d'un NTC à partir de celle du graphène. Cette dernière est hexagonale et la figure 3 représente les points  $\Gamma$ , au centre, K au coin et M au centre d'un côté de la ZB. Ils représentent les points de haute symétrie de la structure du graphène. La condition de périodicité le long de la circonférence du NTC fait en sorte que sa ZB est représentée par des segments linéaires de longueur  $\vec{K}_2$  (réciproque de  $\vec{T}$ ) et espacés de  $\vec{K}_1$  (réciproque de  $\vec{C}_h$ ). Le nombre de segments (N) présents dépend du nombre de paires de carbone (N) présentes dans la cellule primitive du NTC. Leur orientation en rapport à la ZB du graphène dépend de l'angle chiral  $\theta$ . Différents NTC (différentes chiralités, différents indices) auront des ZB différentes et surtout, orientées de manière différente en rapport avec la ZB du graphène.

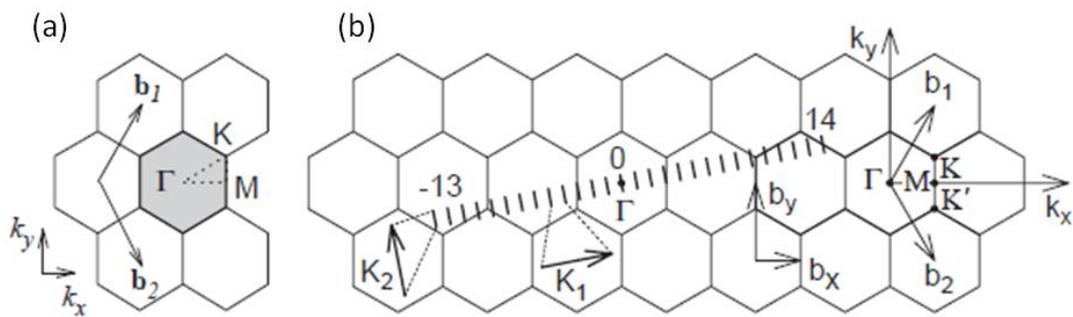


Figure 3 – (a) Zone de Brillouin du graphène (partie ombragée). (b) Segments (numérotés de -13 à 14) de la zone de Brillouin d'un NTC (4, 2). Adapté de la référence [14]

### 1.2.2 Structure électronique

La structure électronique des NTC découle de celle du graphène. Cette dernière est représentée à la figure 4 et l'on remarque qu'il y a croisement de bande à chacun des points K de la ZB. Cependant, à ce niveau, la densité d'états y est nulle. Il en résulte que le graphène est un semi-conducteur dont la bande interdite est nul.

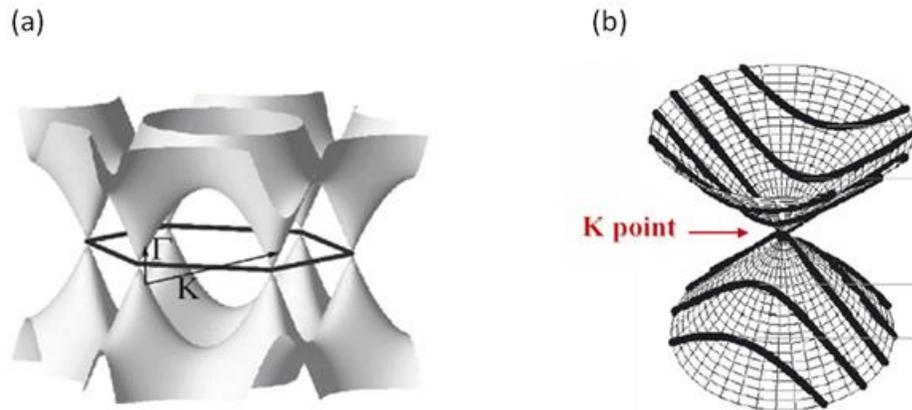


Figure 4 – (a) Structure électronique du graphène et (b) d'un NTC, lignes noires. Ces lignes représentent les tranches à certains vecteurs d'onde  $k$  répondant à la condition de périodicité le long de la circonférence du NTC. Adapté à partir de la référence [15]

En première approximation, la structure de bande d'un NTC peut être obtenue en effectuant des tranches (lignes) dans celle du graphène (voir lignes noir foncé sur la figure 4 b), chacune correspondante à un des  $N$  segments de la ZB du NTC. Lorsque le point K du graphène est permis dans un NTC (figure 5 c), ses bandes se croisent au niveau de Fermi et la densité d'états y est non-nulle (figure 5 d). Le NTC est alors métallique. Au contraire, si aucune tranche ne passe par le point K (figure 5 a), il n'y a pas de croisement. Le NTC présente alors une bande interdite (figure 5 b) et est semi-conducteur. Il est possible de montrer que si  $(2n + m)/3$  est un entier, le nanotube sera métallique [15]. La densité d'états d'un NTC présente une série de pic où la densité d'états y est très forte. On les appelle singularités de Van Hove et sont typiques des structures à une dimension.

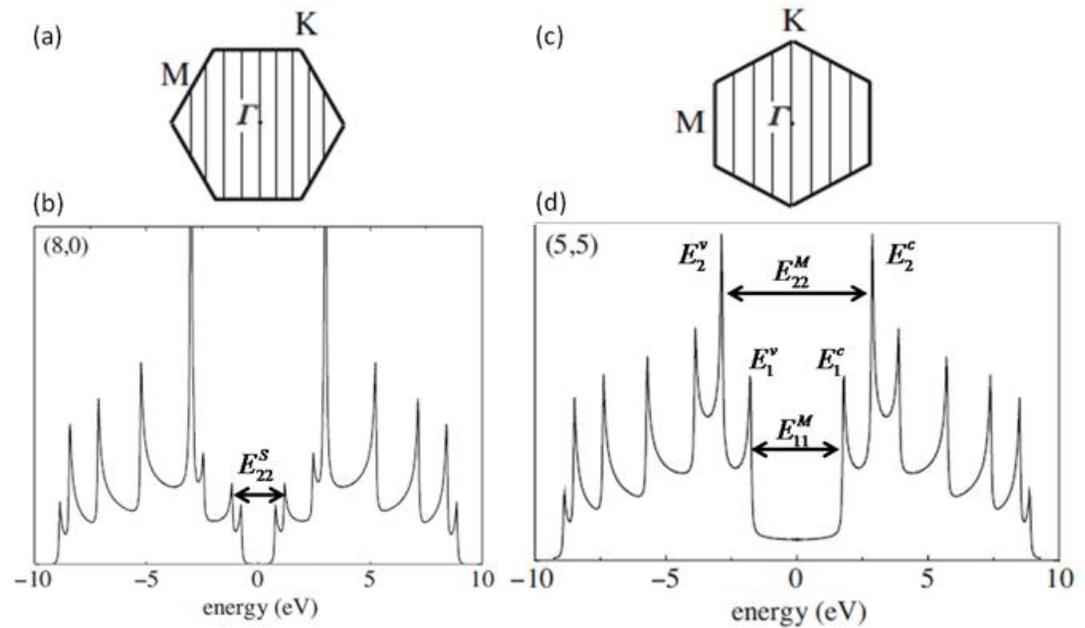


Figure 5 – En haut, segments de la zone de Brillouin de NTC (8, 0) semi-conducteur (a) et (5, 5) métallique (c). En bas (b et d), la densité d'états correspondante au même NTC. On y voit les singularités de Van Hove ainsi que les énergies de transition  $E_{ii}^X$ . Adapté de la référence [16]

Il est commun d'appeler  $E_i^v$ , l'énergie de chacune des singularités sous le niveau de Fermi (dans les bandes de valence), l'indice  $i$  représentant l'ordre de la singularité à partir de ce niveau (voir figure 5 d). De même,  $E_i^c$  représente l'énergie des singularités au-dessus du niveau de Fermi (dans les bandes de conduction). Étant donné la grande variété de NTC, il est commode de regrouper toutes les transitions dans ce qu'on nomme un diagramme de Kataura. On y voit alors les transitions  $E_{ii}$  en fonction du diamètre du nanotube.

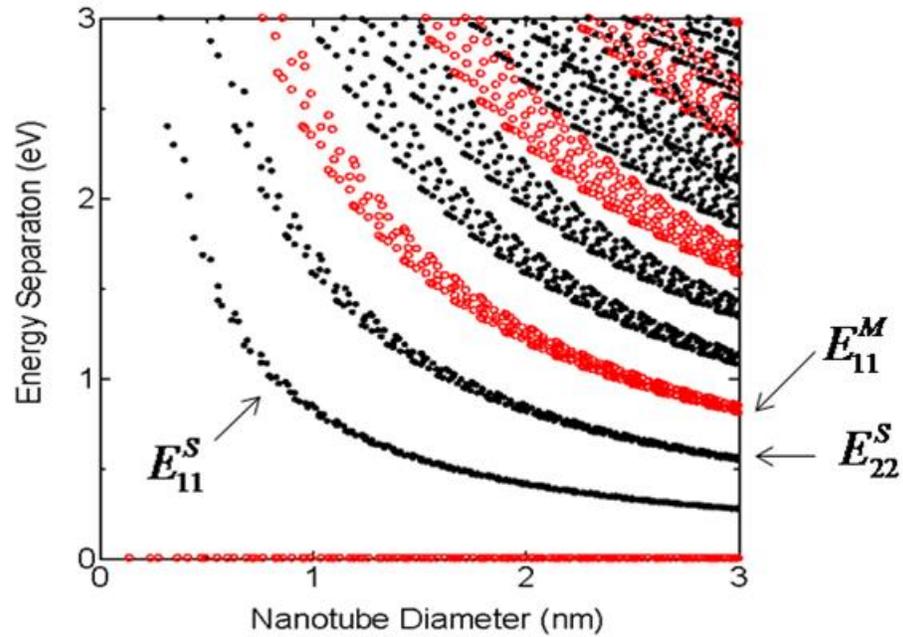


Figure 6 – Diagramme de Kataura représentant les transitions  $E_{ij}$  pour des NTC semi-conducteurs S (noir) et métalliques M (rouge) en fonction de leurs diamètres. Adapté de la référence [17]

### 1.2.3 Les phonons dans les NTC

De façon similaire à la structure électronique, les modes des phonons dans un NTC peuvent être obtenus à partir de ceux du graphène. Sa cellule primitive contient deux atomes. Pour ce matériau, 6 modes de vibration sont présents, soit deux pour chacune des dimensions. Pour un NTC,  $2N$  atomes sont présents dans la cellule primitive, ce qui donne un total de  $6N$  modes de vibration. La condition de périodicité du vecteur d'onde selon la circonférence du NTC rend discrète les valeurs de  $\vec{k}$  possibles pour les phonons. Puisque cette condition diffère d'un NTC à l'autre (elle dépend du vecteur chiral, propre à chacun) la dispersion des phonons sera différente pour chaque NTC.

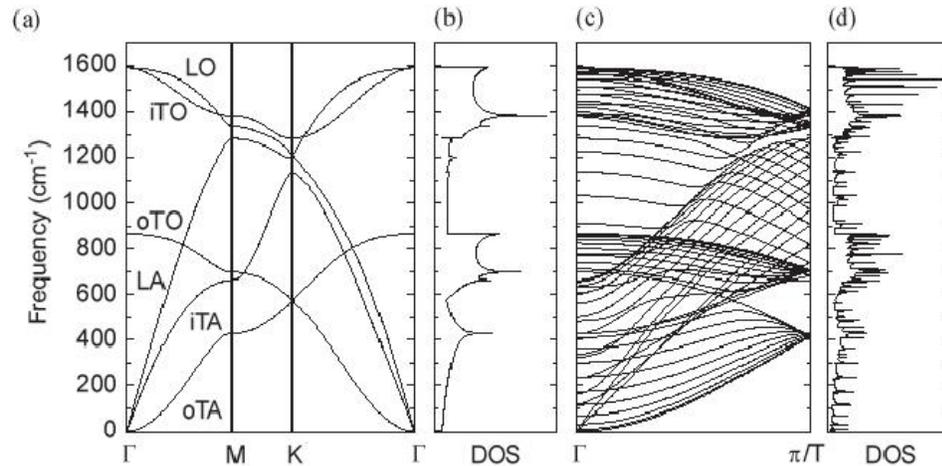


Figure 7 – Dispersion (a) et densité d'états (b) pour le graphène. Même chose pour un NTC (10, 10) (c) et (d). [14]

Il est possible de regrouper les modes de vibrations d'un NTC selon leur symétrie. Les modes de symétrie  $A$  sont ceux étant symétriques autour de l'axe du tube. Ceux de symétrie  $E_x$  présentent une dépendance en  $\sin(x\theta)$  ou  $\cos(x\theta)$  autour de ce même axe. Ce classement est d'autant plus pratique lorsque l'on s'attarde aux règles de sélection de la diffusion Raman. En effet, seuls les modes de symétrie  $A$ ,  $E_1$  et  $E_2$  sont actifs en diffusion Raman (voir section 1.2.4). De ceux-ci, le mode de respiration radiale (RBM pour radial breathing mode) est le plus important de tous pour ce qui concerne ce travail. Il représente le mode  $A_{1g}$  purement symétrique dans lequel tous les atomes du NTC vibrent radialement et en phase. Son importance réside dans le fait que sa fréquence a une forte dépendance avec le diamètre du NTC observé. En fait, la fréquence de ce mode est inversement proportionnelle au diamètre du NTC [18]. Cette fréquence peut être exprimée comme  $\omega_{\text{RBM}} = C_1/d + C_2$  où  $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes qui dépendent de l'environnement du NTC (substrat, solvant, etc.). Par exemple, des travaux sur des NTC individuels déposés sur un substrat de silicium ont mené à  $C_1 = 248 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$  et  $C_2 = 0 \text{ cm}^{-1}$  [18].

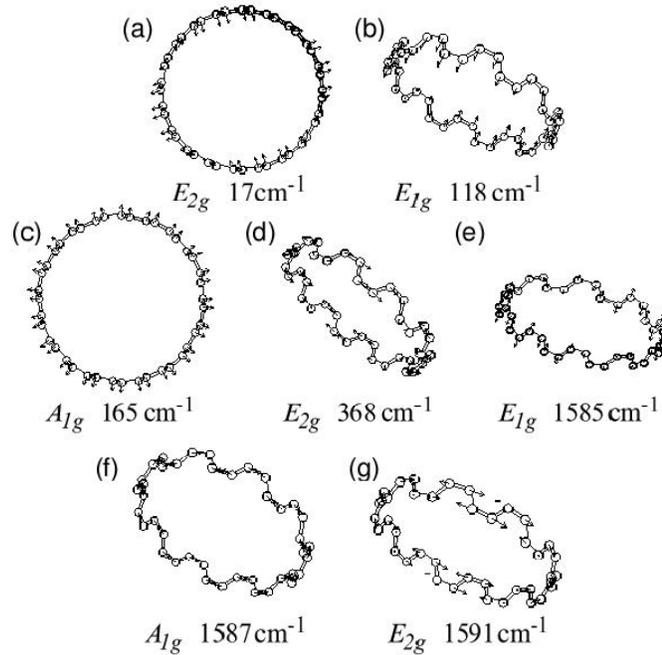


Figure 8 – Modes de vibration actifs en Raman pour un NTC. [19]

Il est à noter que même si un mode est actif, il peut avoir une faible section efficace et être pratiquement inobservable.

#### 1.2.4 Raman résonant dans les NTC

Tel que mentionné plus haut, les NTC sont un bon exemple d'échantillon où la spectroscopie Raman résonante est utile. En restant très général, lorsqu'un photon d'énergie  $E_L$  et de polarisation  $\varepsilon_L$  interagit avec un phonon de fréquence  $\omega_b$  et de polarisation  $\varepsilon$  pour produire un photon d'énergie  $E_S = E_L - \hbar\omega_b$  et de polarisation  $\varepsilon_S$ , on peut montrer que l'intensité de la raie Raman correspondante répond à [20]:

$$I(E_L, \omega_0) \propto \left| \frac{1}{L} \sum_{cv} \frac{p_{cv}^S D_{cv} p_{cv}^{L*}}{(E_L - E_{cv} - i\gamma_{cv})(E_S - E_{cv} - i\gamma_{cv})} \right|^2, \quad (14)$$

où  $E_{cv}$  est l'énergie entre deux niveaux de la bande de valence  $v$  et de conduction  $c$ ,  $L$  la longueur du NTC et  $\gamma_{cv}$  la largeur de l'état excité.  $p_{cv}^{S,L}$  représente l'opérateur

dipolaire électrique pour l'interaction électron-photon et  $D_{cv}$  représente l'opérateur d'interaction (de diffusion) électron-phonon [20]. Ces opérateurs précisent les règles de sélection décrites à la section 1.1.1. Les opérateurs  $p_{cv}$  ne permettent que les transitions optiques symétriques (i.e.  $E_{ij}$ ) lorsque la lumière est polarisée le long de l'axe du NTC alors que seules les transitions d'indices voisins ( $E_{i,i\pm 1}$ ) sont permises en polarisation transverse (perpendiculaire à l'axe). L'opérateur  $D_{cv}$ , quant à lui, ne permet que des transitions de symétrie  $A$ ,  $E_1$  et  $E_2$ .

