

2008-2009

Description technique du « Cary 5 »



Étude réalisée par :

Kouadio Stéphane
Ansari Abdellatif
Gabriele Julien

sous la direction de:

Blanc Wilfried
Benabdesselam Mourad

et avec l'aide de:

Udé Michèle

Sommaire

I- Introduction

II- Schéma optique « cary 5 »

- II-1 sources optiques
- II-2 roue à filtres
- II-3 monochromateur
- II-4 mécanisme de fentes
- II-5 second monochromateur
- II-6 disque de balayage
- II-7 « hacheur »
- II-8 compartiment des échantillons
- II-9 compartiment des détecteurs

III- Différents paramètres du « Cary 5 » :

- III-1 Principe de mesure
- III-2 Principe de fonctionnement

IV- Influence des modes opératoires

- IV-1 modes automatiques
- IV-2 mode manuel
 - IV-2-1 la bande passante spectrale (Spectral Bandwidth (SBW))
 - IV-2-2 Le temps d'acquisition (Average Time (AV))
 - IV-2-3 Le pas d'échantillonnage (Data interval (DI))
 - IV-2-4 Vitesse de défilement (scan rate)
 - IV-2-5 Exemple

V- Méthode pour optimiser le relevé d'un spectre

VI- Conclusion

VII- Bibliographie

I-INTRODUCTION

La transmission de la lumière dans les matériaux est un élément incontournable dans la physique. Le principe général de la transmission qui est donné par la loi de Beer-Lambert, exprime la variation de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur l de l'objet parcouru par la lumière et du coefficient d'absorption α du matériau utilisé. L'intensité de la lumière I décroît exponentiellement lorsque l'épaisseur l du milieu absorbant augmente. La formule (1) suivante exprime la relation entre l'épaisseur l du milieu absorbant et le coefficient d'absorption α du matériau.

$$I = I_0 \cdot \exp(-\alpha l) \quad (1)$$

Il s'agit donc dans ce stage d'observer le comportement des transmissions dans les matériaux par le biais d'un spectrophotomètre « Cary 5 ». Le « Cary 5 » permet la mesure de la transmission (T) (ou celle de l'absorption(A)). Le principe consiste à mesurer la transmission dans deux échantillons, l'un qualifié d'échantillon de référence et l'autre dit échantillon de mesure. La transmission (T) est le rapport des intensités du faisceau lumineux entrant dans l'échantillon et celui sortant de ce dernier. La formule (2) ci-dessous nous donne la relation entre la transmission et les intensités.

$$T\% = I/I_0 \cdot 100 \quad (2)$$

Avec

I : intensité du faisceau lumineux sortant de l'échantillon de mesure.

I_0 : intensité du faisceau lumineux entrant dans les échantillons.

La transmission est mesurée pour chaque longueur d'onde dans un domaine spectral choisi (de l'ultraviolet à l'infrarouge). En revanche, à partir de la transmission, nous pouvons déduire le spectre d'absorption (A), en effet la relation (3) ci-dessous nous montre la relation entre la transmission et l'absorption.

$$T\% + A\% = 100\% \quad (3)$$

Tout d'abord nous expliciterons le schéma optique du matériel utilisé, ensuite nous nous attarderons sur les paramètres importants de l'outil utilisé et enfin nous déterminerons les influences de ceux ci sur nos résultats afin d'optimiser la résolution d'un spectre de transmission d'un échantillon de verre en silice.

I. Schéma Optique du « Cary 5 »

Le spectrophotomètre, « Cary 5 » est un outil d'une grande capacité. Pour s'en convaincre, il est nécessaire de s'intéresser à son schéma optique ou plus particulièrement aux éléments qui le composent. Les **figures 1** et **2** représentées ci-dessous sont respectivement un aperçu de la vue en perspective du « Cary 5 » et la vue éclatée de l'agencement des différentes composantes du schéma optique du « cary 5 ».

