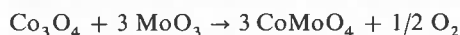


Figure 5.

solide est l'utilisation d'une platine chauffante. A titre d'exemple, nous présentons la réaction entre le trioxyde de molybdène (MoO_3) et l'oxyde de cobalt (Co_3O_4) (2). Cette réaction se fait selon le schéma réactionnel :



Dans ce cas, nous avons utilisé des cristaux de MoO_3 , d'une taille de 50 μm environ, enrobés de grains de Co_3O_4 dont la taille était de l'ordre de quelques microns. Cette réaction s'effectue à la température de 550 °C. Nous avons rapidement porté l'échantillon à cette température. Nous avons suivi l'apparition des raies caractéristiques de CoMoO_4 dans le domaine de fréquence 600 – 1 060 cm^{-1} en effectuant 16 cycles de balayage pendant une durée de 2 heures 40 minutes. (Figure 5). Les spectres enregistrés sont effectivement ceux de la phase α qui est la phase stable de CoMoO_4 à cette température.

Ces exemples laissent prévoir que l'utilisation de la Mole pour l'étude de réactions en phase solide permettra une approche spectroscopique plus fine, car elle autorise l'observation de la réaction au contact même des réactifs. Dans certains cas, l'utilisation du mode image permettrait d'obtenir la distribution spatiale des produits de la réaction.

Bibliographie

- (1) M. E. Garcia-Clavel, M. I. Tejedor-Tejedor, *Anales de Quimica*, 1976, **72**, 349 et 355.
- (2) E. Payen, dans ce fascicule, page 60.

Utilisation de la microsonde Raman pour la spectrométrie des films minces

par M^{me} H. Royer et R. Dupeyrat

(Université P. et M. Curie, Département de recherches physiques, Laboratoire associé au CNRS n° 71, 4, place Jussieu, Tour 22, 75230 Paris Cedex 05, France)

The use of the Raman microprobe for thin film spectroscopy

Raman spectroscopy is one of the techniques used to determine molecular structure in thin films. Raman microprobe enables to measure the radiation scattered by films whose thickness is on the order of 10 nanometers. However, these measurements can only be

performed where the film itself was used as a resonant cavity for the irradiation, or by utilizing the resonant Raman effect (i.e. measure the Raman scattering neon on absorption band).

L'utilisation des méthodes spectrométriques infrarouges (1, 2) d'études des films minces, déjà ancienne, est toujours actuelle (3).

L'utilisation de la microsonde Raman pour l'étude des films minces ou des interfaces pose un problème que ne doivent pas masquer les résultats obtenus sans modification de l'appareillage dans le cas où, les matériaux étant absorbants, on bénéficie de l'exaltation de la diffusion due à la résonance.

Nous avons proposé de partir des résultats obtenus dans l'étude des matériaux massifs ou en grains pour lesquels nous pouvons admettre que la limite inférieure des spectres utilisables correspond à un volume de 1 micron cube, encore faut-il que ce micron cube soit à peu près cubique (13).

L'étude des films est intéressante pour des épaisseurs inférieures au micron (de l'ordre de grandeur des dimensions moléculaires), souvent de l'ordre de la dizaine de nanomètres, quelquefois de l'ordre de nanomètre.

Si l'on admet que, dans les mêmes conditions d'éclairage, il faudrait le même volume de matière, le tableau suivant donne l'ordre de grandeur de la surface qu'il faudrait conjuguer, de la fente du monochromateur et le facteur multiplicatif par lequel il faudrait multiplier la puissance du laser.

e(nm)	S(μ^2)	D(μ)	P _(mW)
0,5	2 000	50	× 2 000
20	50	7	× 50

Cette remarque préliminaire montre qu'il faut :

- changer quelque chose dans l'appareil pour l'optimiser,
- tenter d'accroître la densité d'énergie dans le film.

L'utilisateur ne peut pas facilement modifier l'appareillage ; par contre, l'accroissement de la densité d'énergie est à sa portée. Pour cela, il

faut penser en termes de conducteur de lumière et de cavité résonnante.

On sait depuis un article de Kastler, (*Applied Optics*, 1962, n° 1, v. 1) que la cavité résonnante optique, que constituent les miroirs d'un laser, permet un accroissement de la densité d'énergie à l'intérieur du laser par rapport à la densité à l'extérieur.

Les applications, courantes maintenant, aux conducteurs de lumière avaient permis à Wessler (5), en 1973, de proposer leur utilisation pour exciter la diffusion Raman; il proposait déjà des méthodes d'introduction de la lumière dans le film.