L'Éq. (14) montre toute l'importance de la spectroscopie Raman résonante. On remarque que si l'énergie d'excitation  $E_L$  est voisine de celle d'une transition permise  $E_{cv}$ , le dénominateur est minimal et l'intensité s'exalte. On parle alors de résonance sur la lumière incidente. Le dénominateur est aussi minimal lorsque l'énergie du photon diffusé  $E_S$  est voisine de  $E_{cv}$ . On parle, dans ce cas, de résonance sur la lumière diffusée. À l'opposé, si l'énergie du laser est loin d'une transition permise, l'intensité est très faible. À la figure 9, on voit le résultat d'un calcul de l'effet de résonance sur un NTC (11,3). On remarque que l'intensité du mode RBM varie drastiquement lorsque l'on s'approche de la transition électronique.

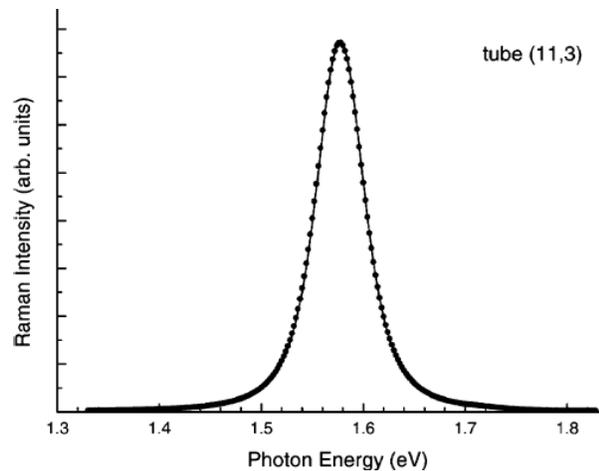


Figure 9 – Profil calculé de l'intensité Raman en fonction de l'énergie d'excitation pour le mode RBM d'un NTC (11, 3) aux alentours de la transition  $E_{22}$ . Calculé à partir de l'équation 14. [21]

La figure 10 montre un profil de Raman résonant (PRR) sur un NTC individuel. On y voit l'intensité en fonction de l'énergie d'excitation. La plupart des mesures effectuées sur des NTC montrent une largeur à mi-hauteur d'environ 100 meV pour la résonance du mode RBM [22]. Ceci démontre la pertinence d'ajuster l'énergie d'excitation de manière à pouvoir observer les NTC.

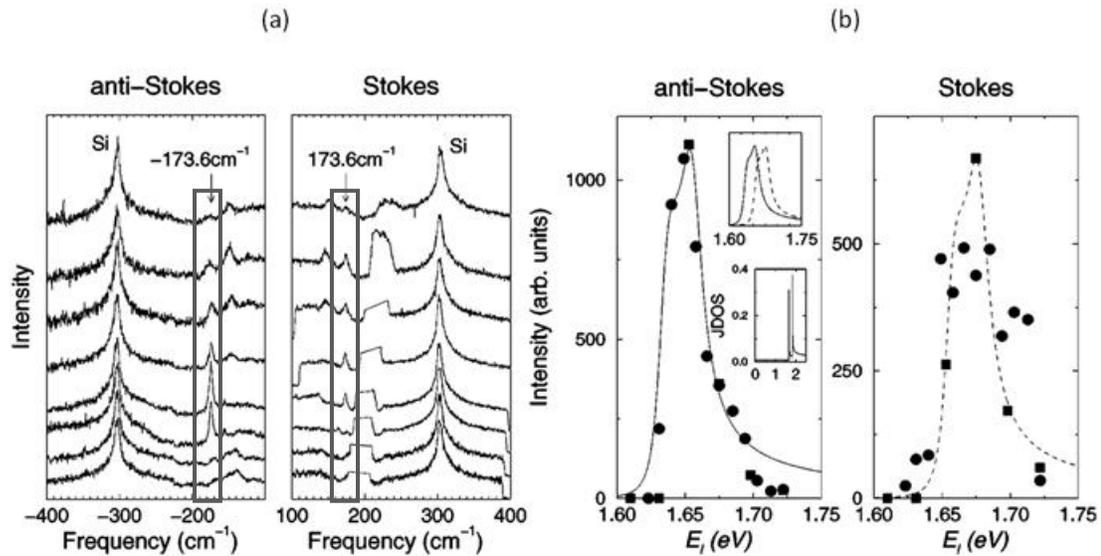


Figure 10 – Profil de résonance sur un NTC isolé sur un substrat de silicium. (a) Spectres Stokes et anti-Stokes de la région RBM pour différentes énergies d'excitation (de bas en haut,  $E_{\text{laser}} = 1.623, 1.631, 1.640, 1.649, 1.666, 1.685, 1.703$  et  $1,722$  eV). Les rectangles de la figure mettent l'emphase sur le mode RBM à  $\omega_{\text{RBM}} = 173,6 \text{ cm}^{-1}$  observé pour ce NTC (b) Profil de l'intensité en fonction de l'énergie d'excitation pour le RBM observé à  $\pm 173,6 \text{ cm}^{-1}$ . Les pics Raman du substrat de silicium sont indiqués dans la figure. Adapté de la référence [22]

Dans un échantillon macroscopique de NTC (poudre, solution, film, etc.), ces derniers couvrent une plage de diamètres  $d \pm \Delta d$  où  $d$  est le diamètre central et  $\Delta d$  l'écart-type de la distribution. Ainsi, lorsqu'une expérience de diffusion Raman est effectuée à une longueur d'onde fixe, seuls les NTC ayant une résonance avec cette énergie émettront un signal. Il en résulte que le spectre de diffusion Raman de ce type d'échantillon varie grandement avec i) la distribution en diamètre de l'échantillon et ii) l'énergie du laser utilisé. La figure 11 montre bien ce phénomène

alors que le même échantillon porte des signatures très différentes pour deux énergies d'excitation différentes. De plus, les NTC métalliques ont des énergies  $E_{ii}$  différentes des NTC semi-conducteurs (voir fig. 6). Il est donc possible, en ajustant la longueur d'onde d'excitation correctement, de sélectionner les NTC à analyser dans l'expérience. Par exemple, à l'énergie d'excitation de 3.05 eV de la figure 11, la signature est celle de NTC semi-conducteur. Lorsque l'énergie est ajustée à 1.92 eV, la signature est métallique [23].

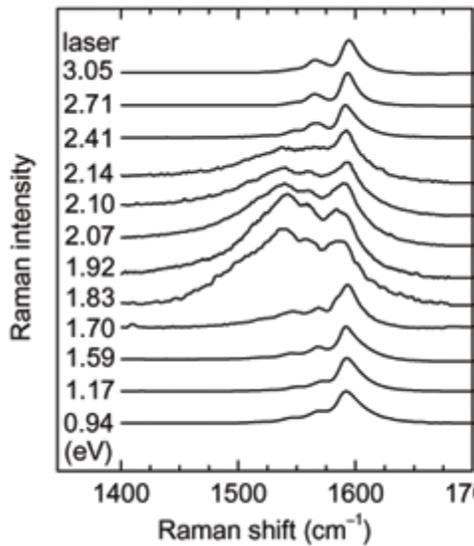


Figure 11 – Spectres Raman sur un échantillon contenant plusieurs NTC. On y voit la signature des semi-conducteurs lorsque l'énergie d'excitation est à 0,94 eV puis, à mesure que l'on s'approche de la transition  $E_{11}^M$  ( $\approx 1.92$  eV) des NTC métalliques, on voit apparaître la signature particulière de ce type de NTC. [12]

Au niveau individuel, la spectroscopie Raman résonante est très utile pour l'identification des indices ( $n$ ,  $m$ ) d'un NTC [22]. Elle permet la détermination précise d'une ou plusieurs énergies de transition du NTC à l'aide du PRR. Au niveau d'échantillons plus denses, cette technique permet l'étude de plusieurs caractéristiques telle la pureté de l'échantillon [24]. Elle permet aussi de

sélectionner le type de NTC (métallique ou semi-conducteur) à l'étude. Il s'agit d'une technique extrêmement répandue dans l'étude des NTC.

### 1.3 Raman expérimental

Expérimentalement, la diffusion Raman nécessite une source monochromatique. Ainsi, chaque interaction avec un phonon de même type sera diffusée à la même fréquence, ce qui rend possible l'analyse des spectres. De plus, une densité suffisante de photons doit arriver sur l'échantillon de manière à obtenir une intensité mesurable des raies de diffusion Raman. La source laser est donc de mise dans ce type d'expérience. De plus, étant donné la grande disparité entre les ordres de grandeur des raies élastique et Raman, un filtre coupe-bande de type «notch» est utilisé afin d'atténuer la raie élastique du faisceau de signal. La qualité principale de ce type de filtre sera donc d'être en mesure d'atténuer grandement la raie élastique tout en n'affectant pas, ou très peu, les raies inélastiques. Si l'atténuation n'est pas suffisante, le spectre est alors brouillé par des raies parasites provenant de la forte raie élastique et la mesure est quasi-irréalisable.

Un système de diffusion Raman devra donc être capable de i) purifier la raie d'un laser ii) filtrer la raie élastique du faisceau de signal. Ceci s'effectue assez simplement lorsque le système opère en mode fixe (i.e. à une seule longueur d'onde). Un filtre interférentiel à bande étroite élimine aisément les raies non amplifiées d'un laser alors qu'un filtre notch holographique standard est capable de filtrer par un facteur allant jusqu'à  $10^8$  (densité optique 8) la raie élastique.

Cependant, ceci devient critique lorsque l'on cherche à effectuer de la spectroscopie Raman de résonance. Puisque chaque matériau a sa propre condition de résonance (ses propres transitions électroniques), la longueur d'onde du laser incident doit être accordée en conséquence. Les filtres cités plus haut n'opèrent qu'à une seule longueur d'onde ou sont accordables sur une très petite plage (environ 5-10 nm pour les notchs holographiques). Or, la problématique d'un

système de diffusion Raman résonant repose dans la confection de filtres pouvant opérer sur la même plage de longueurs d'onde qu'un laser accordable (par exemple, de 700-1100 nm pour un laser titane : saphir). Tel que mentionnée précédemment, une approche classique à ce genre de problème est d'utiliser un spectromètre à triple réseaux. Dans ces systèmes, deux réseaux sont utilisés pour filtrer le faisceau de signal et y enlever la raie élastique. L'autre réseau sert à disperser la lumière résiduelle pour l'envoyer au détecteur. Ce type de système est très efficace, mais le coût de tel spectromètre est relativement élevé et il ne règle pas le problème de la pureté de la raie excitatrice.

#### **1.4 Objectifs**

Ce mémoire a pour but principal d'effectuer des mesures de diffusion Raman sur des NTC. Pour ce faire, le système construit devait être entièrement accordable en longueur d'onde. Étant donné l'intérêt du laboratoire d'étudier les résonances Raman des NTC et le manque notable de technologie au niveau de la filtration accordable, ce projet s'est orienté vers la conception et la construction d'un système adapté pour la diffusion Raman résonante accordable en longueur d'onde. Avec le soutien technique d'une entreprise d'ici, *Photon etc.*, nous avons développé des filtres optiques à base de réseaux de Bragg en volume. Le projet a donc rapidement bifurqué vers le développement de ces filtres dans le but de les introduire dans un système de diffusion Raman accordable en longueur d'onde visant principalement des mesures sur des NTC. À cela s'ajoute le fait que les besoins visaient l'obtention d'un système optique versatile pour lequel chaque élément ajouté devait laisser place une certaine flexibilité. Pour cela, il devait, en plus du système de spectroscopie Raman accordable, y avoir la possibilité d'effectuer des mesures de photoluminescence, de transport électrique, de diffusion Rayleigh, etc.

La source laser accordable la plus répandue est le laser titane : Saphir opérant de 700-1100 nm. Cette plage de longueurs d'onde est tout à fait appropriée pour l'étude des NTC puisque ces derniers possèdent des transitions

électroniques dans le proche infrarouge. Les filtres utilisés devaient donc être en mesure d'opérer dans cette gamme de longueurs d'onde afin d'obtenir un système entièrement accordable dans le proche infrarouge. Des mesures effectuées sur la raie du laser, notamment la divergence et la largeur à mi-hauteur, ont permis de définir un critère important dans le design des filtres. Afin de permettre la mesure de signaux aussi bas qu'un coup par seconde, typique des mesures sur des NTC individuels, le filtre coupe-bande devait avoir minimalement une densité optique de 4 (idéalement 6) et ce, pour un décalage de  $50 \text{ cm}^{-1}$ . Des signaux vibratoires dans cette gamme de fréquences sont en effet attendus dans le cadre des mesures décrites plus haut. Ces deux critères, plage d'accordabilité et densité optique, ont mené *Photon etc.* au design présenté à la section 2.3.

Ce projet vise donc à doter le laboratoire d'un système pouvant faire compétition aux spectromètres à triple réseaux. Le développement de cette technologie est toutefois guidé par le cadre scientifique de la recherche sur les NTC. La mise en place du système s'est faite de manière à garder une très grande marge de manœuvre quant à la possibilité d'ajouter des composantes optiques et/ou électroniques telles que mentionnées à la section 3.5.

De manière à être compétitif face aux appareils à réseaux triple, un système de spectroscopie Raman doit être :

i) facilement accordable

On cherche une technologie pouvant rendre la spectroscopie Raman résonante simple d'utilisation. Le but étant d'obtenir un système dont la longueur d'onde peut facilement être accordée. Il faut donc que le système de filtration soit rapide à changer de longueur d'onde et surtout, facile d'utilisation.

ii) opérationnel dans la plage de longueur d'onde du laser

Il va de soi que le système doit pouvoir opérer dans la plage de longueurs d'onde du laser mis à sa disposition.

iii) apte à mesurer jusqu'à de très basses fréquences (quelques  $\text{cm}^{-1}$ ).

Cette condition n'est pas nécessaire au bon fonctionnement d'un système de spectroscopie Raman résonante. Cependant, les principes sur lesquels repose le système de filtration présenté dans ce travail font en sorte qu'il est possible d'atteindre cette région du spectre. Ainsi, le système n'en sera que plus complet et compétitif envers les spectromètres à triple réseaux. Il rendra accessible une région du spectre jusqu'à maintenant difficile d'accès.

# Chapitre 2

## Le système : principes et résultats

### 2.1 Réseaux de Bragg en volume

#### 2.1.1 Diffraction de Bragg

Le principe derrière les filtres de ce système est la loi de Bragg. Plus connue pour son application dans les cristaux, cette loi décrit la diffraction par un solide d'un rayonnement incident ayant une longueur d'onde du même ordre de grandeur que la séparation des plans atomiques du matériau. Il est possible de faire l'analogie entre les plans atomiques (figure 12 a) et, par exemple, un ensemble de lames semi-réfléchissantes (figure 12 b).

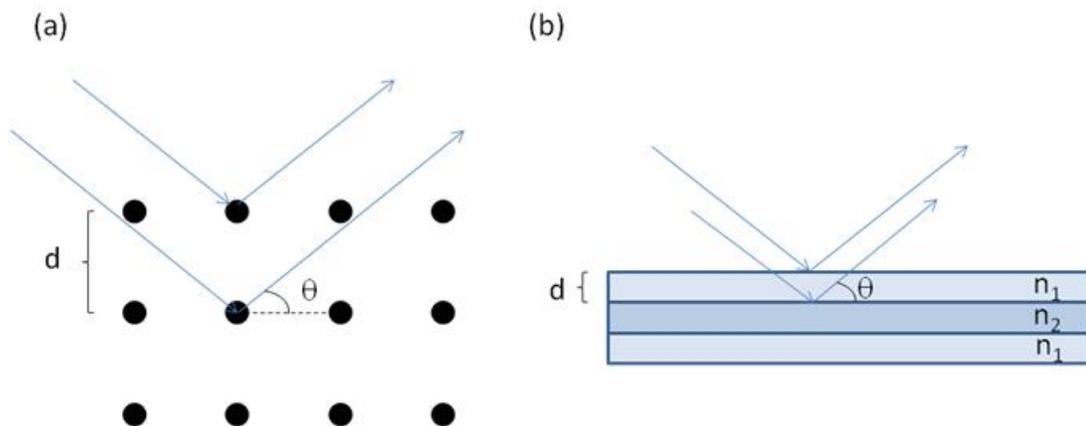


Figure 12 – Principe de la diffraction de Bragg sur (a) des plans atomiques et (b) un réseau de Bragg en volume.