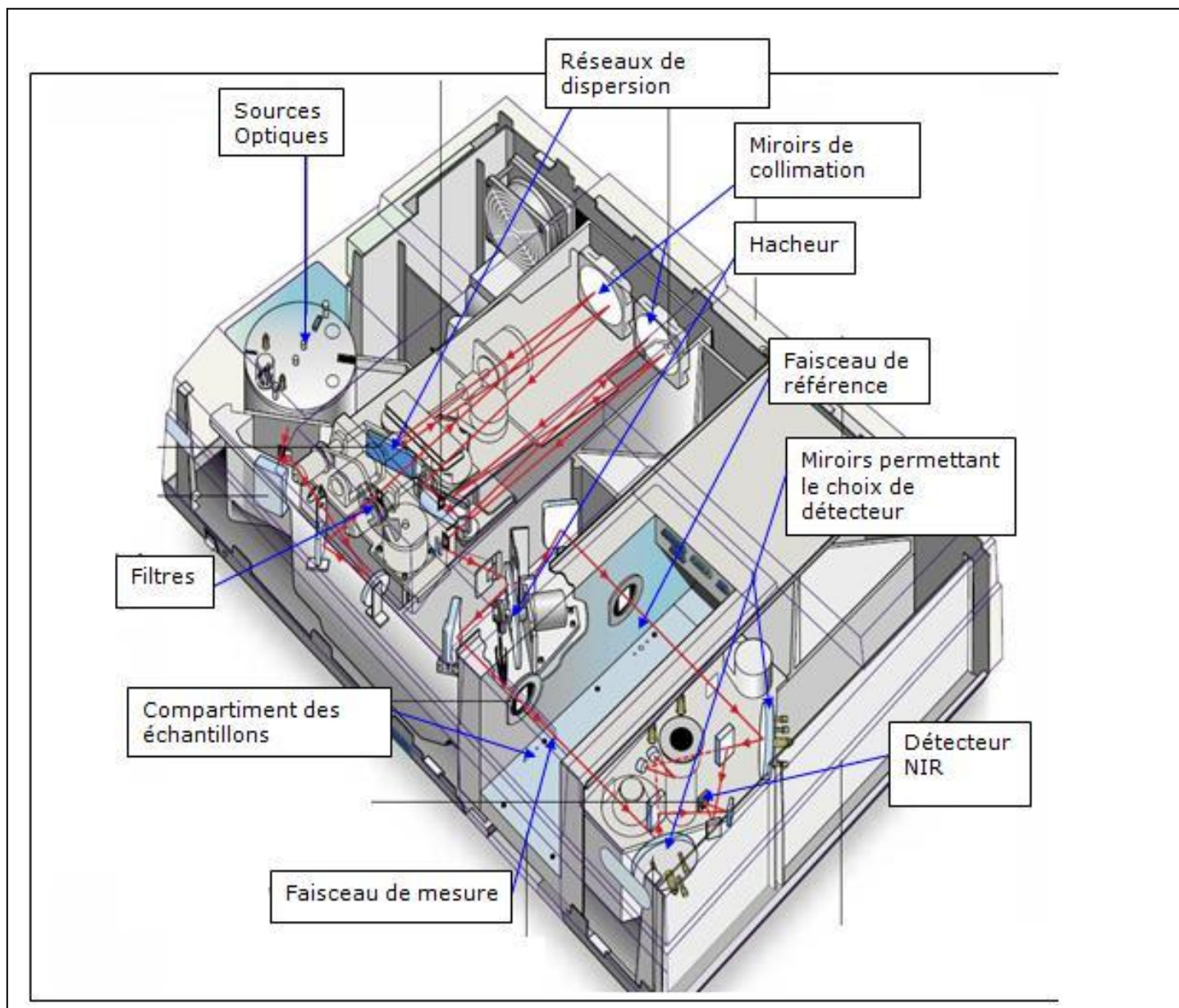


Figure 1 : Vue en perspective du cary 5

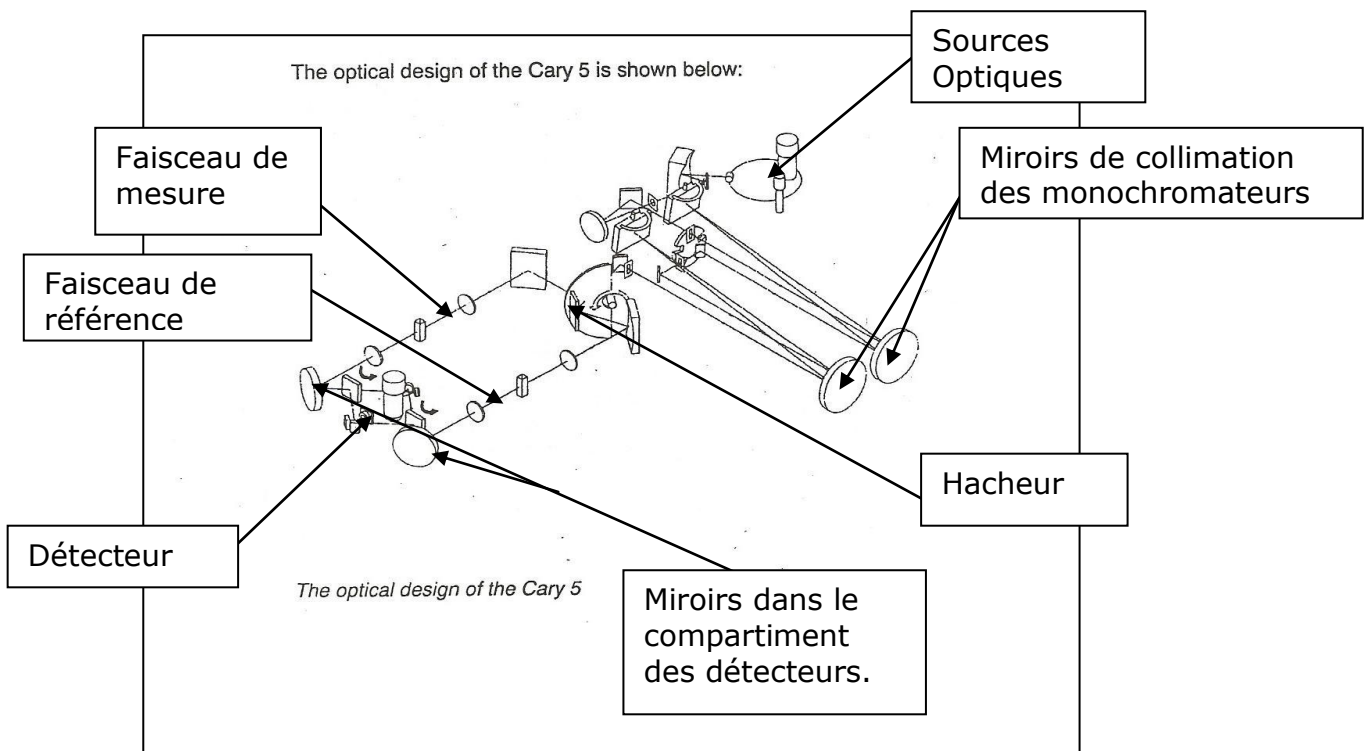


Figure 2 : Schéma Optique du Cary 5

Nous allons parcourir ce schéma optique en énumérant ses différentes parties tout en expliquant leurs fonctionnements. En premier lieu, on dispose de sources optiques.

II-1 Sources Optiques

Tout d'abord, les sources optiques sont composées de trois lampes, une première lampe au Deutérium (D_2) pour les ondes dans le domaine de l'ultraviolet (UV), une seconde en Quartz-Iodine (QI) pour celles du domaine Visible (Vis) et enfin une troisième lampe le plus souvent une lampe au mercure (Hg) dans le domaine de l'infra rouge (PIR).

Ces trois lampes sont logées sur une tourelle circulaire. Les lampes ne peuvent donc pas être actionnées simultanément. Cette position des lampes nécessite donc parfois un changement de position. En effet, cette tourelle permet le bon positionnement de la lampe appropriée à la plage de longueur d'ondes choisie. Ensuite, la lumière est dirigée sur une série de miroirs à travers une ouverture. La **figure 3** ci-dessous illustre la forme de la tourelle.