En 1974, nous avons publié (6, 7, 8, 9) une première étude systématique du spectre Raman des couches minces inspirée des circuits connus en optique intégrée; nous avons même, en 1977, publié avec Laude un papier sur l'utilisation d'un réseau comme support d'un film plan.

Si nous assimilons un film plan à un conducteur de lumière, ce conducteur est caractérisé par sa possibilité de résonner sur un certain nombre de modes des ondes lumineuses qu'il transporte, dépendant de la polarisation TM ou TE et qui peuvent exciter l'effet Raman du film. Dans le cas où les milieux extrêmes sont tous les deux diélectriques, il existe une épaisseur limite au-dessous de laquelle on ne peut produire cette excitation. Quand on approche de cette épaisseur, l'onde inhomogène dans les milieux adjacents devient importante et excite le spectre de ces milieux.

La situation est meilleure quand un des milieux adjacents est en métal. Mais l'entrée du faisceau laser dans le film est compliquée. Avec des films d'épaisseur bien définie, obtenus par la méthode de Langmuir-Blodgett, nous avons (10), dans ces conditions, réalisé une espèce de cavité résonnante: sur un milieu très réfringent, on dépose un film métallique et la couche à examiner qui peut être au contact de l'air ou d'un milieu de plus faible indice de réfraction que le sien (figure 1). Cette configuration permet une amplification de la densité d'énergie dans le film qui dépend des caractéristiques de l'ensemble des couches; avec l'argent, l'amplification est de l'ordre de 100.

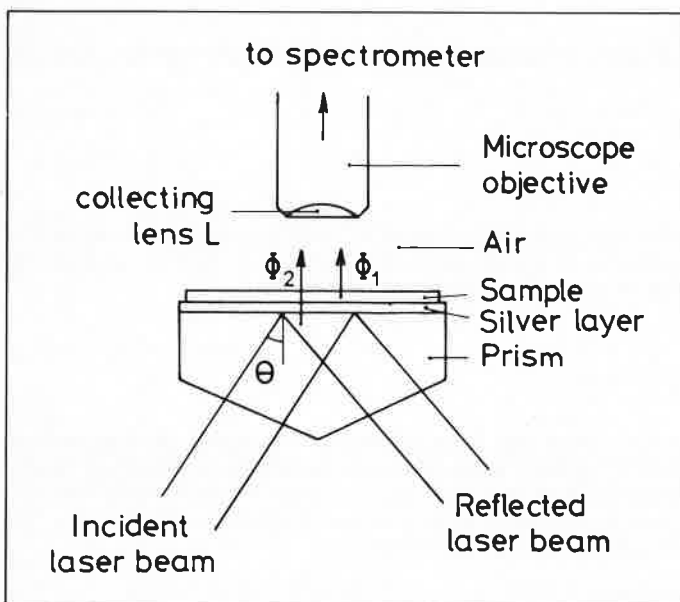


Figure 1. Dispositif expérimental au niveau du faisceau laser incident et de l'objectif du microscope.

A ce moment, il est possible d'utiliser l'excitation TE ou TM (11-12) (figure 2 a.); si le film a une épaisseur supérieure à 140 nm environ, avec indice de réfraction du milieu support $n = 2,9$ pour des films d'indice 1,5, une épaisseur d'argent de 40 nm, en dessous, on ne peut exciter qu'en TM, nous avons pu atteindre ainsi des épaisseurs de 7,5 nm (figure 2 b.).