Chaque lame agissant comme un plan atomique, il en découle que les angles  $\theta_m$  auxquels on verra le rayonnement diffusé sont ceux répondant à la condition de Bragg :

$$2d \sin \theta_m = m\lambda , \quad (15)$$

où  $d$  est la distance entre les plans,  $m$  l'ordre de diffraction et  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement incident. La valeur  $2d\sin\theta_m$  représente la différence de chemin optique de la réflexion sur deux plans successifs. Lorsque cette distance équivaut à un multiple entier de la longueur d'onde, la condition d'interférence constructive est respectée. Bien que la loi de Bragg ait été énoncée dans un contexte cristallographique, il est possible de la récupérer dans plusieurs contextes où la lumière est diffractée par un ensemble périodique de plans.

### 2.1.2 Les verres photo-thermo-réfractifs

Les réseaux de Bragg en volume (RBV) sont fabriqués de manière à présenter une modulation périodique de l'indice de réfraction à l'intérieur du volume du matériau. Chaque couche possède, en alternance, un indice de réfraction différent ( $n_1$  ou  $n_2$ ) et agira tel un plan atomique menant à une condition de diffraction dépendante des paramètres de fabrication du RBV. Le matériau le plus utilisé à ce jour dans la fabrication de RBV est le verre photo-thermo-réfractif (PTR). Ce verre est composé de  $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  dopé avec de l'argent, du cérium et du fluor [7]. Il a la particularité de voir son indice de réfraction modifié après illumination UV suivie d'un recuit à haute température ( $\approx 500^\circ\text{C}$ ) [7]. La variation maximale pouvant être atteinte sur l'indice de réfraction est de  $10^{-3}$  [8]. En utilisant des techniques holographiques simples, il est possible de faire varier l'indice de réfraction du verre PTR de manière périodique afin d'obtenir un RBV.

L'équation 15 montre que, pour une distance  $d$  constante, un faisceau incident à un angle  $\theta$  ne verra que certaines longueurs d'onde être diffractées. Au premier ordre, ce n'est que la longueur d'onde répondant à  $\lambda = 2d\sin\theta$  qui sera réfléchi par le RBV. On parlera donc de résonance de Bragg dans le cas spécifique de la longueur d'onde du premier ordre de diffraction. C'est ce principe qui permet la filtration d'un faisceau de lumière incidente à travers un RBV.

## 2.2 Présentation de l'article et contribution

### 2.2.1 L'article

L'article regroupant tous les résultats présentés dans ce mémoire est intitulé «High performance resonance Raman spectroscopy using volume Bragg gratings as tunable light filters.» Il a été reçu par le journal Review of scientific instruments le 18 septembre 2009 pour ensuite être accepté le 31 mars 2010 et finalement voir le jour le 20 mai 2010 dans le volume 81 du journal. Il est le fruit d'une belle collaboration avec une jeune entreprise d'ici, *Photon etc.*

Il résume les trois parties importantes de la mise en place du système de spectroscopie Raman résonante ;

i) le design des filtres ;

Sont présentés dans cette section les bases concernant la fabrication des réseaux de Bragg ainsi que les détails de leur incorporation au système de filtration. Les réseaux ont été modélisés par *Photon etc.* sous les spécifications apportées par notre groupe de recherche. Ces dernières furent basées sur des mesures de bruit de l'appareil de détection et visaient la possibilité de mesurer un signal aussi faible qu'un coup par seconde. Il fut donc déterminé qu'une densité optique de 4 au minimum sur toute la plage de fonctionnement serait nécessaire pour de telles mesures. Il était aussi primordial que la transmission hors résonance soit supérieure à 50% pour le filtre coupe-bande (FCB) de manière à conserver la plus grande portion du signal. Dernière caractéristique importante ; la largeur de bande du FCB doit être supérieure à celle du filtre laser (FL) de manière à faciliter la suppression de la raie élastique du faisceau de signal.

ii) la caractérisation de ces derniers ;

On y trouve les spectres de transmission typique des filtres. Un des résultats importants est la largeur à mi-hauteur des filtres ( $2.4 \text{ cm}^{-1}$  et  $9.0 \text{ cm}^{-1}$  pour le FL et le FCB respectivement). Aussi, l'atténuation hors résonance du FL est mesurée à

une densité optique de 4 alors qu'elle est à 0 sur la résonance. Pour le FCB, la densité optique sur la résonance  $\gamma$  est aussi de 4 alors qu'elle quasi-nulle à des décalages supérieurs à  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Il est à noter que la limite de l'appareil utilisé (optical spectrum analyzer ANDO 6315A) est à une densité optique de 4. Or, les résultats montrés ci-haut qui sont à cette densité sont des limites inférieures. Cependant, l'objectif fixé étant O.D.4, cette mesure est tout à fait appropriée. Cette section montre donc que les deux filtres du système répondent aux exigences énumérées plus haut.

iii) la démonstration de la fonctionnalité du système.

Pour cette dernière partie, deux échantillons très bien documentés ont été utilisés soient le soufre et les nanotubes de carbone (NTC). Le premier étant bien connu pour ces raies Raman de basses fréquences (aussi bas que  $17 \text{ cm}^{-1}$ ), il représente un échantillon typique pour la démonstration de la fonctionnalité à ces fréquences. Le second est l'un des matériaux présentant une résonance les mieux connus et surtout le plus adapté pour ce genre de démonstration puisque, dans un même échantillon, on y trouve un grand nombre de NTC et donc une grande quantité de conditions de résonance. En variant la longueur d'onde, le spectre change et il est donc très facile de démontrer l'accordabilité et surtout, la pertinence d'un tel système.

### **2.2.2 Contributions**

Ma contribution à ce travail touche toutes les sphères de réalisation de ce projet, de la conceptualisation à l'optimisation. Pour commencer, les mesures de bruit de fond du système de détection et de largeur de la raie excitatrice ont été effectuées afin d'obtenir les paramètres importants concernant l'atténuation des deux filtres. Ces calculs ont mené à une densité optique minimale de 4. Quelques discussions et essais ont ensuite mené vers la configuration à deux filtres, telle que présentée à la section 2.3.

La mise en place du système optique s'est faite dans l'attente de la fabrication des filtres. Chaque élément composant le système a fait l'objet d'une attention particulière. Plus spécifiquement, le microscope sous lequel est placé l'échantillon a été fabriqué de toutes pièces de manière à répondre aux exigences d'un système versatile, ce qui est plutôt difficile avec un microscope commercial. La conception de cette portion du montage a nécessité plusieurs achats et surtout, beaucoup de soins pour faciliter l'alignement et obtenir toutes les caractéristiques d'un microscope commercial de qualité. En plus, nous avons adapté le montage pour permettre des mesures électriques à l'aide de plusieurs sondes faites de pointes métalliques pouvant être placées sur les échantillons et sous le microscope. Ces sondes offrent par exemple l'option d'ajouter un champ électrique local ou de faire des mesures électro-optiques sur des dispositifs tout en permettant un positionnement nanométrique pour les mesures Raman de NTC individuels. Nous visions aussi la possibilité d'opérer en mode imagerie pour d'éventuelles mesures d'imagerie de photoluminescence, d'électroluminescence ou d'imagerie Raman. Outre le microscope, le système optique «auxiliaire», c'est-à-dire les miroirs et les iris d'alignement, la lentille d'entrée au spectromètre, le système de collimation, etc. ont été installés sur le système tout en conservant l'aspect versatilité. À ce niveau, en plus du laser titane : saphir utilisé dans le système de spectroscopie Raman accordable, 3 lasers à longueur d'onde fixe (488 nm, 633 nm et 785 nm) ont été installés de manière à compléter le montage optique à base de réseaux de Bragg en volume.

Une fois les filtres confectionnés, la caractérisation de ces derniers a été réalisée de manière à vérifier si les spécifications énumérées plus haut étaient atteintes. Ces filtres ont ensuite été incorporés dans le système de spectroscopie Raman accordable, ce qui a nécessité beaucoup de travail minutieux. Les points critiques de cette étape sont répertoriés à la section 3.1. À prime abord, incorporer ce type de nouveau filtre dans un chemin optique peut sembler aisé, mais en

pratique, plusieurs semaines d'essai-erreur ont été nécessaires afin d'en arriver aux performances et aux fonctionnalités présentées dans l'article de la section 2.4.

L'écriture de l'article s'est faite en parallèle avec M.Paillet, R. Martel et moi-même. Au temps où l'article a été soumis, il fût convenu d'un ordre pour les auteurs, mais la question du premier auteur n'était pas claire entre Paillet et moi-même, car nous avons contribué de façon également importante à l'article. Pour cela, je considère que l'ordre aurait pu être inversé.

Sommaires toutes, ma contribution à ce projet est majeure. J'ai touché à toutes les sphères de la réalisation et surtout, j'ai été l'acteur principal de la construction du microscope avec tous les éléments qui s'y rattachant, incluant l'incorporation des filtres dans le montage, leurs alignements, leurs caractérisations, leur optimisation, et les mesures sur le soufre et les NTC présentées dans l'article. J'ai aussi participé activement dans la conceptualisation des filtres à réseau de Bragg ce qui, pour le FCB, a mené à une demande de brevet par *Photon etc.*

## **2.3 Les filtres**

### **2.3.1 Spécifications**

L'accordabilité des RBV est limitée car, en pratique, l'angle ne peut être varié que d'environ  $60^\circ$  due aux limitations géométriques du système (voir sections 2.3.2 et 2.3.3). Pour s'assurer de couvrir la plage du titane : saphir, les filtres sont tous deux composés de trois RBV dont les résonances à l'angle d'incidence normal sont de 900, 1000 et 1100 nm. À mesure que l'angle est varié, la longueur d'onde résonante diminue. Les paramètres de fabrication des RBV composant chaque filtre ont donc été déterminés de manière à ce que chacun opère sur une plage d'environ 100 nm, tout en gardant une atténuation d'au moins O.D.4 sur toute cette plage. Pour des raisons de protection de la propriété intellectuelle de l'entreprise *Photon etc.* sur les filtres, les paramètres des réseaux de Bragg: c'est-à-dire l'épaisseur, l'amplitude et la période de modulation d'indice, ainsi que les

démarches encourues pour les déterminer ne seront pas dévoilés dans ce mémoire. Le design a été adapté pour couvrir une plage entre 800-1100 nm pour chacun des filtres. De manière à rendre le système très simple d'utilisation, les trois RBV ont été placés sur la même tourelle. De cette façon, aucun réalignement n'est nécessaire lorsque l'on passe d'un RBV à l'autre. Une simple rotation de la tourelle permet ainsi l'accordabilité du filtre concerné sur toute la plage d'utilisation.

### 2.3.2 Le filtre laser

Pour le filtre du laser, l'angle que fait le RBV avec le faisceau incident est mécaniquement tourné de manière à obtenir la résonance sur la longueur d'onde du laser. Lorsque l'on modifie la longueur d'onde incidente, seul l'angle du RBV est changé pour obtenir la nouvelle condition de résonance. Toute contribution du faisceau incident qui n'est pas en résonance est éliminée et seule la lumière en résonance est dirigée vers la sortie de l'appareil (figure 13 a).

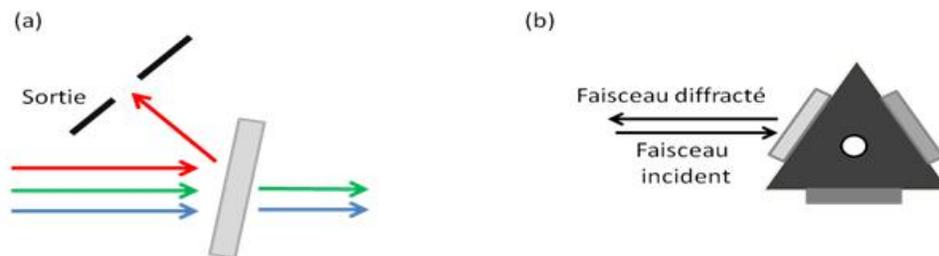


Figure 13 – Principe de fonctionnement du filtre laser. (a) Un réseau de Bragg en volume opérant en réflexion. La longueur d'onde en résonance est dirigée vers la sortie. (b) La tourelle du filtre laser contenant les trois RBV.

Les trois RBV composant le FL sont disposés sur chaque côté d'un triangle équilatéral (figure 13 b). De cette façon, l'alignement est simplifié par le fait qu'aucun ajustement ne doit être effectué lorsque l'on passe d'un RBV à l'autre. Un coin de cube vient réfléchir le faisceau diffracté afin de le faire passer une deuxième fois dans le RBV ayant pour conséquence d'augmenter la purification de la raie excitatrice [6]. Cependant, le rôle premier de ce coin est de renvoyer le faisceau diffracté dans une direction parallèle au faisceau incident tout en étant

physiquement plus haut. Un miroir, lequel devrait faire l'objet d'une attention particulière lors de l'alignement (voir section 3.1.2), sert ensuite à dévier de  $90^\circ$  la lumière en résonance vers la sortie de l'appareil. Cette déviation est superflue et le faisceau diffracté aurait très bien pu sortir du côté de l'entrée du filtre, mais pour des raisons pratiques, il fût décidé de l'en faire sortir à  $90^\circ$ .

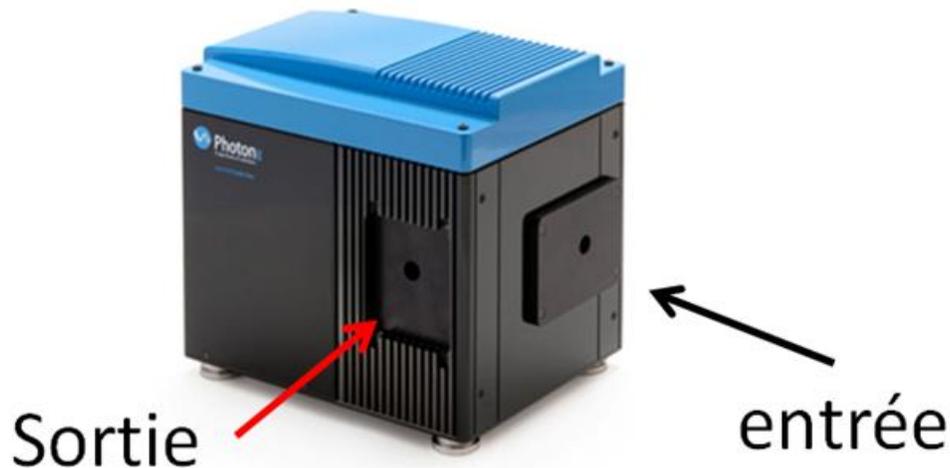


Figure 14 – Boîtier du filtre laser avec sortie à  $90^\circ$  par rapport à l'entrée.

### 2.3.3 Le filtre coupe-bande

Pour le filtre coupe-bande, ce qui nous intéresse est de se départir de la longueur d'onde du laser. L'angle est ajusté, tout comme le filtre du laser, de manière à ce qu'elle soit en résonance. Cependant, dans cet appareil, la résonance est éliminée du faisceau de sortie et toute autre contribution y est conservée (figure 15 a).

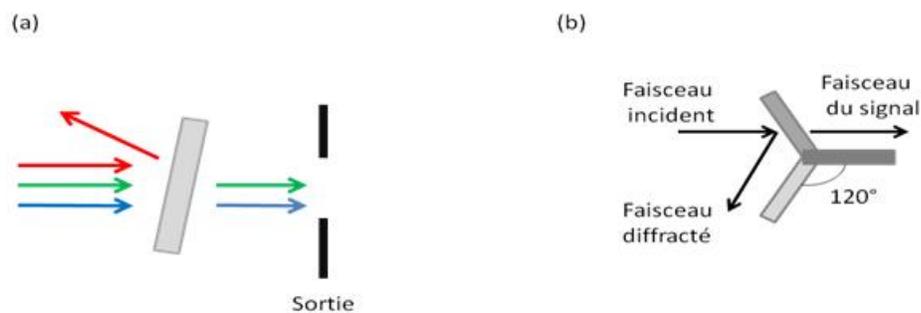


Figure 15 – Principe de fonctionnement du filtre coupe-bande. (a) Un réseau de Bragg en volume opérant en réflexion. La lumière non résonante est dirigée vers la sortie. (b) La tourelle du filtre notch contenant les trois RBV à  $120^\circ$  l'un de l'autre.