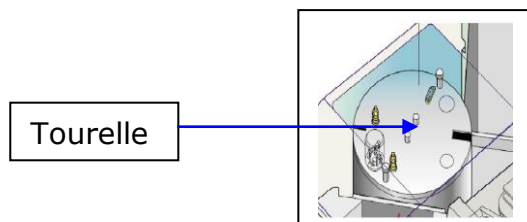


Figure 3 : Source optique

II-2 Roue à filtres

La lumière arrive ensuite au niveau d'une roue à filtres. Cette lumière passe à travers le filtre dans un ordre de tri avant d'entrer dans le monochromateur. Le filtre isole une région de longueur d'ondes.

La roue à filtres contient différentes sortes de filtres (voir **Tableau 1**). De ce fait le filtre utilisé à un instant donné est subordonnée à la longueur d'ondes isolées. **Le tableau 1** ci-dessous affiche la correspondance entre les longueurs d'ondes isolées et leurs filtres respectifs.

Wavelength	Filter
175-340	None
340-570	WG 320
570-800	OG 530
800-1200	RG 780
1200-2000	Silicon interference filter
200-3300	Germanium interference filter

Tableau 1 : longueurs d'ondes et filtres

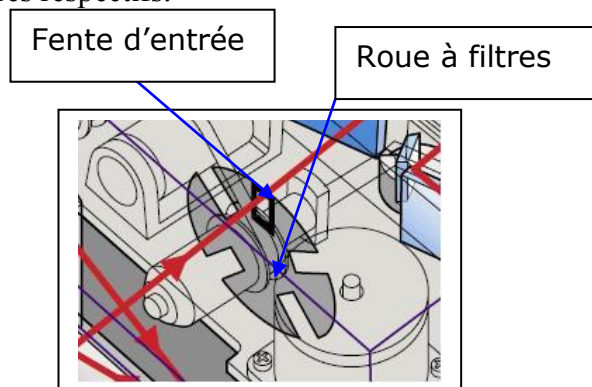


Figure 4 : Roue à filtres

La figure 4 ci-dessus met en évidence la roue à filtre. Il est nécessaire de préciser que la fente d'entrée est placée juste derrière la roue à filtre.