En même temps, une onde évanescente existe aussi dans le milieu de

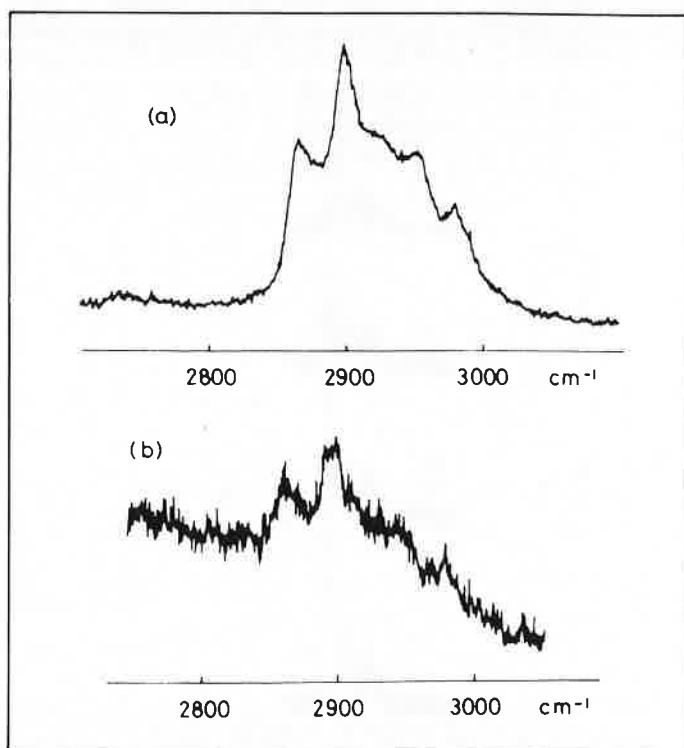


Figure 2. a) Spectre d'un film d'épaisseur de 142,5 nm en polarisation TM

Vitesse de balayage : $20 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ ($20 \text{ cm}^{-1}/\text{cm}$)

Temps de comptage : 2 s

Résolution fente d'entrée : 9 cm^{-1}

Puissance du laser : 300 mW

b) Spectre d'un film d'épaisseur de 7,5 nm en polarisation TM

Vitesse de balayage : $5 \text{ cm}^{-1}/\text{mm}$ ($20 \text{ cm}^{-1}/\text{cm}$)

Temps de comptage : 7 s

Résolution fente d'entrée : 9 cm^{-1}

Puissance du laser : 70 mW

faible indice qui y produit une excitation Raman. Cette onde évanescente a une profondeur de pénétration d'une fraction de longueur d'onde et ne renseigne sur la première assise moléculaire adsorbée que si cette adsorption est importante (couche pas trop lacunée) et si la solution voisine est très peu concentrée. La réalisation systématique d'une tomographie du voisinage de l'interface fait encore partie de la science fiction.

La limite inférieure des épaisseurs de films, dont on peut obtenir le spectre Raman sans artifice (7,5 nm avec des résolutions de 10 cm^{-1} et des constantes de temps de quelques secondes), est abaissée considérablement si le film est résonnant. Il suffit de rappeler les expériences de Takenaka (4) où la prise de spectre d'une monocouche et les facteurs de dépolarisation sont exploités.

Collecte du flux

En principe, il y a deux possibilités, pour l'axe du microscope ou celui du spectromètre. Schématiquement :

1. Axe perpendiculaire au plan de l'interface (dans le plan d'incidence); les conditions pratiques sont confortables (ouverture et montage), les conditions théoriques ne sont pas excellentes (figure 1).
2. Axe dans le plan de l'interface: le réglage est difficile avec un microscope, mais les conditions théoriques sont plus satisfaisantes.

Mesure des facteurs de dépolarisation

La mesure des facteurs de dépolarisation permet de préciser, par exemple, les orientations des molécules par rapport au film. Le calcul des champs électriques dans l'échantillon est relativement facile; il a été fait par Takenaka, Harrick, Levy, Menetrier. Dans le cas TE, le champ dans l'échantillon est rectiligne et dans le cas TM, il est

polarisé, rectilignement dans l'onde homogène et elliptiquement dans l'onde inhomogène. Cette ellipticité est liée à l'incidence, le rapport des composantes pouvant varier entre 0 et 0,5 (pour i variant de i_c à 90° par exemple).

La mesure des facteurs de dépolarisation est très perturbée par l'ouverture des faisceaux dans le microscope; dans le cas des expériences avec le spectromètre seul, on peut, avec quelques approximations, tirer des renseignements sur les orientations des champs.

Conclusion

Plutôt que de résumer ici les méthodes, il convient sans doute de résumer leurs possibilités.

L'utilisation des ondes homogènes permet l'étude des problèmes de structure et d'interaction dans des films d'épaisseur supérieure à 140 nm.

L'utilisation des ondes évanescentes permet d'atteindre les monocouches et, dans ces conditions, d'étudier les ondes de surface, les interactions avec une solution ou la structure d'une monocouche au voisinage d'une interface. On peut étudier ainsi des problèmes aussi différents que :

- la catalyse,
- l'adsorption,
- les ondes de surface,
- les phénomènes d'électrolyse,
- les problèmes de perméabilité des membranes biologiques ou d'hémocompatibilité.

Le Raman de résonance facilite la prise des spectres.

Il est certain que, pour l'instant, les mesures de facteurs de dépolarisation sont, ou approximativement exploitées, ou difficilement exploitables.

La microsonde Raman seule n'est pas directement utilisable pour l'étude des films minces, sauf dans le cas de la résonance; un dispositif auxiliaire doit être envisagé.