La portion non résonante de la lumière doit être récupérée. Pour ce faire, chaque RBV est fixé sur une de ses extrémités à l'axe de rotation (figure 15 b). Les RBV forment donc des angles de  $120^\circ$  deux à deux. Étant donné que l'angle du faisceau diffracté varie pour chaque longueur d'onde, il ne fut pas possible de concevoir un système pouvant absorber cette lumière non désirée. Tel que discuté plus loin, ceci entraîne, dans certains cas, de la lumière parasite dans le spectromètre de détection. Des calculs au niveau de l'atténuation en résonance du FCB ont permis de déterminer que quatre passages seraient nécessaires pour atteindre le seuil critique de O.D.4. Ainsi, un système de réflexion à base de coins de cube (figures 16 et 17) fût utilisé afin que le faisceau soit filtré quatre fois par le RBV du FCB.

Le boîtier comprenant la tourelle du FCB est pratiquement identique à celui présenté à la figure 14 pour le FL. La seule différence étant que l'entrée et la sortie sont situées sur des faces opposées. La cellule (figure 16 a) comprenant le mécanisme de rotation et la tourelle est située dans l'axe entre l'entrée et la sortie.

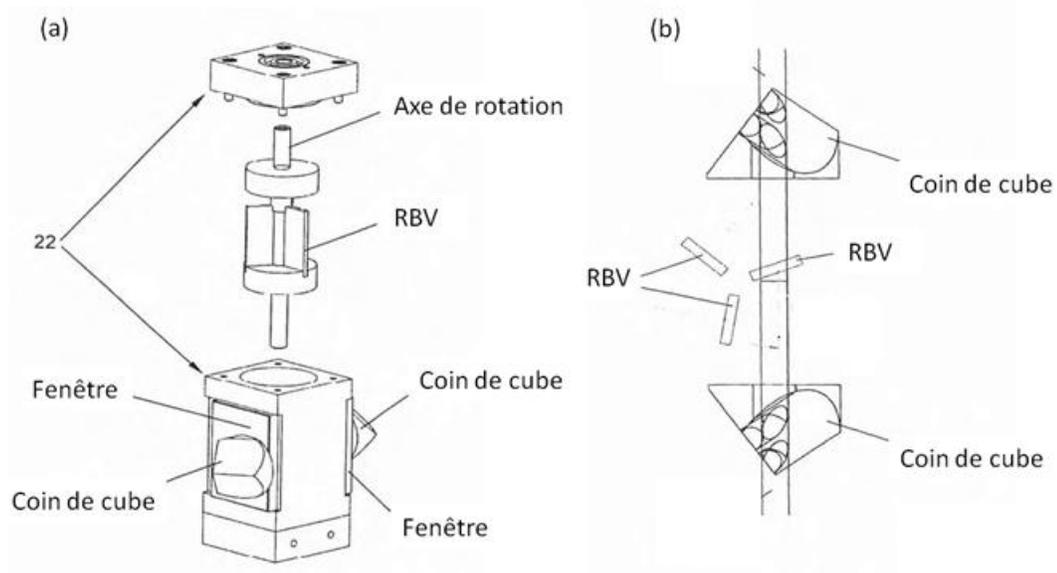


Figure 16 – Schéma de la cellule contenant les trois RBV du filtre coupe-bande. (a) Vue d'ensemble et (b) vue de haut. [25]

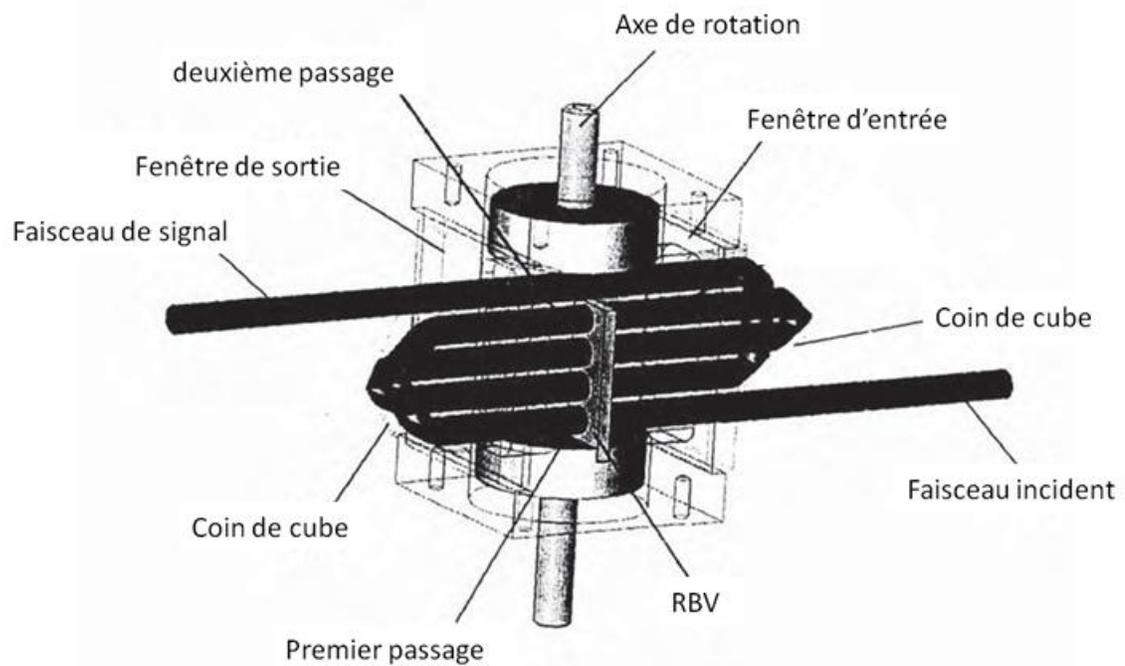


Figure 17 – Schéma de la cellule du filtre coupe-bande avec le chemin optique emprunté par le faisceau incident. On y voit les 7 réflexions menant aux quatre passages dans le RBV. [25]

## 2.4 L'article

À noter, le texte de l'article tel que présenté ici est identique à celui disponible dans la revue *review of scientific instruments*. Cependant, le format y a été modifié de manière à être identique à celui de ce mémoire.

# High Performance Resonance Raman Spectroscopy Using Volume Bragg Gratings as Tunable Light Filters

Matthieu Paillet<sup>1\*</sup>, François Meunier<sup>2</sup>, Marc Verhaegen<sup>3</sup>,

Sébastien Blais-Ouellette<sup>3</sup> and Richard Martel<sup>1†</sup>

<sup>1,2</sup>Regroupement Québécois sur les Matériaux de Pointe (RQMP)

<sup>1</sup>*Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada*

<sup>2</sup>*Département de Physique, Université de Montréal, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada*

<sup>3</sup>*Photon etc., 5795 Avenue de Gaspé, Montréal, Québec H2S 2X3, Canada*

We designed a near infrared tunable resonance Raman spectroscopy system based on a tandem of thick volume Bragg gratings (VBGs). VBGs are here the constituents of two light filtering units: a tunable laser line filter (LLF) and a tunable notch filter (NF). When adapted in a micro-Raman setup with a single stage monochromator (1800 gr/mm grating), the tandem of LLF and NF allowed measurements of Raman signals down to  $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$ . The good performance and fast tunability of the VBG Raman system was demonstrated on a sulfur powder and on a bulk single-walled carbon nanotube sample through a series of 22 Stokes and anti-Stokes spectra recorded at excitation wavelengths between 800 nm and 990 nm. The main drawbacks of the setup are the limited spectral range to the near infrared and the small angular acceptance of the filters ( $\approx 1 \text{ mrad}$ ), which causes mainly attenuation problems with the NF. The impact of the main limitations is discussed and solutions are provided.

\* present address: Université Montpellier 2, Laboratoire des Colloïdes, Verres et Nanomatériaux (UMR CNRS 5587), F-34095 Montpellier, France

## I. INTRODUCTION

In Raman spectroscopy, vibrational, optical and electronic properties of a material are studied through the analysis of the inelastically scattered light. The intensity of the elastic light (Rayleigh diffusion and laser reflection) is however many orders of magnitude higher than the Raman signal. Moreover, the diffused photon energy is close to the laser line (LL), as the Raman effect involves low energy (typically 10s-100s meV) scattering of phonons and molecular vibrations. Thus, detecting the small intensity of the inelastic signals close to the LL represents a standard problem encountered experimentally. [A1, A2] From a practical point of view, (i) the incident light has to be as monochromatic as possible and (ii) the collected light must be selectively and efficiently filtrated to attenuate the LL. For specialized applications such as resonance Raman spectroscopy (RRS), the Raman signal can be increased by as much as three orders of magnitude when adjusting the excitation wavelength so that its energy or its scattered light energy matches an optical transition of the material under investigation. [A2] In this case, the difficulties are to produce and to selectively filter intense light excitation over a large and continuous range of wavelengths. The output of tunable lasers, such as a Ti-sapphire laser, can provide such powerful LL at different wavelengths, but it is often accompanied with a broadband background signal coming from amplified spontaneous emissions (ASE).

To gain in spectral purity of the source, dispersive monochromators are normally used, but their bandwidth is a limitation, especially when high throughput is needed. Another common technique involves the use of interferential filters. Even though they offer narrow bandwidths, they are limited to an exclusive one wavelength. To reject the LL from the Raman signal, double or triple stage spectrometers are of common use. They provide excellent resolution and allow measurements down to the lowest wavenumbers. However, the throughput of such setup is a disadvantage because it is typically 3 to 5 times lower than that of a

single stage monochromator. Holographic notch filters have appeared as a useful and economic alternative compared to spectrometers because they are easy to use and they combine high rejection efficiency with good transmission. The operation of such filters is however limited to a particular wavelength and the blind region around the cut-off wavelength is typically higher than  $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$ . [A3-A5] Overall, none of these equipments are easily tunable over a large and continuous wavelength range while keeping high throughput, high rejection efficiency and a narrow bandwidth. Studies based on resonance Raman scattering experiments are therefore complicated by the fastidious alignments and signal losses that are inherent to most filtering techniques.

In order to circumvent these limitations, we designed a new type of light filtering devices based on thick volume Bragg gratings (VGB). [A6-A8] These optical components consist of photo-thermorefractive (PTR) glasses printed in the volume with a periodic modulation of the refractive index, which forms a grating having a well-defined Bragg resonance. [A9] The VGB technology enables the design of light filters having narrow bandwidth and high isolation. [A10] In addition, by changing the incident angle on the grating (by simple rotation), the Bragg resonance can be tuned within a 100 nm range for gratings with the narrowest bandwidth. We took advantage of this new technology to design a set of two VGB filters, a laser line filter (LLF) and a notch filter (NF) and used them as a tandem of light filters in a tunable Raman system for experiments in the near infrared (NIR).

Here, we first present the principle, the design and the characteristics of the LLF and NF filters. In the second part, we describe how the tandem of VGB filters have been integrated in a micro-Raman setup with a tunable Ti-sapphire laser as light source and a spectrometer analyzer equipped with a single wavelength dispersion stage. The capabilities of the Raman setup at low wavenumbers is demonstrated by measurements on a standard sulfur powder. Finally, its application to resonance Raman spectroscopy, i.e. measurements over a

continuous and broad range of wavelengths is presented using a bulk sample of single-walled carbon nanotubes.

## II. THE VBG FILTERS

### A. General information

The VBGs used are volume phase holograms made of  $\text{Na}_2\text{O-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glasses doped with silver, cerium and fluorine. This material is non hygroscopic and transparent between 350 nm and 2700 nm. [A9] These PTR glasses can have their refractive index locally changed by UV exposures (typically with  $\lambda \approx 325$  nm) followed by a thermal treatment above 500°C. [A9] By using standard holographic techniques, one can prepare a diffraction grating by inducing a modulation of the index within the PTR glass. The refractive index change achievable with PTR glasses is however low (i.e. a few  $10^{-4}$ ) compared to other competing materials such as the dichromated gelatin (DCG), but this is compensated by the greater length attainable with the PTR technology (of the order of a few millimeters versus 10's of micrometers for DCG). The PTR glasses are however limited to the near infrared region for notch filters because metallic clusters embedded in the glass induce scattering beyond 600 nm. In the near-infrared, the thicker VBGs made with PTR have transmission higher than 90% and their thickness allows the fabrication of narrowband (down to a few  $\text{cm}^{-1}$ ) filters with high diffraction efficiency for wavelengths above 800 nm.

For a polychromatic collimated input beam impinging on the VBG, only a particular bandwidth will constructively interfere with the refractive index modulation, leaving the other wavelengths unperturbed. The diffraction efficiency can reach 99% for saturated VBG and the resonant wavelength can be tuned over hundreds of nanometers by changing the incident angle of the incoming light. Depending on the angle between the index modulation and the direction of the incoming light, diffracted light will either be transmitted (transmission VBG) or

reflected (reflection VBG). [A11] In this work, we specifically used reflection VBG since they exhibit narrower bandwidth, higher angular acceptance and higher diffraction efficiency. [A11]

## **B. Design, Assembly and Characterization**

### *1. Concept and Requirements*

As discussed above, the Raman experiments impose strict requirements for the light filtering capabilities of both the LLF and NF. For our setup, the design of both filters have been guided by the following criteria: i) their tunability should cover the full wavelength range of our Ti-sapphire laser (800-1100 nm); ii) their aperture is set to be larger than the laser beam, i.e.  $> 1$  mm; iii) the attenuation at  $50\text{ cm}^{-1}$  should be better than  $10^{-4}$  (Optical Density 4 (OD4)); iv) the bandwidth of the LLF is intentionally set to be larger than the natural bandwidth of the laser line (40 GHz, e.g.  $1.3\text{ cm}^{-1}@1000\text{ nm}$ ) so as to facilitate the positioning of the filter in the Bragg resonance condition; v) the bandwidth of the NF should be significantly larger than the one of the LLF; vi) the out-of-band transmission (for all polarizations) of the NF is maximized to preserve the signal.

In order to fulfill the above requirements, the parameters of the VBG (thickness, index modulation period and amplitude) needed for making the LLF and NF have been determined using the couple mode theory. [A12] The details about these VBG are given elsewhere. [A8] Calculations showed that the desired performance of both the LLF and NF filters would be achieved if the angular divergence of the input beam is limited to less than 1 mrad. Therefore, theory predicts that any light impinging the tunable filters at an angle higher than 1 mrad will not be reflected by the VBG. As a consequence, any input beam with angular divergence above 1 mrad suffers a decrease of diffraction efficiency, which translates for the LLF to a decrease of the output power. For the NF, this condition

is critical since a higher angular divergence of the beam can affect the capacity of the NF to attenuate the excitation source, which is not desirable. This point is important since the typical OD requirement for making Raman NF is about 6.

## *2. Details about Assembly and Operation*

The LLF contains three VBGs mounted on a motorized stage for rotation. Each VBG operates in a different range (800-900 nm, 900-1000 nm and 1-1.1  $\mu\text{m}$ ) so that the entire range available with the tunable laser can be covered by only one LLF. During operation, the angle of the VBG is tuned by the stage in order to match the Bragg condition for the incoming laser beam. When properly set, only a narrow bandwidth around the laser central wavelength experiences the correct diffraction and unwanted ASE are refracted in other directions. The diffracted beam is then reflected by a corner cube to return through the VBG for a second pass. This second filtering step narrows down further the bandwidth, compensates for the dispersion and delivers an outgoing beam in a direction parallel to the incoming one. The optical path within the filter has been carefully designed to limit the variations of the outgoing laser beam pointing. This was found to be useful in order to prevent extensive realignment when injected into the micro-Raman's microscope. The stability of the outgoing beam pointing obviously depends on the pointing stability of the Ti-sapphire beam itself. The specifications of our commercial laser system (Spectra Physics 3900S continuous-wave Ti-sapphire laser pumped by a 532 nm solid state Spectra Physics Centennia laser) indicates a pointing that is inferior to  $\approx 5 \mu\text{rad/h}$  at constant temperature. Such specifications turned out to be adequate for this Raman application.