II-3 Monochromateur

Après la roue à filtres, on trouve un monochromateur. C'est le cœur de tout instrument à dispersion de rayon UV-Vis-PIR. La lumière qui passe à travers la roue à filtres est dirigée à travers une fente d'entrée dans le monochromateur. Puis cette lumière réfléchit sur le grand miroir de collimation à l'extrémité du monochromateur. La lumière est réfléchi vers le haut avec un angle de 8° sur le premier réseau. Ensuite le réseau disperse la lumière en ses composantes monochromatiques. Il est toutefois important de remarquer que le Cary 5 change de réseau autour de 800 nm. Puis la lumière dispersée se déplace vers le bas en direction du miroir de collimation avant d'atteindre la fente intermédiaire. La **figure 5** représente le trajet de la lumière dans le monochromateur à travers ses différents composants.

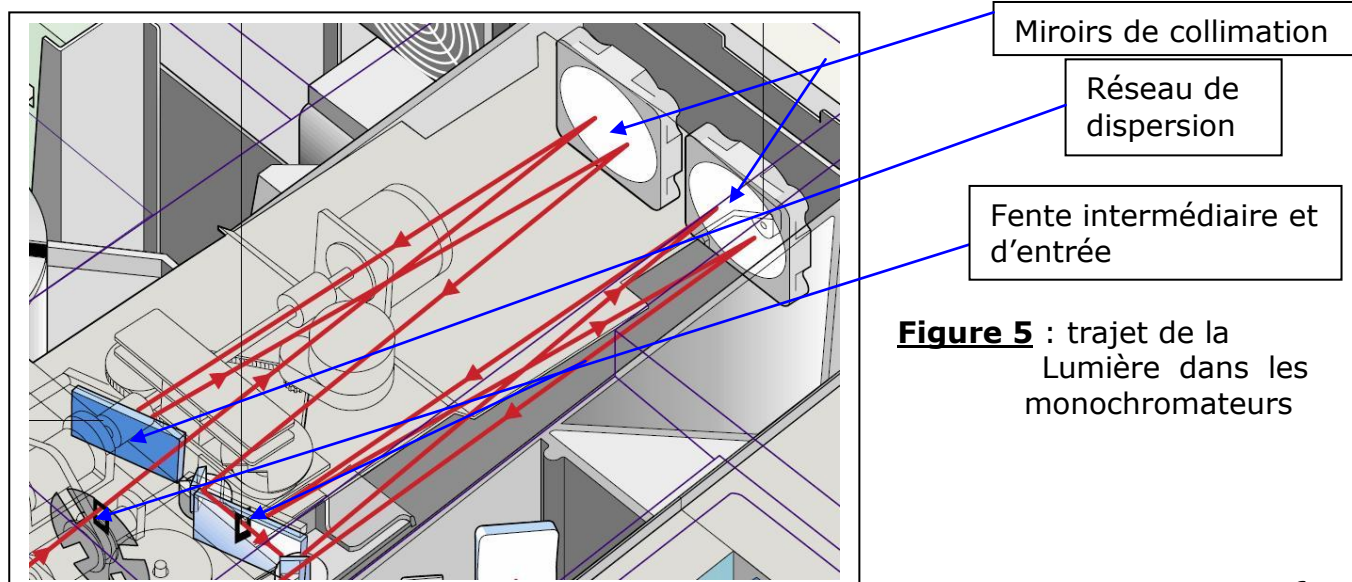


Figure 5 : trajet de la Lumière dans les monochromateurs

Un des mécanismes essentiels dans ce schéma optique du Cary est la composition des fentes qu'on peut appeler le mécanisme de fentes.

II-4 Mécanisme de fentes

Ce mécanisme des fentes est composé de trois fentes ; une, dite fente d'entrée, une autre, appelée fente intermédiaire et enfin une dernière nommée fente de sortie. Ces trois fentes associées sont toutes animées par un moteur pas à pas. Ce moteur pas à pas est lui-même dirigé par un microprocesseur indépendant. La fente intermédiaire a pour but de conditionner la lumière qui entre dans le second monochromateur.