Bibliographie

- (1) Harrick, Internal reflection spectroscopy, Interscience N-Y (1967)
- (2) A. Hjortsberg, W. P. Chen et E. Burstein, *Optics Comm.*, 1978, **25**, 1, 65.
- (3) I. Pockrand, J. D. Swalen, R. Santo, A. Brillante et M. R. Philpot, *J. Chem. Phys.*, 1978, **69** (9), 4001.
- (4) T. Takenaka et T. Nakanaga, *J. of Phys. Chem.*, 1976, **80**, 475. T. Nakanaga et T. Takenaka, *J. of Phys. Chem.*, 1977, **81**, 7, 645. T. Takenaka et H. Fukuzaki, *J. of Raman Spect.*, 1979, **8**, 3, 151. T. Takenaka, *Advances in colloid and Int. Science*, 1979, **11**, 291.
- (5) Wessler, Rödel et P. Friese, *Experimentelle Technik der Phys.* XXI, 1973, **4**, 343.
- (6) J. Cipriani, H. Hasmonay, Y. Levy, S. Racine, M. Dupeyrat, R. Dupeyrat and C. Imbert, *Japan J. Appl. Phys.*, 1975, **14**, suppl. 14-1, 93 (Communication au congrès de Tokyo en 1974).
- (7) Y. Levy, C. Imbert, J. Cipriani, S. Racine and R. Dupeyrat, *Optics Communications*, 1974, **11**, n° 1, 66.
- (8) J. Cipriani, S. Racine, R. Dupeyrat, H. Hasmonay, M. Dupeyrat, Y. Levy and C. Imbert, *Optics Com.*, 1974, **11**, n° 1, 70.
- (9) M. Masson, H. Royer, R. Dupeyrat et J. P. Laude, *Optics Com.*, 1977, **20**, n° 3, 162.
- (10) M. Menetrier, R. Dupeyrat, Y. Levy et C. Imbert, *Optics Com.*, 1977, **21**, n° 1, 162.
- (11) M. Delhaye, M. Dupeyrat, R. Dupeyrat et Y. Levy, *Journal of Raman Spectroscopy* (1979).
- (12) A. Aurengo, M. Masson, R. Dupeyrat, Y. Levy, H. Hasmonay et J. Barbillat, *Bioch. Biophys. Research Comm.*, 1979, **89**, 2, 559.
- (13) Dhamelincourt, Thèse à Lille (1979)

Use of computerized image processing systems for enhanced image quality with the Mole

by F. Adar *, P. Dhamelincourt **, R. Grayzel * and D. London *

(* ISA, Inc, 173 Essex Avenue, Metuchen 08840, N. J., U.S.A. et ** CNRS, Université des Sciences et Techniques de Lille, U.E.R. de Chimie, Laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman, 59650 Villeneuve d'Ascq, France)

Utilisation de systèmes de traitements pour améliorer la qualité des images Raman

En vue d'améliorer la qualité des images Raman obtenues avec la Mole, plusieurs systèmes de traitements d'image digitaux ont été testés dans notre Laboratoire d'applications Mole, à Metuchen : leur méthode de moyennage permet de supprimer le bruit engendré par le tube intensificateur d'images et le tube vidicon SIT. De plus, l'utilisation de leur mémoire digitale permet de comparer deux images, l'une obtenue dans une raie Raman, et l'autre en dehors de cette même raie. Cela est très important pour soustraire le fond de fluorescence des images observées.

Des images de bonne qualité ont été obtenues avec des sphères de ThO_2 et de polystyrène placées sur un papier donnant un fond de fluorescence de 3 à 10 fois plus intense que les signaux Raman. De plus, nous avons constaté que la qualité de l'image obtenue n'était limitée que par la capacité du système à différencier deux signaux intenses et que statistiquement cette qualité s'améliorait avec le temps d'intégration du signal.

In addition to the Mole's capability to function as a molecular microprobe, we all know that it has a unique optical system providing the capability to produce Raman images of heterogeneous samples. While this capability for mapping a particular species in a heterogeneous sample has enormous potential to the scientific and technological community, success in many applications has been hampered by the inherent limitations of image detectors and the presence of fluorescence background from the samples themselves superimposed on relatively weaker Raman signals.

with the best imaging detector indicates that in the first instance the noise of the signal is completely determined by the theoretical noise generated by randomly occurring events (Raman photon emission) whereas there is substantial electronic and thermal noise in image detectors that will not be eliminated in the near future. It is important to realize that Raman signals themselves pose problems for even the best detectors. The signals from many materials tend to be weak. This requires operating the detectors at maximum gain, which will increase the noise of the detector and cause a non-linear response in regions of the field of view where the images are stronger. Another problem inherent to the technique is the frequent presence of

Comparison of the performance of the best photomultiplier detector