The NF also contains three VBGs mounted on a motorized stage having operational wavelengths that covers the exact same ranges than the LLF. The

angular tuning of both the LLF and the NF is controlled by a computer through one USB port using Photon etc. PHySpec software and both are linked together through a connecting cable. Once again, in order to ensure that optimum attenuation is obtained, the NF has been designed with a larger bandwidth than the LLF. OD > 4 attenuation was achieved by folding the optical path inside the filter unit so as to pass the beam four times through the VBG. During operation, light coming out of the optical microscope contains a reflection from the laser beam, the Raman signal and the Rayleigh scattered light. When injected in the NF, the Rayleigh and laser light components only are reflected away from the optical path by setting the angle of the VBG using the motorized stage. As a result, the filtered beam is vertically displaced with respect to the unfiltered one and the signals are separated in space. This enables a selective analysis of the Raman signal.

### *3. Characterization of the VBG Filters*

Transmission spectra of the LLF and NF were characterized using an intense broadband source and an optical spectrum analyzer (ANDO 6315A). The broadband source was produced by a homemade supercontinuum (Crystal Fibre, Teem Photonics pump laser) having 5 mW output power. The beam of the source was collimated using a 20x microscope objective and injected in the filter under testing. At the exit of the filter, the output beam was focused into a standard SMF-28 (Corning) optical fiber using a 10x microscope lens and connected to the optical spectrum analyzer through the other end of the fiber. The resolution bandwidth of the spectrum analyzer was set to 0.1 nm for all measurements. Angular divergence of the supercontinuum beam has been kept below 1 mrad to ensure proper operation of the filters.

Typical transmission spectra of the LLF and NF are presented in Figure 1. The experimental Full Widths at Half Maximum (FWHM) were 0.2 nm ( $2.4 \text{ cm}^{-1}$ ) and 0.9 nm ( $9.0 \text{ cm}^{-1}$ ) for the LLF and NF, respectively. The central line transmission of the

LLF was 50% and the out-of-band attenuation of the LLF was superior to  $OD = 4$ , when measured above  $10 \text{ cm}^{-1}$ . The attenuation of the NF is  $10^{-4}$  and the out-of-band transmission of the NF was above 65%. Since a measured OD of 4 is at the limit of the range dynamics of the measurement setup (i.e. 4 orders of magnitude), this characterization gives only a lower limit value of the attenuation for the filters. Nevertheless, these measurements confirmed that both filters meet the requirements in attenuation and bandwidth specified above.

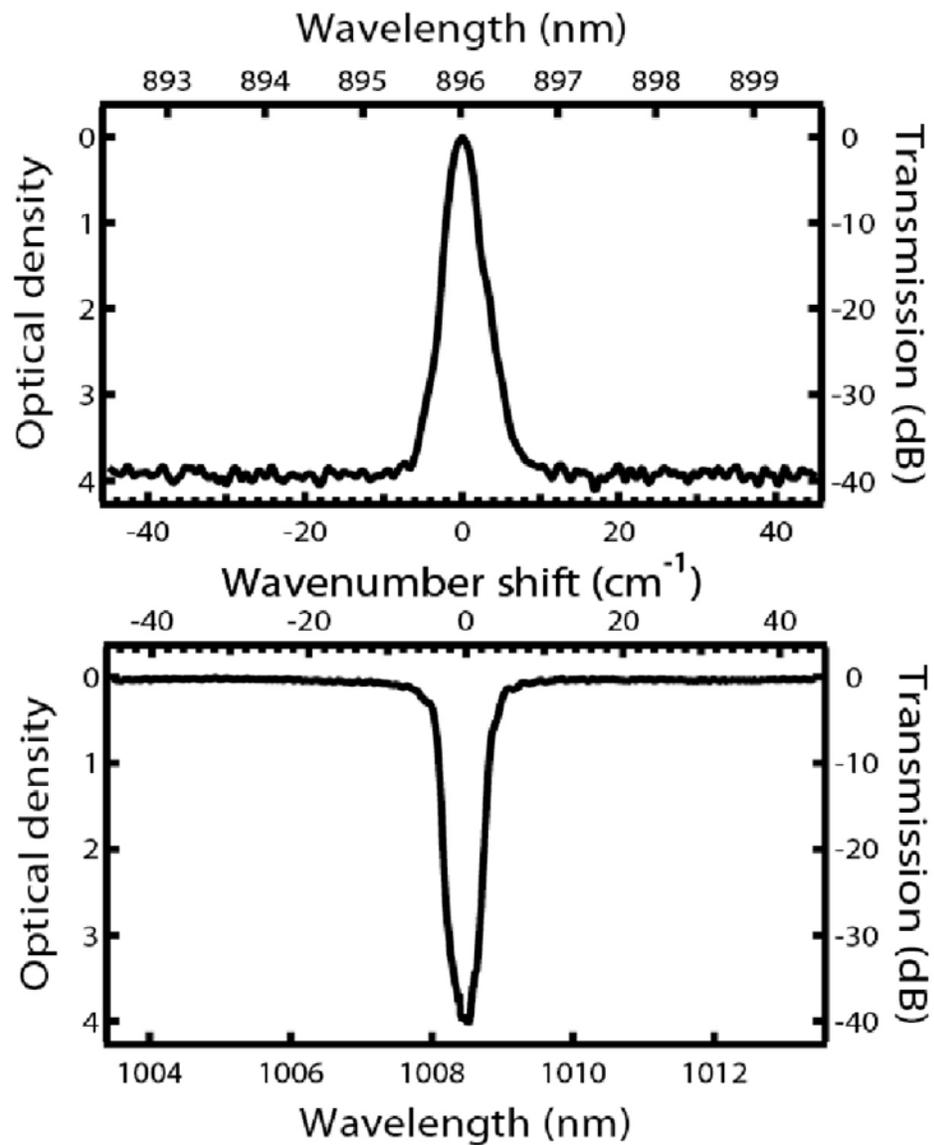


Fig.A 1 - Typical transmission spectra of the laser line filter (LLF, top) and notch filter (NF, bottom).

#### *4. Integration to the Micro-Raman Setup*

The VBG tunable tandem filters have been incorporated to a micro-Raman setup as schematically depicted in Figure 2. A Spectra Physics 3900S continuous-wave Ti-sapphire laser pumped by a 532 nm solid state Spectra Physics Centennia laser was used as the excitation source. The laser first passes through the LLF in order to remove the ASE and the residual signal from the pump laser. For filtering, solely the tilt angle of the VBG corresponding to the Bragg resonance at the laser wavelength in use has to be adjusted. The proper angle is first roughly estimated, thanks to the calibration file of the command software. It is more precisely set by optimizing the output power while applying small rotation steps. The filtered laser light is then focused on the sample by a homebuilt microscope equipped with a wedged beam sampler (Thorlabs, 700-1100 nm, 10%/90% of reflection/transmission at 45°) and a 50x objective having a long working distance (Olympus LMPlanFI, N.A. 0.5). The backscattered light (Raman signal, elastic scattering and reflection) is subsequently directed into the NF. The light is analyzed with a single stage Jobin-Yvon Triax 550 spectrometer (gratings 1800 g/mm blaze 450-850 nm and 950 g/mm blaze 900 nm) equipped with a liquid nitrogen cooled silicon charge coupled device (Jobin-Yvon Symphony). During operation, the NF angle corresponding to the rejection of the elastic scattered light is first roughly estimated with the calibration file. The optimal position of the NF is found by finely adjusting the tilt angle to minimize the intensity of the Rayleigh line as measured with the spectrometer. The spectrometer entrance focusing lens is mounted on an XY stage to enable fine adjustment of its focus and beam pointing.

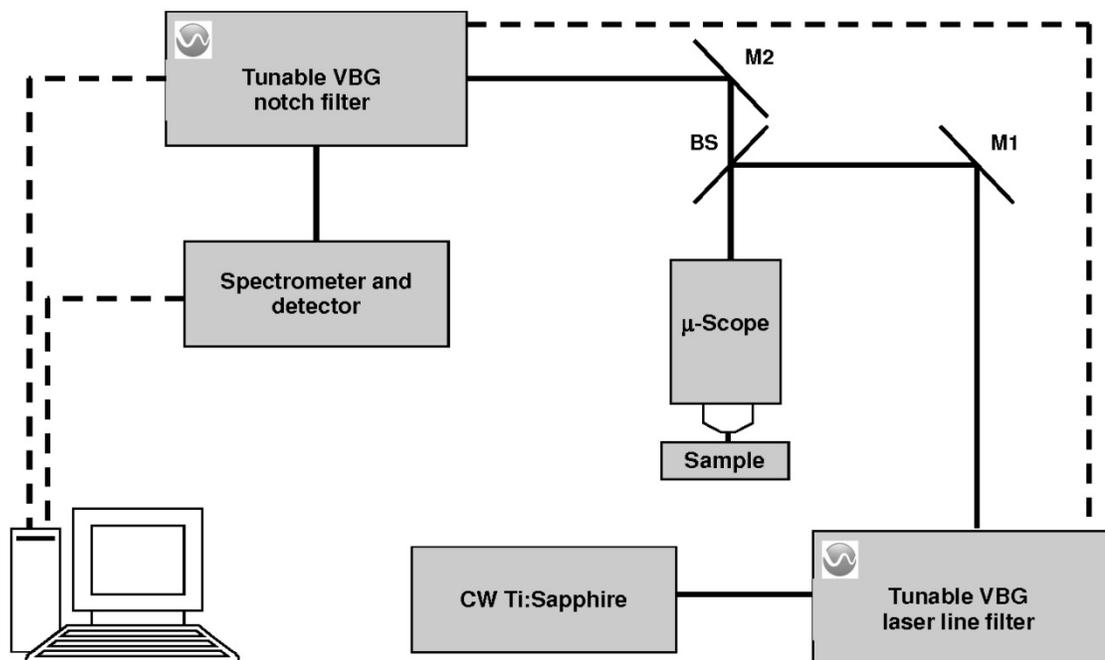


Fig.A 2 - Schematic of the Raman setup. The laser beam (USB connections) appears as continuous (dotted) lines. M and BS stand for mirrors and beamsplitter respectively. For clarity, additional optics used for alignment are omitted.

### III. RESULTS AND DISCUSSION

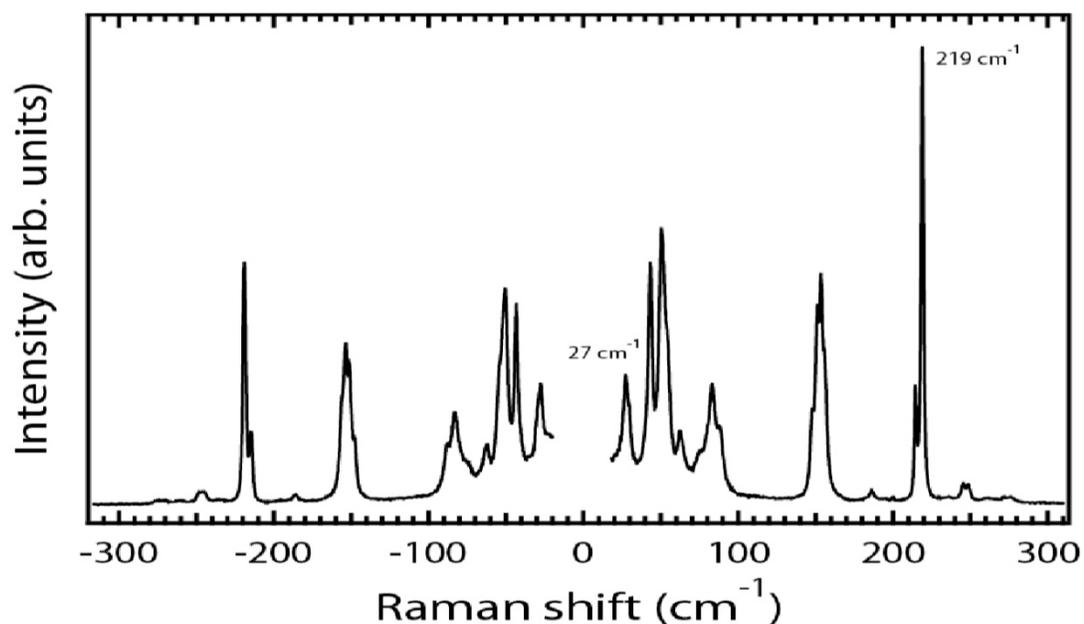
#### A. Application at low wavenumbers

We first tested the limitation of our system for measurements at low wavenumbers by carrying out experiments on a standard sulfur sample (Sigma-Aldrich reagent grade). This compound has well-known Raman peaks including several features below  $100\text{ cm}^{-1}$ . [A13] A representative Raman spectrum of sulfur obtained with our new setup is presented in Figure 3. The feature at  $27\text{ cm}^{-1}$  is clearly resolved with low background signal. Therefore, our tunable Raman system allows measurement down to frequencies as low as  $20\text{ cm}^{-1}$  on both Stokes and anti-Stokes regions. This performance compares favourably well with other published Raman results at fixed wavelengths and using a combination of three

holographic supernotch filters and complicated signal reconstruction and correction. [A14] It is important to mention that although most NF require OD=6 attenuation for Raman applications, the limited OD>4 of the VBG NF presented here nevertheless provides good performance even with diffusive samples. This was possible because of the interplay between the actions of the LLF and NF. That is, VBG elements have limited OD at about 4, but their use in a tandem configuration is adequate for most Raman applications.

Similar experiments have been performed at different wavelengths, i.e. using various tilt angles of the VBG filters. For a 1800 gr/mm grating, signal divergence was visible in all cases only below a Raman shift of  $35\text{ cm}^{-1}$ , most often below  $20\text{ cm}^{-1}$ . During the setup optimization, we tested the influence of different parts of the setup and of different samples. We established that the groove density of the spectrometer grating has the most significant impact on the performance in the region of the spectrum having the lowest Raman shifts. It was not possible for instance to go lower than  $50\text{-}70\text{ cm}^{-1}$  when the grating was 950 g/mm (blaze 900 nm), which contrasts with the results using the 1800 g/mm grating. No other significant influence was detected from the other parts of the setup.

The background intensity was found to depend on many factors such as the reflectivity or roughness (scattering) of the samples. We noticed for instance that side lobes appeared on the NF output when operating under unfavourable conditions, i.e. when highly reflective (such as silicon or metals) were investigated with a wavelength corresponding to large tilt angles of the NF. We attribute this effect to the limited angular acceptance of the VBG ( $<1\text{ mrad}$ ) discussed earlier. Since this unwanted signal is spatially separated from the one of interest, it is possible to get rid of it by using an iris diaphragm and the entrance slit of the spectrometer. This makes however the alignment of the beam at the entrance and the selection of slit width critical. For best performance, we worked with an aperture width in the 0.2-0.25 mm range and we mounted the entrance lens on an XY positioning stage having micrometric precision.



**Fig.A 3-** Stokes and anti-Stokes Raman spectrum of an elemental sulfur powder measured with an excitation wavelength of 895.8 nm (1.384 eV). The incoming power on the sample is 1 mW. The entrance slit was 0.2 mm. The time of exposure was 5 min. The measurement starts at  $-19.8 \text{ cm}^{-1}$  and  $17.8 \text{ cm}^{-1}$  for the anti-Stokes and Stokes respectively. The peak at  $27 \text{ cm}^{-1}$  is clearly resolved.

From our experiments, measurements well below  $100 \text{ cm}^{-1}$  was readily achieved with the setup in most samples. Possible ameliorations could be tested in order to come closer to an unalterable and optimal utilization of the filters. These include the use of a confocal microscope to eliminate unwanted signal and the addition of a beam expander for improving the beam collimation and keep divergence below the 1 mrad limit. In any cases, the combination of the LLF and NF produced adequate attenuation of the diffuse elastic and quasi-elastic light. Therefore, VBG filters in such tandem configuration represent a good alternative for Raman applications in the NIR.

## B. Application to resonance Raman spectroscopy

We finally tested the tunability of the system in order to examine the practical use of these two filters in a resonance Raman spectroscopy experiment. As a test sample, we chose a single-walled carbon nanotube (SWNT) powder made from laser ablation. [A15] This material is a useful reference since it has already been intensively studied by Raman spectroscopy and its Raman response exhibits pronounced resonance effects. [A16] That is, the energy of the resonance and the characteristics of the Raman spectrum depend on the lattice structure of a given SWNT, i.e. its diameter and chirality. More specifically, the so-called radial breathing mode (RBM), usually found in the 100-300  $\text{cm}^{-1}$  region, has a frequency related to the inverse of the nanotube diameter. Moreover, the RBM band of a bulk sample having different SWNTs consists of many peaks, each being related to one or few SWNT species. Their relative intensity changes with the excitation energy as it is mainly related to the different optical transition energies (resonances) of the different tubes. Therefore, tunable Raman experiments on such a bulk SWNT sample are excellent tests for this new VBG-based filtering scheme.