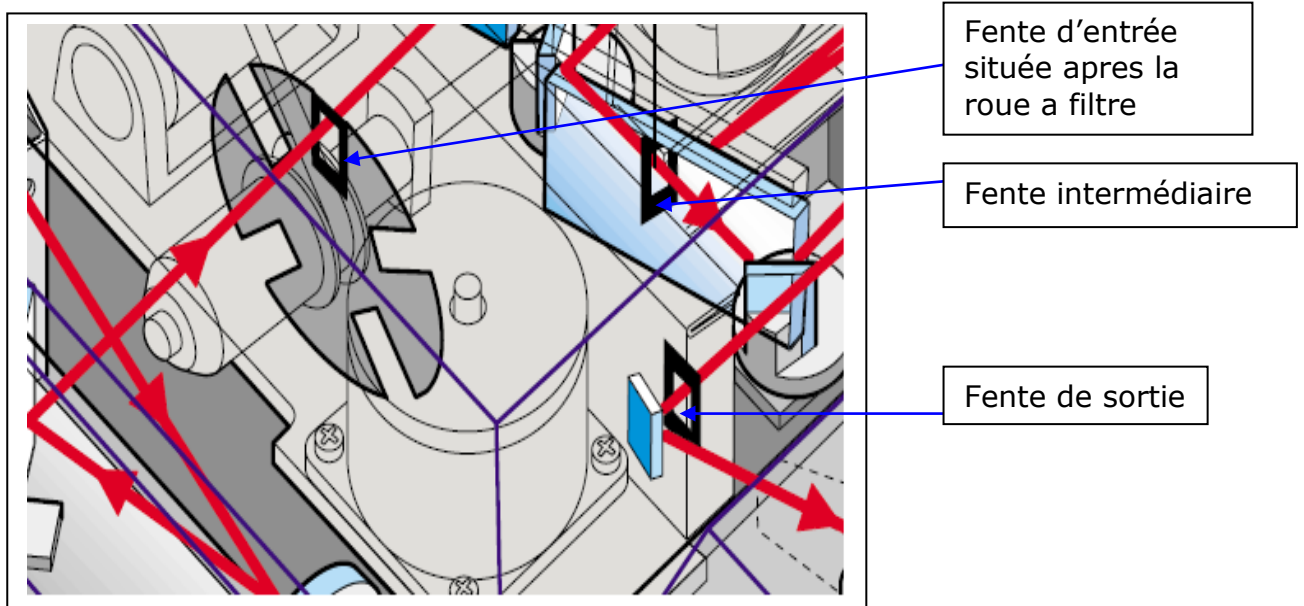


Figure 6 : Position des fentes

II-5 Second monochromateur

Après que la lumière ait traversé la fente intermédiaire, elle est dirigée sur le miroir de collimation dans le second monochromateur. Ce second monochromateur, est le miroir image du premier. Il a pour rôle de s'assurer que toutes les aberrations introduites par le premier monochromateur seront éliminées par le second.

La lumière est dispersée ensuite une seconde fois puis dirigée sur la fente de sortie du monochromateur. C'est aussi avec la conjonction de cette dernière fente et celle d'entrée que nous déterminons la largeur de bande spectrale (SBW). Cette largeur de bande spectrale sera un paramètre que nous expliciterons dans les paragraphes suivant. Celle ci contrôle à la fois la quantité et la résolution de la lumière. Pour une petite largeur de bande spectrale nous avons une fente étroite qui permet le passage uniquement d'une petite proportion de lumière à travers le monochromateur.

II-6 Disque de balayage

En tournant la le réseau autour de son centre, on réussit à changer la longueur d'onde projetée sur la fente de sortie. Le disque de balayage est donc un élément déterminant pour la plage de longueur d'onde. La plage de longueur d'onde transmise est donc déterminée par la position du réseau mais aussi par la largeur de bande spectrale. Le moteur qui permet le déplacement du réseau peut atteindre de grande vitesse de rotation (16 000 nm/min pour les UV-Vis et 64 000 nm/min pour le PIR).

II-7 « Hacheur »

Une fois que la lumière quitte le monochromateur, elle passe dans le compartiment du hacheur. Le hacheur permet à la lumière d'être alternativement dirigée soit dans le trajet du faisceau de mesure ou soit dans celui du faisceau de référence. **La figure 7** permet de visualiser la forme du hacheur.