Figure 4 presents a set of 22 Raman spectra (Stokes and anti-Stokes) of the RBM region of the SWNT sample recorded using our setup with excitation wavelengths ranging from 800 nm to 993 nm. The spectra took only few hours to measure, which illustrates the good performance of our setup for determining resonance Raman profiles. As an example, the RBM at 185  $\text{cm}^{-1}$  in Figure 4 shows a clear resonance emerging at around 1.50 eV and vanishing at around 1.38 eV. These results in the RBM region are in good agreement with what is expected for this kind of SWNT sample: (i) The diameter distribution of these SWNTs is  $1.4 \pm 0.2$  nm [A15], which corresponds to RBM frequencies between 150 and 200  $\text{cm}^{-1}$  [A17, A18]; (ii) the incoming light is in resonance with only the second optical transition of the semiconducting SWNTs ( $E_{22}^S$ ) from 1.25 up to 1.45 eV and with the  $E_{22}^S$  plus

the first optical transition of the metallic SWNT ( $E_{11}^M$ ) above 1.45 eV [A19-A21]; (iii) the resonance window for a defined RBM of bundled SWNTs is  $\approx 100$  meV. [A22]

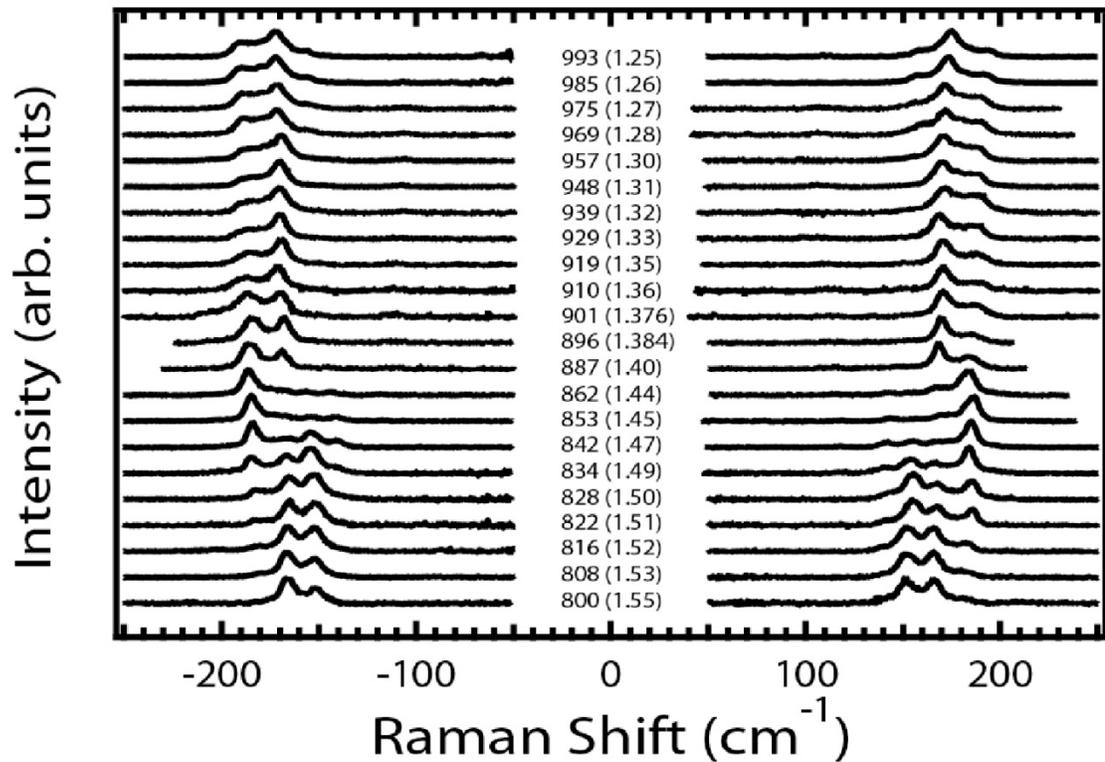


Fig.A 4 - Stokes and anti-Stokes Raman spectra in the RBM region for a bulk SWNT powder measured with 22 laser excitation wavelengths between 800 nm (bottom) and 993 nm (top). The corresponding wavelengths in nm (energies in eV) are specified. Each spectrum was recorded with 5 min exposure. The power impinging on the sample was kept below  $500 \mu\text{W}/\mu\text{m}^2$  to avoid laser heating. Spectra are normalized according to their maximum intensity and offset for clarity.

From a practical point of view, alignment of the laser beam was needed upon changing the excitation wavelength. The misalignment was mainly due to the variation of the beam pointing of the Ti-sapphire laser and to the deviation of the beam induced by the VBG filters. The first is a small correction and the last was simplified by improvement to the design of the filters in order to keep the beam pointing stable at any angle. With the current setup, the horizontal translation of the laser beam is lower than 0.1 mm per 100 nm of wavelength tuning range and it took only few minutes to change the wavelength of the excitation, including the

general alignment of the beam, refocusing (microscope and entrance lens) and tuning of the filters.

#### IV. CONCLUSION

We designed two new light filters based on thick VBG imprinted in PTR glasses and placed them in a tandem configuration that is adapted for resonance Raman spectroscopy. Using control experiments, a bandwidth below  $10 \text{ cm}^{-1}$  as well as a wavelength tunability range well over 200 nm in the near-infrared was demonstrated. Optical density of at least 4 was measured for the out-of-band suppression of the LLF and the rejection line of the NF. The throughput of both filters was measured to be 50% and above. We demonstrated using standard samples that the tandem of VBG can effectively serve to measure both the Stokes and anti-Stokes bands down to  $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$  with low background signal. Moreover, the pointing stability of the VBG allowed to scan in only few hours resonance Raman spectra of a bulk SWNT sample at 22 different excitation lines between 800 and 990 nm. Although limited to  $\text{OD}=4$ , the combined effects of the VBG LLF and NF filters enable high-performance Raman applications in the NIR.

Since the VBG LLF is based on a non-dispersive technology, its use was found to be effective in removing unwanted laser fluorescence. Therefore, the LLF can also be used in standard Raman applications in order to provide sharper laser line and reject unwanted light (ASE, pump residues) of common tunable lasers. The performances of the LLF are constant over the whole tuning range and no side-lobes are observed. Moreover, such filters can actually be designed to work in the visible range up to 400 nm. The use of the LLF in combination, for example, with a triple stage spectrometer will therefore offer advantages to standard Raman setup such as allowing measurements at lower Raman shift, higher throughput, easy tunability and no constrain on the optics (such as focusing and re-collimating lenses).

The main drawback of the VBG tunable filters is certainly their limited angular acceptance ( $\approx 1$  mrad). For highly reflective samples, this limitation imposes the use of a good beam collimation or/and confocal microscopy collection schemes. Another complication comes from the fact that a tandem of VBG LLF and NF was necessary to achieve the high performance in Raman experiments. This is mainly due to the limited attenuation of the NF at OD=4. In order to simplify the setup with only one VBG element, i.e. the NF combined with another laser filtration scheme such as interferential filters, improvement of VGB technology will be required. This is likely possible since progress in thick VBG manufacturing toward OD of 6 presents no major technical problem. On a different aspect, the material itself (PTR glasses) guarantees high life time and damage resistance. The use of PTR glasses however limits the accessible wavelength for the notch filter to the near-infrared.

In summary, the LLF combined to NF based on VBG technology offers a new alternative to dispersive monochromators (double or triple spectrometers) in terms of tunability and closer access to the Rayleigh line. The throughput is advantageous since it compares to that of interferential filters (holographic notch filters). The VBG filters described in this paper will be of great interest in research fields requiring high throughput Raman, access to Stokes and anti-Stokes regions and to low Raman shift and/or excitation wavelength tuning such as in resonance Raman spectroscopy.

## V. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thank M.-C. Croteau for technical assistance, S. Francoeur and J.-L. Sauvajol for valuable discussions. The authors thank B. Simard from the National Research Council of Canada for providing the carbon nanotubes. F. M. acknowledges the receipt of a FQRNT postgraduate scholarship. This project is supported by the

Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Canada Research Chair (CRC).

---

# Chapitre 3

## Précisions sur le système

### 3.1 – Alignement

Sont présentées ici des précisions sur l'alignement du système allant de la source au système de détection. Sont aussi inclus les problèmes pouvant survenir lors de l'utilisation du système. Il est à noter que toutes pièces d'optique utilisées (miroirs, pellicule, objectif, etc.) ont été choisies de manière à être efficaces dans le proche infrarouge. Le système opérant dans cette gamme de longueurs d'onde, ces performances sont de cette façon optimisées.

#### 3.1.1 - Laser

La source utilisée est un laser de modèle 3900S de *Spectra Physics*. Il s'agit d'un laser Titane-Saphir opérant en continu sous l'influence d'un laser de pompe Centennia (5 W), aussi de *Spectra Physics*. La longueur d'onde peut être ajustée de 700 à 1100 nm et la puissance maximale en sortie est d'environ 1 W à la longueur d'onde de 830 nm. Toute autre longueur d'onde peut avoir un minimum de 20-30 mW en sortie.

Afin de faire laser le cristal de Titane : Saphir, il est suggéré de se référer au manuel du laser décrivant la procédure à suivre. Une main avisée devrait procéder à cette étape. Une fois le laser opérationnel, seuls les miroirs de cavité peuvent être ajustés de l'extérieur du boîtier. Ces miroirs sont suffisants pour optimiser la puissance de sortie du laser à moins que la condition de laser ne soit perdue auquel cas le boîtier doit être ouvert pour répéter la procédure d'alignement du manuel. Pour éviter que cela ne survienne, suivre les instructions suivantes concernant l'accordabilité du laser.

Une vis micrométrique située sur le dessus de l'appareil permet de faire tourner la lame biréfringente se trouvant à l'intérieur du boîtier et par le fait même ajuster la condition de résonance de la cavité laser permettant ainsi de varier la

longueur d'onde de sortie du laser. Les miroirs d'entrée et de sortie accessibles de l'extérieur (à l'avant et à l'arrière du boîtier) doivent être ajustés tour à tour afin d'optimiser la puissance de sortie et ainsi assurer la qualité du faisceau. Pour ce faire, un puissance-mètre peut être placé devant la sortie pour assurer la précision de cette optimisation. Lorsque la longueur d'onde doit être variée de beaucoup ( $>20$  nm), il est suggéré de procéder par itération c'est-à-dire de varier la longueur d'onde de quelques nm pour ensuite optimiser la puissance. Encore une fois, le puissance-mètre est très utile pour assurer l'optimisation de la puissance de sortie et surtout, éviter la perte de la condition laser lors de grande variation de longueur d'onde.

### **3.1.2 Le filtre laser**

La résonance de Bragg étant très sensible, cet appareil nécessite une grande minutie d'alignement. Afin que l'entrée dans le FL se fasse de manière propre, le faisceau provenant de la source doit être i) ajusté afin d'être parfaitement de niveau avec la table optique ii) à la hauteur de l'entrée du FL (voir plus loin) et iii) perpendiculaire à la face avant du FL. Pour ce faire, deux iris peuvent être ajustés à la hauteur désirée puis insérés dans le chemin optique menant au FL. Afin d'obtenir la condition iii), les iris peuvent être placés sur une ligne de trou de vis étant perpendiculaire à la face concernée du FL. En ajustant deux miroirs situés sur ce chemin, l'ajustement du niveau et de la hauteur est facilement atteint. L'entrée du FL est munie d'un trou d'environ 2 cm de diamètre et son centre correspond à l'endroit où devrait passer le faisceau laser incident. Si le faisceau est trop haut, il sera tronqué par le miroir permettant à la résonance de sortir du boîtier du filtre.

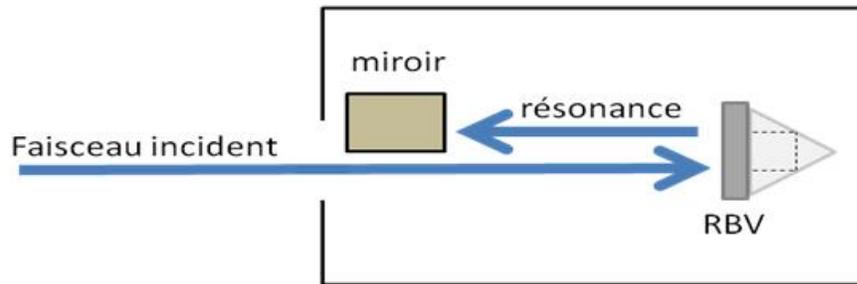


Figure 18 – Schéma de l'entrée du faisceau incident dans le filtre laser vu de côté. Le miroir de réflexion vers la sortie ne doit pas gêner l'entrée du faisceau.

Une fois le faisceau bien entré dans le boîtier, l'angle du RBV (celui des trois correspondant à la longueur d'onde utilisée) peut être varié, à l'aide du logiciel *Physpec* de *Photon etc.*, de manière à ce que la résonance sorte du boîtier. Il est aussi possible de tourner manuellement la tourelle du FL à l'aide de la roue placée à l'extérieur du boîtier. Cependant, cette roue tourne très rapidement et la condition de résonance est dure à percevoir. Mieux vaut donc procéder à l'aide du logiciel. Encore une fois, le puissance-mètre est un outil primordial pour cette partie de l'alignement. En le déposant devant la sortie du FL, il sera possible d'optimiser la puissance de sortie en ajustant finement l'angle du RBV. Pour savoir s'il s'agit bien de la résonance, l'angle peut être varié de quelques dixièmes de degré. Si l'emplacement du faisceau change, il s'agit d'une pure réflexion et non de la résonance désirée. De plus, une réflexion aura sensiblement la même puissance si le RBV est tourné alors que la résonance en sera grandement affectée, même pour de petites variations d'angle. Typiquement, la puissance de sortie recherchée est autour de 40-50% de la puissance d'entrée. Bien que ceci puisse sembler drastique comme atténuation, il est à noter que la puissance d'entrée est de l'ordre de quelques centaines de milliwatts et que, même avec cette faible transmission, la puissance incidente sur l'échantillon sera plus que suffisante.

La propreté du faisceau en sortie de l'appareil dépend grandement de celle à son entrée. Si ce dernier semble déformé, la première étape consiste à tenter de

réaligner le laser excitateur. Il se peut que le faisceau incident sur le filtre soit satisfaisant et qu'il en soit déformé en sortie. Dans ce cas, la première chose à vérifier est si le faisceau de sortie est complètement réfléchi par le miroir représenté à la figure 18. Si le faisceau est trop bas, il est possible d'en voir une partie ressortir à l'avant de l'appareil. En effet, la partie non réfléchie par le miroir ressortira par le trou d'entrée de la face avant du boîtier. Pour pallier à ceci, le faisceau peut être légèrement monté. Si cela entraîne qu'il soit coupé par le miroir, la situation est plus critique. Il est possible qu'il soit nécessaire d'incliner quelque peu les RBV sur leur support (le triangle équilatéral). Cependant, ceci ne s'est produit que lors de l'installation des filtres et les étapes mentionnées ci-haut ont été effectuées. Aucun ajustement n'a par la suite été nécessaire.

### **3.1.3 Le microscope**

L'étape suivante de l'alignement du système est l'envoi de l'excitation sur l'échantillon. Pour ce faire, un microscope a été monté de toutes pièces de manière à pouvoir utiliser différentes puissances d'objectif.

Le faisceau maintenant purifié par le FL est dirigé à l'aide de miroirs vers une lame séparatrice disposée à  $45^\circ$  par rapport à la direction du faisceau. Afin d'éliminer les raies «fantômes» provenant de lame épaisse, une pellicule mince est placée dans le parcours optique pour agir comme une lame séparatrice. La figure 19 montre que cette lame doit permettre la réflexion du faisceau incident vers l'objectif. Encore plus important, elle permet la transmission du faisceau de signal provenant de l'échantillon vers le miroir de sortie. Plus la réflexion est grande, plus les signaux à détecter seront faibles. Il fut donc décidé d'opter pour une transmission d'environ 90% laissant ainsi 10% de réflexion. Puisque la puissance de la raie excitatrice n'est pas un problème (section 3.1.1), il est facile de l'ajuster de manière à obtenir de bons signaux Raman malgré la faible efficacité en réflexion. Tout ceci fait en sorte qu'une grande portion du signal récolté sera dirigée vers l'appareil de détection, ce qui augmente la sensibilité du système sans pour autant affecter la puissance incidente sur l'échantillon.

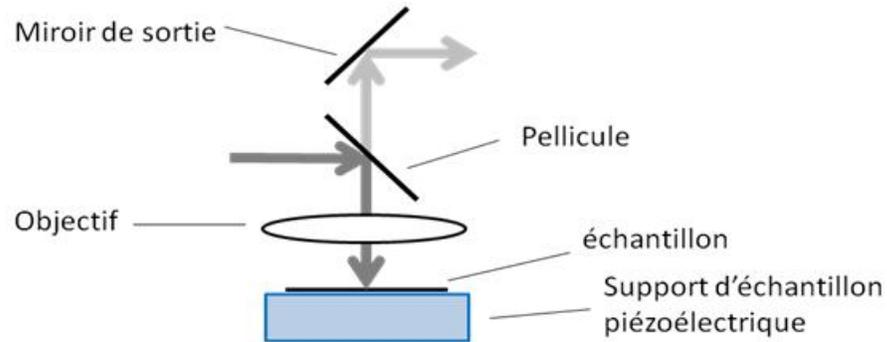


Figure 19 – Schéma du microscope pour la focalisation et le positionnement du faisceau sur l'échantillon.

Après la pellicule, le faisceau est orienté vers l'objectif du microscope permettant la focalisation sur l'échantillon. Dans les microscopes conventionnels, c'est le support d'échantillon qui, lorsque monté ou abaissé, permet la mise au point sur l'échantillon. Dans ce système, une tourelle pouvant contenir quatre objectifs est fixée sur une plaquette micrométrique permettant un ajustement en hauteur. C'est donc au moyen de cette plaquette que la mise au point est effectuée. La principale motivation derrière ce choix est que le système devait être en mesure de fournir un positionnement très précis du laser à un endroit sur l'échantillon. Pour ce faire, un système de positionnement piézoélectrique (*Nanocube XYZ Piezo System* de *Physik Instrumente*) agit comme support d'échantillon. Il permet des mouvements de 350 microns selon les axes X et Y et de 100 microns selon Z avec une précision nanométrique. Or, pour être en mesure de focaliser le laser sur l'échantillon, un déplacement bien plus grand que 100 microns est nécessaire et c'est pourquoi la tourelle est mobile sur plusieurs centimètres. Cette grande mobilité permet aussi de relever l'objectif afin d'avoir facilement accès à l'échantillon.

Un système de lumière blanche et de caméra permet de voir l'échantillon et/ou le laser sur un écran. Pour envoyer la lumière blanche dans le microscope, un simple filtre neutre de densité (O.D.3) est monté sur un pivot (flip) et situé sur le

chemin du faisceau laser incident. Cela permet donc d'illuminer la portion de l'échantillon où frappera le laser. Le choix d'un filtre neutre de densité plutôt qu'un miroir vient du fait qu'il sera possible, de cette manière, d'avoir et la lumière blanche et une fraction du laser sur l'échantillon. Cela est donc très utile pour positionner de manière précise le laser sur une portion de l'échantillon. Pour capter la lumière blanche et voir l'échantillon, un miroir peut être placé dans le chemin du faisceau de signal afin d'envoyer toute lumière vers la caméra. Ce miroir peut ensuite être pivoté de manière à laisser passer le signal vers le spectromètre. Ceci étant dit, pour focaliser le laser de manière propre sur l'échantillon, il suffit de le situer sur la caméra pour ensuite bouger légèrement deux miroirs du chemin optique incident. La condition idéale est un faisceau qui s'ouvre bien rond à l'écran c'est-à-dire que lorsque légèrement défocalisé, le laser devrait apparaître rond et non ovale ou évasé.

Finalement, il est fort utile de placer, dans le chemin optique menant du FL au microscope, deux iris fixes de manière à faciliter le réalignement au besoin. Le laboratoire est aussi muni de plusieurs lasers à longueur d'onde fixe: 488 nm, 532 nm, 632 nm et 785 nm. Ces deux iris peuvent donc servir de guide advenant le cas où le système serait utilisé en longueur d'onde fixe. Il suffit de faire passer le laser utilisé dans l'ouverture des iris afin d'obtenir un faisceau passant par l'objectif et facilement observable sur la caméra. Par la suite, de légers ajustements peuvent être nécessaires afin de retrouver un faisceau qui s'ouvre bien rond et situé au centre de la caméra.

#### **3.1.4 Le filtre coupe-bande**

À sa sortie du microscope, le faisceau contenant la raie élastique et le signal Raman est dirigé vers le FCB. Il s'agit ici de la partie la plus critique de l'alignement en vue de l'obtention des caractéristiques décrites dans l'article plus haut.

Tout d'abord, tout comme pour le FL, le FCB requiert un faisceau propre possédant les trois caractéristiques mentionnées à la section 3.1.2. La hauteur du

faisceau devrait être ajustée de manière à être environ 0.25 cm en dessous du centre de l'orifice d'entrée du FCB. Cette hauteur vise à avoir un faisceau qui entre tout juste sous le coin de cube situé à l'avant de la tourelle de rotation des RBV. De plus, la position idéale du faisceau est environ à 0.25 cm à gauche du centre de l'ouverture (fig. 20 a).

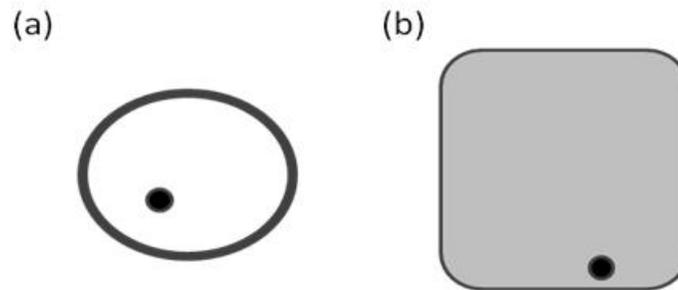


Figure 20 – Endroit idéal où devrait passer le faisceau de signal pour l'entrée dans le filtre coupe-bande. (a) l'entrée du boîtier et (b) sur le RBV en position parallèle à la face d'entrée.

Ceci permet d'avoir une meilleure plage d'accordabilité du filtre. En effet, la rotation de la tourelle entraînera le faisceau à sortir du RBV (faisceau (a) figure 21) ou à être coupé par le RBV suivant (faisceau (c) figure 21) dépendamment qu'il soit trop à gauche ou à droite respectivement. L'idéal est d'être en mesure de voir sur le RBV où le faisceau arrive à l'aide d'un viseur infrarouge. Pour ce faire, le couvercle du boîtier doit être retiré. Pour cette raison, le FCB devrait toujours être situé près du bord de la table optique. Il sera plus aisé de s'y pencher pour voir le faisceau à l'intérieur de la cellule du FN. Le point à viser est le centre droit (fig. 21 b) du RBV lorsque ce dernier est à angle normal, c'est-à-dire parallèle à la face avant du boîtier. Cette position donnera donc le maximum d'accordabilité au système. C'est donc le compromis entre les faisceaux (a) et (c) de la figure 21.

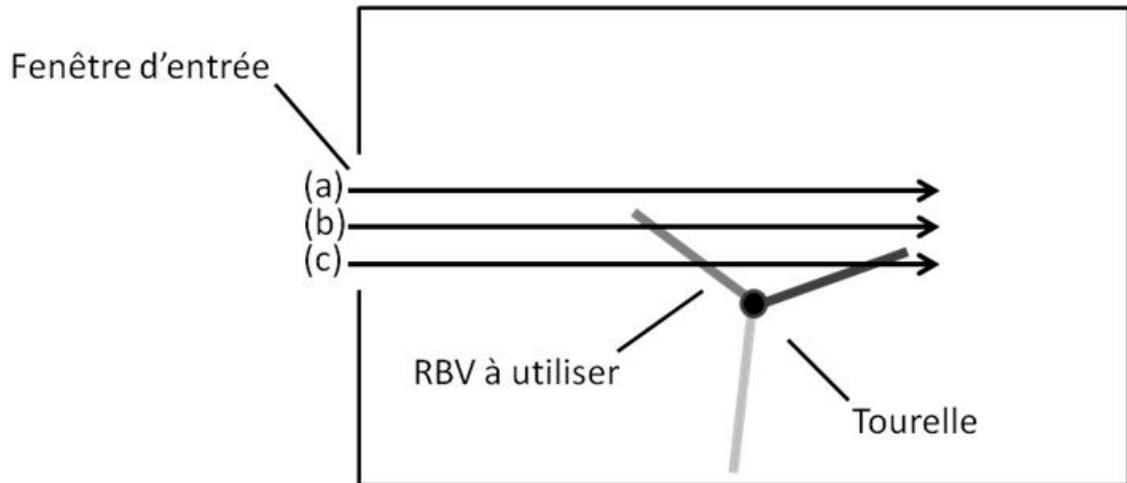


Figure 21 – Schéma de l'entrée du faisceau de signal dans le filtre coupe-bande. Les faisceaux (a) et (b) représentent les situations à éviter lors de l'alignement. En (a), le faisceau sort du RBV lorsque ce dernier est tourné. En (c), il se heurte au RBV suivant.

Une fois le faisceau correctement dirigé dans le FCB, il est possible de s'assurer qu'il y passe bien en regardant tout simplement s'il ressort du boîtier à la sortie. Par la suite, il suffit de l'ajuster finement pour que les quatre passages sur le RBV soient un par-dessus l'autre. Chaque passage diffuse la lumière et est donc perceptible. Le viseur infrarouge est la seule façon de voir les points de diffusion du faisceau qui sont situés à l'intérieur de la cellule (voir fig.16 et 17). Il est possible de voir trois des quatre passages, l'autre étant situé trop haut et physiquement impossible à voir due à la géométrie du FCB. Si ces trois passages sont un par-dessus l'autre, le quatrième le sera forcément. Idéalement, le miroir permettant l'envoi dans le FCB devrait être placé sur un dispositif pouvant bouger de gauche à droite en relatif à la face avant du boîtier. De cette façon, il sera simple d'obtenir la condition mentionnée ci-haut avec un léger mouvement de gauche à droite. Si ce mouvement est trop prononcé et entraîne une des situations non désirables de la figure 21, il est préférable de réajuster la position des miroirs jusqu'à ce que le

faisceau frappe au bon endroit tout ayant les quatre passages un au-dessus de l'autre.

Pour vérifier le bon alignement du faisceau, la tourelle du FCB peut être tournée de manière à obtenir l'extinction de la raie élastique par l'obtention de la condition de résonance. Ceci ne montre que qualitativement que l'alignement est réussi. Pour l'optimisation, il faut se référer à la section 3.2.2 sur l'optimisation du signal.

### **3.1.5 Le spectromètre**

La faible acceptance angulaire du FCB fait en sorte que toute portion de la raie élastique qui arrive avec une déviation plus grande que 1 mrad n'est pas éliminée. Il en résulte que, en condition de résonance, le faisceau de signal possède une «aura» contenant cette raie élastique non éliminée. La portion centrale du faisceau est celle qui sera intéressante à analyser car elle contient la portion filtrée du faisceau de signal. Un iris peut être déposé le long du chemin optique menant au spectromètre de manière à physiquement se départir de cette lumière non désirable. L'ouverture de l'iris est ajustée de manière à épouser le mieux possible la partie sombre (filtrée) du faisceau. À noter que la fente du spectromètre peut aussi bloquer cette lumière, mais il est plus efficace d'utiliser l'iris qui, de par sa forme circulaire, assure un meilleur blocage. En replaçant le FCB hors résonance (pour voir le faisceau soit avec la carte infrarouge ou avec le viseur) et en utilisant quelques miroirs, le faisceau peut être aligné dans la fente d'entrée du spectromètre. Une fois le faisceau bien centré sur la fente (en hauteur et en largeur), une lentille de 10 mm de longueur focale est utilisée afin de focaliser le faisceau sur la fente pour augmenter la résolution du spectromètre. Lors de l'ajout de la lentille, il est primordial que ceci n'affecte pas la position du faisceau c'est-à-dire que ce dernier doit encore être centré sur la fente du spectromètre.

### **3.2 : Optimisation du signal**

Une fois le signal entrant dans le spectromètre, il y a plusieurs façons de l'optimiser. Cette section se concentre sur l'optimisation de signal mesuré sur la caméra CCD du spectromètre et non sur la puissance à envoyer sur un échantillon ou même sur la longueur d'onde à utiliser. Il s'agit de discuter des méthodes pouvant être utiles pour augmenter le rapport signal/bruit. On se concentre donc sur la portion du système située après le microscope et dans le cas où un signal est déjà mesurable sur la caméra.

#### **3.2.1 La focalisation**

Cette partie devrait être la première à être tentée lors de l'optimisation. Elle consiste simplement à faire varier la distance entre l'échantillon et l'objectif de manière à avoir un faisceau de signal le plus collimaté possible. Ceci viendra donc faire en sorte que le FCB, dont l'acceptance angulaire est limitée, pourra fonctionner à de meilleures conditions. Si le faisceau est trop divergent, le FCB ne filtrera qu'une partie minime de la raie élastique causant alors plus de lumière parasite à l'intérieur du spectromètre. Autre aspect important de cette manœuvre, plus le faisceau est collimaté, plus le signal Raman est concentré au centre de ce dernier et entrera alors dans le spectromètre. La hauteur de la tourelle de l'objectif peut être variée de haut en bas tout en observant le signal. Lorsque l'intensité est maximale, il est possible de l'ajuster plus finement à partir du système de positionnement piézoélectrique.

#### **3.2.2 L'atténuation du FCB**

Probablement la partie la plus sensible du système, le FCB peut être optimisé de manière à atténuer le plus possible la raie élastique. Pour ce faire, on doit mesurer directement la raie du laser. Il est primordial de placer une densité optique (O.D.4) dans le chemin optique menant au spectromètre de manière à protéger la caméra contre l'éblouissement. Ceci permet aussi de mesurer un nombre de coups raisonnable, car, même si elle est filtrée, la raie élastique est très intense et sature facilement le détecteur. Lorsque ceci est fait, le logiciel

d'acquisition peut être placé en mode continu (temps d'acquisition  $\approx 0.05$  s, en autant que la caméra ne sature pas) et l'angle du RBV peut être varié de manière très sensible ( $\approx 0.01^\circ$ ) jusqu'à ce que le nombre de comptes sur la raie du laser soit minimal. Ceci assure le meilleur positionnement angulaire du FCB. Lorsque toute autre composante de l'alignement est changée (par exemple, la hauteur de l'objectif pour la focalisation), il est recommandé de procéder à l'étape ci-haut. Le FCB est très sensible et toute variation du faisceau peut facilement entraîner la condition de résonance à varier.

### **3.2.3 La fente d'entrée**

Si l'alignement sur la fente d'entrée est bien fait, il est pratiquement inutile de procéder à cette partie de l'optimisation. Cependant, à mesure qu'une expérience avance, il est possible que de légères déviations du faisceau rendent nécessaire l'ajustement sur la fente d'entrée. En maintenant la fente à 0.2 mm d'ouverture, le signal devrait y être maximal (le fabricant de la lentille spécifie un faisceau d'environ 0.1-0.2 mm au point focal). Pour s'en assurer, on peut bouger le miroir situé tout juste avant la lentille d'entrée de gauche à droite par rapport à la fente et observer le signal. Lorsque ce dernier est maximal, l'ajustement est complété.

## **3.3 Expérience en longueur d'onde accordable**

Voici les étapes typiques d'une expérience sur un échantillon et où la longueur d'onde est variée. Il s'agit, entre autres, des étapes suivies lors du changement de longueur d'onde dans la prise de mesure sur l'échantillon de NTC dans l'article du chapitre 2. Premièrement, il va de soi qu'un signal Raman doit être mesuré à partir des étapes d'alignement citées à la section 3.1. Par la suite, les étapes de la section 3.2 doivent être effectuées pour assurer les meilleures conditions d'utilisation possible. Lorsque ceci est fait, l'expérience peut commencer.