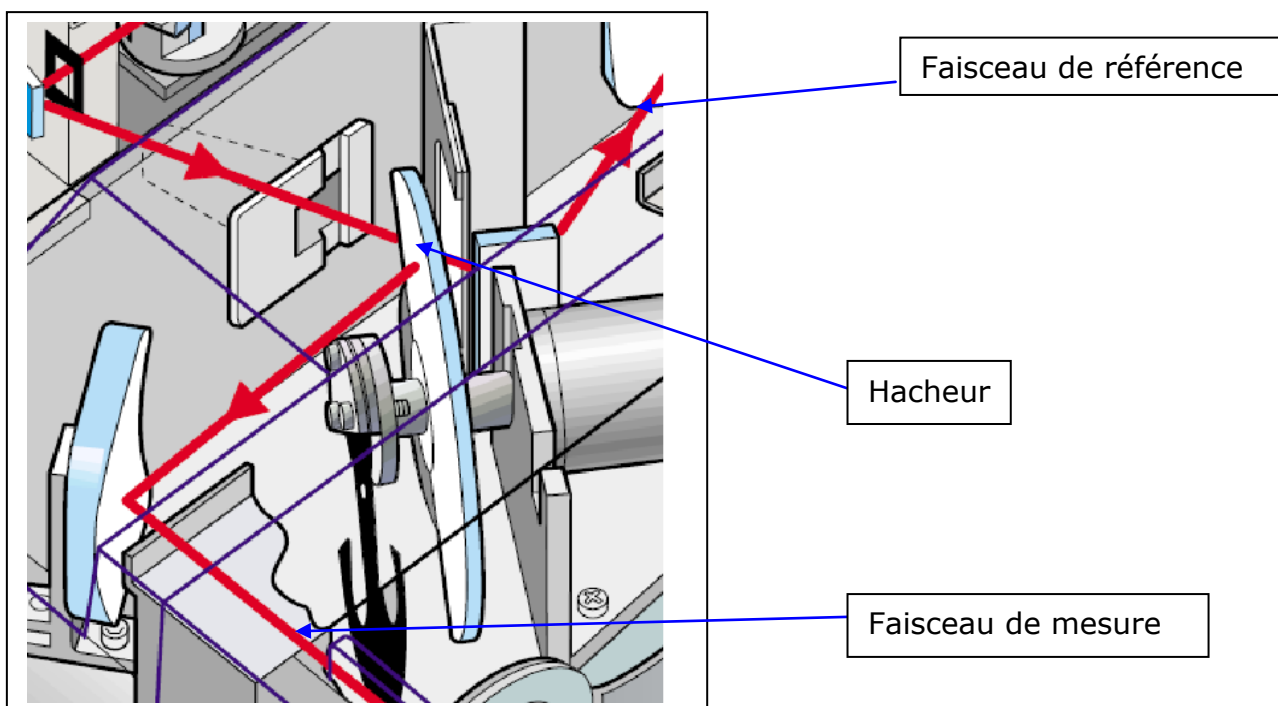


Figure 7 : Mise en évidence du hacheur

II-8 Le compartiment des échantillons

Le compartiment des échantillons est un grand compartiment avec une plate forme amovible. Le faisceau est horizontalement imagé dans le centre du compartiment de l'échantillon. **La figure 8** représente la taille de l'image au centre du compartiment. Elle illustre à la fois la hauteur maximale et minimale de la fente du compartiment des échantillons. Il existe deux choix de modes (petit et grand). Enfin, **la figure 9** montre une vue globale du compartiment des échantillons.