Premièrement, la longueur d'onde est ajustée et la puissance de sortie du laser est optimisée. Ensuite, le FL doit être placé en résonance sur cette longueur d'onde à l'aide d'un puissance-mètre placé à sa sortie et en variant l'angle du RBV à l'aide du logiciel *Physpec*. Par la suite, un léger réajustement du faisceau dans le microscope peut être nécessaire afin qu'il s'ouvre bien rond tel que décrit à la section 3.1.3. Encore une fois, l'étape critique du changement de longueur d'onde est l'optimisation du FCB. L'intensité de la raie élastique devrait être à son minimum lorsque ce filtre est à la bonne position angulaire. Une fois ces étapes d'optimisation complétées, s'assurer qu'un signal Raman est détectable afin de poursuivre vers l'optimisation de ce dernier. Pour ce faire, les étapes de la section 3.2 peuvent être répétées afin d'obtenir la meilleure intensité.

#### **3.4 Remarques supplémentaires**

Pour quiconque désire rendre opérationnel ce système, il est suggéré d'utiliser un échantillon bien connu et dont le signal Raman est intense. Cela rendra plus aisées les étapes d'optimisation et surtout d'alignement du système. En effet, l'étape la plus corsée pour le fonctionnement du système est d'obtenir un signal sur la caméra CCD. Une fois cette étape réussie, l'optimisation et l'alignement fin peuvent débuter. L'échantillon utilisé peut, par exemple, être un substrat de silicium avec une raie assez intense à  $521 \text{ cm}^{-1}$ . De plus, cet échantillon offre une grande réflexion du faisceau laser rendant visible le faisceau de signal. Ceci aide grandement les étapes des sections 3.1.4 et 3.1.5. Il est possible de procéder à l'alignement du système en entier à l'aide d'un miroir au lieu d'un échantillon. De cette façon, le faisceau de signal est intense et par le fait même plus aisé à aligner jusqu'au spectromètre.

Lorsque l'alignement est bien réglé, il est possible de mesurer jusqu'à  $\approx 20 \text{ cm}^{-1}$  en utilisant le réseau à  $1800 \text{ tr/mm}$  et  $\approx 70 \text{ cm}^{-1}$  en utilisant le réseau à  $900 \text{ tr/mm}$ . Pour vérifier cette caractéristique, la longueur d'onde centrale mesurée par la caméra doit être réglée de manière à ce que l'extrémité du spectre corresponde à  $30\text{-}40 \text{ cm}^{-1}$ . Par la suite, il suffit de mesurer le bruit produit par la

raie élastique à mesure que la longueur d'onde centrale est diminuée. La longueur d'onde du laser s'approche donc des premiers pixels de la caméra CCD. Lorsque le signal s'exalte, c'est que les premiers pixels de la caméra reçoivent la queue de la raie élastique. Cette situation est évidemment à éviter dans les mesures car le signal Raman sera noyé par ce bruit. Repérer la longueur d'onde centrale minimale permettant un bruit de fond «normal» et ne jamais aller en dessous de cette valeur lors d'acquisition de spectre. Dans la plupart des expériences, les basses fréquences sont peu étudiées. Il est donc très aisé d'aligner le système de manière à ce que ce dernier mesure des fréquences au-delà de  $50 \text{ cm}^{-1}$ .

Toutes les étapes présentées à la section 3.2 sur l'optimisation ne sont pas indépendantes l'une de l'autre. Par exemple, un ajustement du focus sur l'échantillon peut mener le faisceau à être dévié légèrement et à être partiellement bloqué par la fente du spectromètre. Il faut donc procéder avec logique lorsque le signal doit être optimisé.

### **3.5 Mesures possibles sur le système**

En plus des composantes décrites ci-dessus du système de spectroscopie Raman accordable, le montage a été complété de plusieurs autres éléments. Entre autres, un deuxième spectromètre munit d'une caméra InGaAs permettant la mesure de lumière de 1000-2200 nm. Ceci permet donc la mesure de photoluminescence des nanotubes de carbone qui est dans cette gamme de longueurs d'onde. Cependant, puisqu'il s'agit d'une barrette, la fonction d'imagerie n'est pas possible avec cette caméra comme elle l'est pour la caméra CCD au silicium (formée de pixels). Puisque le microscope a été conçu de manière à permettre l'insertion de sonde électrique (pointes) sous l'objectif, des mesures couplant à la fois le transport électrique et les propriétés optiques comme l'électroluminescence sont aussi possibles. L'espace laissé sous le microscope permet aussi d'y insérer un cryostat pour ainsi ajuster la température de l'échantillon et en étudier l'influence sur les propriétés optiques. En plus de la diffusion Raman accordable, des lasers à longueur d'onde fixe peuvent être alignés

par de simples miroirs pivotants sur le microscope. Ces lasers permettent actuellement l'excitation aux longueurs d'onde de 488 nm, 532 nm, 633 nm et 785 nm, ce qui complète la gamme dans le proche infrarouge obtenue avec le titane : saphir. Pour permettre des mesures de diffusion Raman aux longueurs d'onde discrètes de ces lasers, des filtres interférentiels et des filtres holographiques coupe-bande peuvent être insérés dans le parcours optique afin de purifier la raie excitatrice et d'éliminer la raie élastique du faisceau de signal. Ces filtres sont très performants et permettent des mesures de diffusion Raman sur des nanotubes individuels.

En bref, le système présentement en place permet des mesures de diffusion Raman, de photoluminescence, d'électroluminescence, de diffusion Rayleigh, d'imagerie de photoluminescence et d'imagerie Raman. Le tout pouvant être détecté sur une caméra CCD 2D au silicium ( $\approx 350\text{-}1100$  nm) ou sur une barrette CCD à l'InGaAs ( $\approx 1000\text{-}2200$  nm).

# Conclusion

Finalement, le travail effectué dans ce mémoire montre la viabilité d'un nouveau système de spectroscopie Raman accordable en longueur d'onde dont les filtres sont constitués de réseaux de Bragg en volume présentant des résonances bien définies. Ce système a été entièrement conceptualisé, construit et caractérisé de manière à opérer dans une gamme de longueurs d'onde située entre 800 et 1100 nm. De plus, le système a été conçu de manière à être complété par plusieurs composantes permettant des mesures électro-optiques à plusieurs longueurs d'onde et à différentes températures sur des échantillons de nanotubes de carbone. Cette nanostructure est étudiée par le groupe de recherche du professeur Martel.

Les filtres utilisés sont faits de verres photo-thermo-réfractif dont l'indice de réfraction peut être varié par illumination UV suivie d'un recuit à  $\approx 500^\circ\text{C}$ . Ce type de matériau a été utilisé dans le but d'obtenir un système facilement accordable et capable de mesurer à basses fréquences. Chacun de ces réseaux possède une largeur de bande en dessous de  $10\text{ cm}^{-1}$  ( $2.4\text{ cm}^{-1}$  et  $9.0\text{ cm}^{-1}$  pour les filtres laser et coupe-bande respectivement). Ceci permet donc la purification de la raie excitatrice tout en laissant la possibilité de mesures à très basse fréquence. De plus, le FL a été délibérément conçu de manière à posséder une largeur de bande plus étroite que le FCB. De cette façon, l'atténuation de la raie élastique est simplifiée.

Les limites de performance ont été démontrées à l'aide d'un échantillon de soufre. La raie Raman à  $27\text{ cm}^{-1}$  a été clairement définie avec l'aide du réseau à 1800 tr/mm du spectromètre de détection. Des mesures du bruit près de la raie élastique ont montré qu'il était possible de mesurer des signaux à  $\approx 20\text{ cm}^{-1}$  (réseau 1800 tr/mm). Un échantillon de nanotubes de carbone a été utilisé pour démontrer la facilité à varier la longueur d'onde. 22 spectres de la zone des modes de

respiration radiale ont été recueillis à des longueurs d'onde d'excitation allant de 800-990 nm. On y voit différentes résonances apparaître à mesure que l'énergie d'excitation est variée. Il n'a pas été possible d'aller plus haut en longueur d'onde simplement à cause de la limite de détection de la caméra CCD utilisée.

Chaque partie du montage (du laser à la détection) a fait l'objet d'une attention particulière en rapport à l'alignement et à l'optimisation du signal Raman. Des points critiques auxquels un utilisateur devrait s'attarder ont été soulevés. De ceux-ci, l'alignement du faisceau de signal dans le FCB ainsi que l'optimisation de l'angle de ce dernier sont les plus importants lors d'une expérience de diffusion Raman menée sur ce système.

En terminant, il est à noter que ce travail ne représente que les premiers pas d'une technologie naissante visant à utiliser les réseaux de Bragg en volume comme filtre optique. Plusieurs difficultés ont été soulevées dans l'article qui devront être redressées si cette technologie veut un jour surpasser les méthodes actuelles telles les spectromètres à triple réseaux. En particulier, l'acceptance angulaire des filtres complique grandement l'injection du faisceau à l'intérieur de ces derniers. Une légère déviation entraîne une mauvaise atténuation au niveau du filtre notch qui se répercute en une impossibilité de mesurer un signal propre sur la CCD. Aussi, la faible atténuation en comparaison avec des filtres notch «standards» (O.D.4 vs O.D.8) fait en sorte que les échantillons hautement réfléchissants sont très difficiles à mesurer car la raie élastique y est très intense. Il serait donc pratiquement impossible, pour l'instant, d'utiliser ce genre de système pour mesurer, par exemple, des molécules uniques disposées sur un substrat réfléchissant tel le silicium. Le signal Raman serait noyé dans le bruit causé par la raie élastique.

Cependant, les mesures de ce travail montrent le grand potentiel d'une telle technologie. Elle offre la possibilité d'effectuer des mesures à basses fréquences tout en restant aisément accordable. Les développements dans la technologie des

réseaux de Bragg permettront sans aucun doute d'opérer de tel système dans le visible et même l'ultraviolet L'amélioration de la collimation des lasers augmentera définitivement les performances des filtres optiques à base de réseaux de Bragg en volume, jusqu'à maintenant limitées par la faible acceptance angulaire de ce type de dispositif. Ce mémoire présente donc les premiers pas d'une technologie qui pourrait permettre de regrouper tous les aspects de la spectroscopie Raman sur un même système.

## Bibliographie

1. **Z. Genga, S. Feng.** *Phys. Lett. A.* 2010, Vol. 375, 2, pp. 214-219.
2. **E. Anglaret, F. Dragin, A. Penicaud, R. Martel.** *Journal of phys. chem. B.* 2006, Vol. 110, 9, pp. 3949-3954.
3. **Aroca, R.** *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy.* Chichester : John Wiley & Sons Ltd, 2006. 978-0-471-60731-1.
4. **V. N. Popov, P. Lambin.** *Carbon Nanotubes.* Dordrecht : Springer, 2006.
5. **Dresselhaus, M. S., et.al.** *Carbon.* 2002, Vol. 40, 2043-2061.
6. **Blais-Ouellette, S.** *Method and apparatus for a Bragg Grating tunable filter.* 7,557,990 US, 2009-7-Juillet.
7. **Glebov, L. B.** *Encyclopedia of smart materials.* New York : Wiley, 2002. Vol. 2.
8. **O. M. Efimov, L. B. Glebov, et H. P. Andre.** *Appl. Opt.* 2002 йил, Vol. 41, 10, pp. 1864-1871.
9. **Long, Derek A.** *The Raman effect.* New York : John Wiley & sons, 2002.
10. **C.A.Coulson, M.W.Thomas.** *Acta Cryst. B.* 1971, Vol. 27, pp. 1354-1359.
11. **Smith, E. Dent et G.** *Modern Raman Spectroscopy A Practical Approach.* Chichester : John Wiley & Sons, 2005.
12. **M. A. Pimenta, et.al.** *Phys. Rev. B,* 1998, Vol. 58, 24.
13. **M.S.Dresselhaus, G.Dresselhaus et R.Saito.** *Carbon.* Vol. 33, 7, pp. 883-891.
14. **M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio.** *Physics Reports.* 2005, Vol. 409, pp. 47-99.
15. **M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, M. Hofmann.** *Vibrational Spectroscopy.* 2007, Vol. 45, pp. 71-81.
16. **M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus et J. C. Charlier.** *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A.* 2004, Vol. 362, pp. 2065-2098.
17. [Online] <http://www.photon.t.u-tokyo.ac.jp/~maruyama/kataura/kataura.html>.
18. **A. G. Souza Filho, et.al.** *Phys. Rev. B.* 2004, Vol. 69, 115428.

19. **R. Saito, G. Dresselhaus et M. S. Dresselhaus.** *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. London : Imperial College Press, 1998.
  20. **V. N. Popov, L. Henrard et P. Lambin.** *Phys. Rev. B.* 2005, Vol. 72, 035436.
  21. **V.N.Popov, L.Henrard et P.Lambin.** *Nano Letters.* 2004, Vol. 4, 9.
  22. **A. Jorio, et. al.** *Phys. rev. B.* 2001, Vol. 63, 245416.
  23. **A.Jorio, et. al.** *Phys. Rev. B.* 2002, Vol. 65, 155412.
  24. **V. M. Irurzun, M. P. Ruiz, D. E. Resasco.** *CARBON.* 2010, Vol. 48, 10, pp. 2873-2881.
  25. **S. Blais-Ouellette, D. Gagnon, J.-F. Moquin, M. Verhaegen.** *Notch filter system.* PCT/CA2008/000463 2008-12-septembre.
- 
- A1. **I. R. Lewis and H. G. M. Edwards** editors, *Handbook of Raman Spectroscopy* Marcel Dekker, New York, (2001).
  - A2. **J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown,** *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd Edition, Academic press, Amsterdam, (2003).
  - A3. **M. M. Carrabba, K. M. Spencer, C. Rich, and D. Rauh,** *Appl. Spectr.* 44(9), 1558 (1990).
  - A4. **B. Yang, M. D. Morris, and H. Owen,** *Appl Spectr.* 45(9), 1533 (1991).
  - A5. **C. L. Schoen, S. K. Sharma, C. E. Helsley, and H. Owen,** *Appl. Spectr.* 47(3), 305 (1993).
  - A6. **D. Psaltis,** *Science* 298, 1359 (2002).
  - A7. **S. Blais-Ouellette,** Method and apparatus for a Bragg grating tunable filter, US Patent No. 7557990.
  - A8. **S. Blais-Ouellette, M. Verhaegen, J.-F. Moquin, and D. Gagnon,** Volume Holographic Notch Filter System, US Patent No. PCT/CA2008/00463 (pending).
  - A9. **L. B. Glebov** in *Encyclopedia of Smart Materials* Vol. 2, p. 770, edited by M. Schwartz, J. Wiley and Sons, New York, (2002).
  - A10. **O. M. E\_mov, L. B. Glebov, and H. P. Andre,** *Appl. Optics* 41, 1864 (2002).
  - A11. **I. Ciapurin, L. Glebov, and V. Smirnov** Modeling of Gaussian Beam Diffraction on Volume Bragg Gratings in PTR Glass, *Practical Holography XIX: Materials and Applications.* Eds: T.H. Jeong, H. Bjelkhagen. *Proceedings of SPIE* 5742, 183 (2005).
  - A12. **H. Kogelnik,** *Bell Syst. Tech. J.* 48, 2909 (1969).

- A13. **R. L. McCreery**, Raman spectroscopy for chemical analysis, Ed. Wiley and Sons, New York, (2000).
- A14. **J. Barbillat, B. Roussel, and E. Da Silva**, J. of Raman Spectr. 30(9), 745 (1999).
- A15. **C. T. Kingston, Z. J. Jakubek, S. Denommee, and B. Simard**, Carbon 42 (8-9), 1657 (2004).
- A16. **S. Reich, C. Thomsen, and J. Maultzsch**, Carbon nanotubes: Basic Concepts and Physical Properties, Wiley-VCH, Weinheim, (2004).
- A17. **L. Alvarez, A. Righi, T. Guillard, S. Rols, E. Anglaret, D. Laplaze, and J.-L. Sauvajol**, Chem. Phys. Lett. 316, 186 (2000).
- A18. **J. C. Meyer, M. Paillet, T. Michel, A. Moréac, A. Neumann, G. S. Duesberg, S. Roth, and J.-L. Sauvajol**, Phys. Rev. Lett. 95, 217401 (2005).
- A19. **H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, I. Umezu, S. Suzuki, Y. Ohtsuka, and Y. Achiba**, Synth. Met. 103, 2555 (1999).
- A20. **M. Paillet, T. Michel, J. C. Meyer, V. Popov, L. Henrard, S. Roth, and J.-L. Sauvajol**, Phys. Rev. Lett. 96, 257401 (2006).
- A21. **T. Michel, M. Paillet, J. C. Meyer, V. Popov, L. Henrard, and J.-L. Sauvajol**, Phys. Rev. B 75, 155432 (2007).
- A22. **M. J. O'Connell, S. Sivaram, and S. K. Doorn**, Phys.Rev. B 69, 235415 (2004).