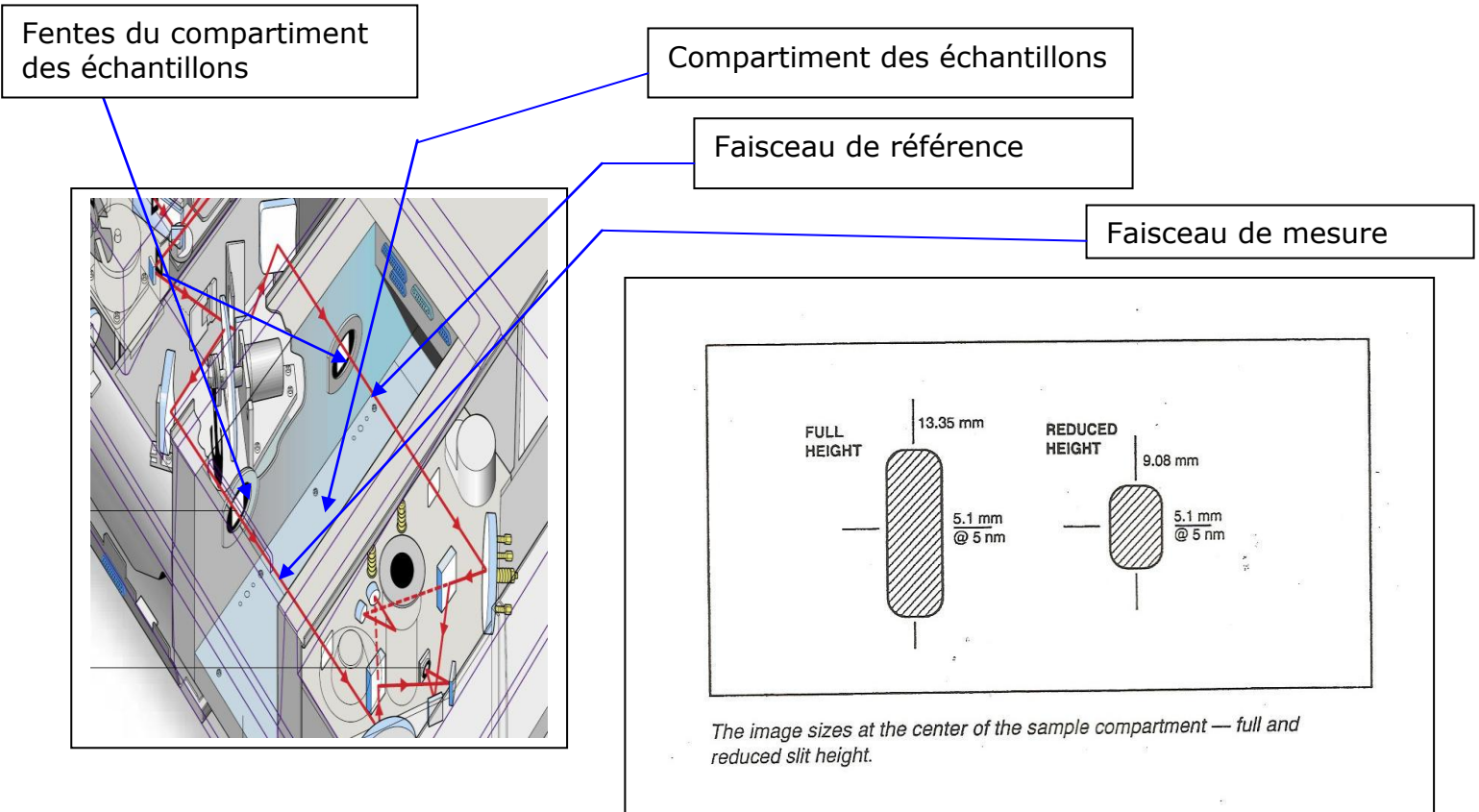


Figure 9 : illustration du compartiment

Figure 8 : hauteur maximale et minimale de la fente dans le compartiment des échantillons

II- 9 Le compartiment des détecteurs

Après avoir traversé le compartiment des échantillons, les faisceaux pénètrent dans le celui des détecteurs. De puissants miroirs réfléchissent les faisceaux de mesure et de référence. La position de ces différents miroirs détermine le détecteur approprié à la longueur d'onde. Le détecteur correspondant à l'UV-Vis est le R928 qui est un photomultiplicateur. Celui du PIR est une cellule en sulfure de Plomb (PBS) contrôlé thermo-électriquement et refroidi à 0° C dans le but de réduire le bruit photométrique. La figure 10 illustre les positionnements de chaque élément du compartiment des détecteurs

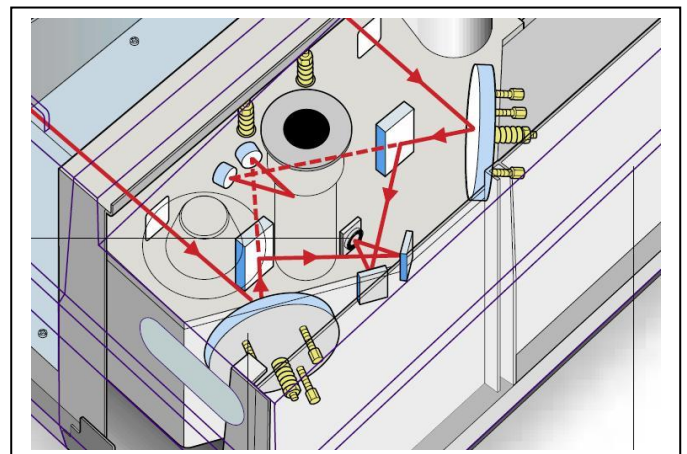


Figure 10 : Compartiment des détecteurs

III- Différents paramètres du « Cary 5 »:

III-1 Principe de mesure :

Pour une meilleure utilisation du « Cary 5 » il est important de connaître ses différents paramètres qui sont les suivants:

*La bande passante spectrale (Spectral Bandwidth ou SBW) .

*Le pas d'échantillonnage (Data Interval ou DI).

*Le temps d'acquisition (Average Time ou AV).

*La vitesse de défilement (scan rate).

Tous ces paramètres sont déterminants pour une meilleure utilisation du « Cary 5 ». Cependant, il y a aussi d'autres paramètres qui peuvent influencer la résolution spectrale comme le niveau d'énergie, la taille des trous du support (support des échantillons) utilisé.

III-2 Principe de fonctionnement:

Soit λ une longueur d'onde donnée, $SBW=a$ (nm) et $DI=b$ (nm), tel que le rapport $[a/b]$ soit compris entre 3 et 10. Dans ce cas l'échantillon sera illuminé avec des longueurs d'onde comprises entre $\lambda - a/2$ (nm) et $\lambda + a/2$ (nm).

Comme $DI=b$ (nm), le réseau va se déplacer en $\lambda + b$ (nm), et de nouveau l'échantillon sera illuminé avec des longueurs d'onde entre $(\lambda + b) - a/2$ et $(\lambda + b) + a/2$. De nouveau, le réseau va se déplacer en $\lambda + 2b$ et l'échantillon sera illuminé avec des longueurs d'onde entre $(\lambda + 2b) - a/2$ et $(\lambda + 2b) + a/2$...

On balaye ainsi toutes les longueurs d'onde choisies.

IV. Influence des modes opératoires

L'originalité et l'atout majeur du spectrophotomètre « cary 5 » sont de pouvoir opérer essentiellement en deux modes opératoires possibles avec des longueurs d'onde pouvant aller jusqu'à 2000 (nm). L'un en mode automatique et l'autre en mode manuel. Il est nécessaire et primordial d'expliquer l'importance accordée à faire des lignes de base avant chaque mesure car elles permettent de régler les transmissions à 0% et à 100% afin d'obtenir lors de la mesure une valeur de transmission la plus précise possible. La transmission à 0% se fait en bloquant le faisceau de mesure par l'intermédiaire d'un obstacle s'opposant au faisceau lumineux. Et celle à 100% se fait tout simplement en laissant passer le faisceau de mesure dans l'air. Nous verrons par la suite que ces deux modes ont des rôles assez complémentaires mais qu'au final, un serait plus important pour l'exploitation des résultats que l'autre.

IV-1 Mode automatique

Le mode automatique est un mode relativement très simple à manipuler car il nécessite le moindre effort vis-à-vis des utilisateurs du spectrophotomètre en ce qui concerne les informations à lui fournir lors du lancement de l'expérience. En effet, lors de l'acquisition des données se déroulant juste avant la ligne de base sur la machine cary, il suffit de cliquer sur mode auto et de sélectionner un domaine de longueurs d'onde bien déterminé dans lequel l'utilisateur travaille. Une fois cette étape

faite, le spectrophotomètre va automatiquement fixer les paramètres à sa convenance en fonction du domaine de longueurs d'onde choisi à savoir les valeurs du SBW et la valeur de l'énergie.

Par exemple, dans le domaine de l'infrarouge, l'énergie reste fixée tandis que les SBW sont variables et inversement dans le domaine du visible.

IV-2 Mode manuel

Contrairement au mode automatique, le mode manuel permet aux utilisateurs de la machine « Cary 5 » de peaufiner avec précision un maximum de paramètres afin d'obtenir un résultat optimum des graphes de transmission de chaque échantillon. L'utilisateur peut ainsi faire varier avec les paramètres en les fixant à certaines valeurs et voir les conséquences au niveau de leurs influences sur les différents graphes. Voici les principaux paramètres :

IV-2-1-La bande passante spectrale: (Spectral bandwidth (SBW)):

La bande passante spectrale (SBW) (en nm) est la largeur de la lumière à mi-hauteur maximale. Nous considérons un spectre de la forme d'une gaussienne de longueur d'onde λ , et $SBW=a$ (nm). Dans ce cas, l'échantillon sera illuminé par des longueurs d'ondes entre $\lambda-a/2$ et $\lambda+a/2$. La figure 11 ci dessous illustre la largeur de la bande spectrale (SBW)

:

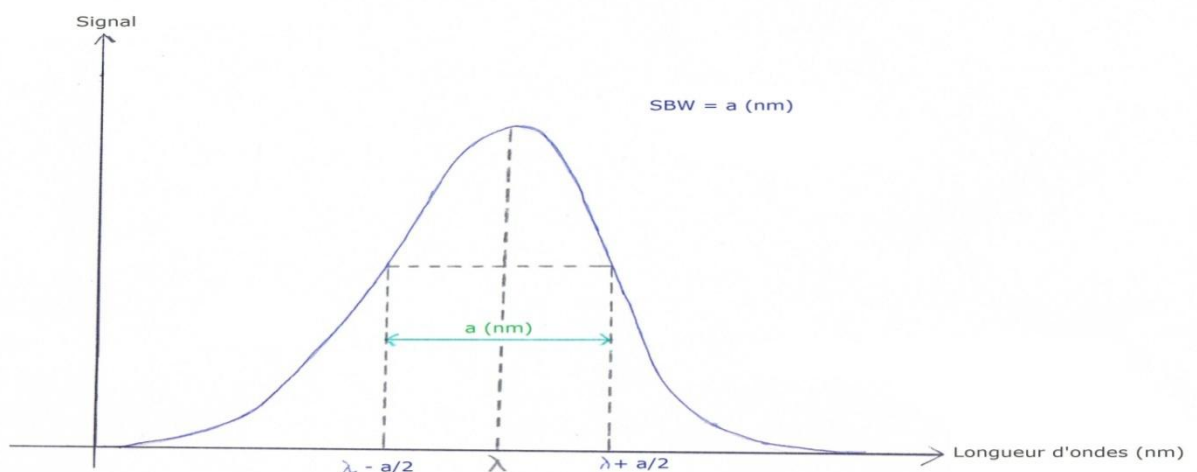
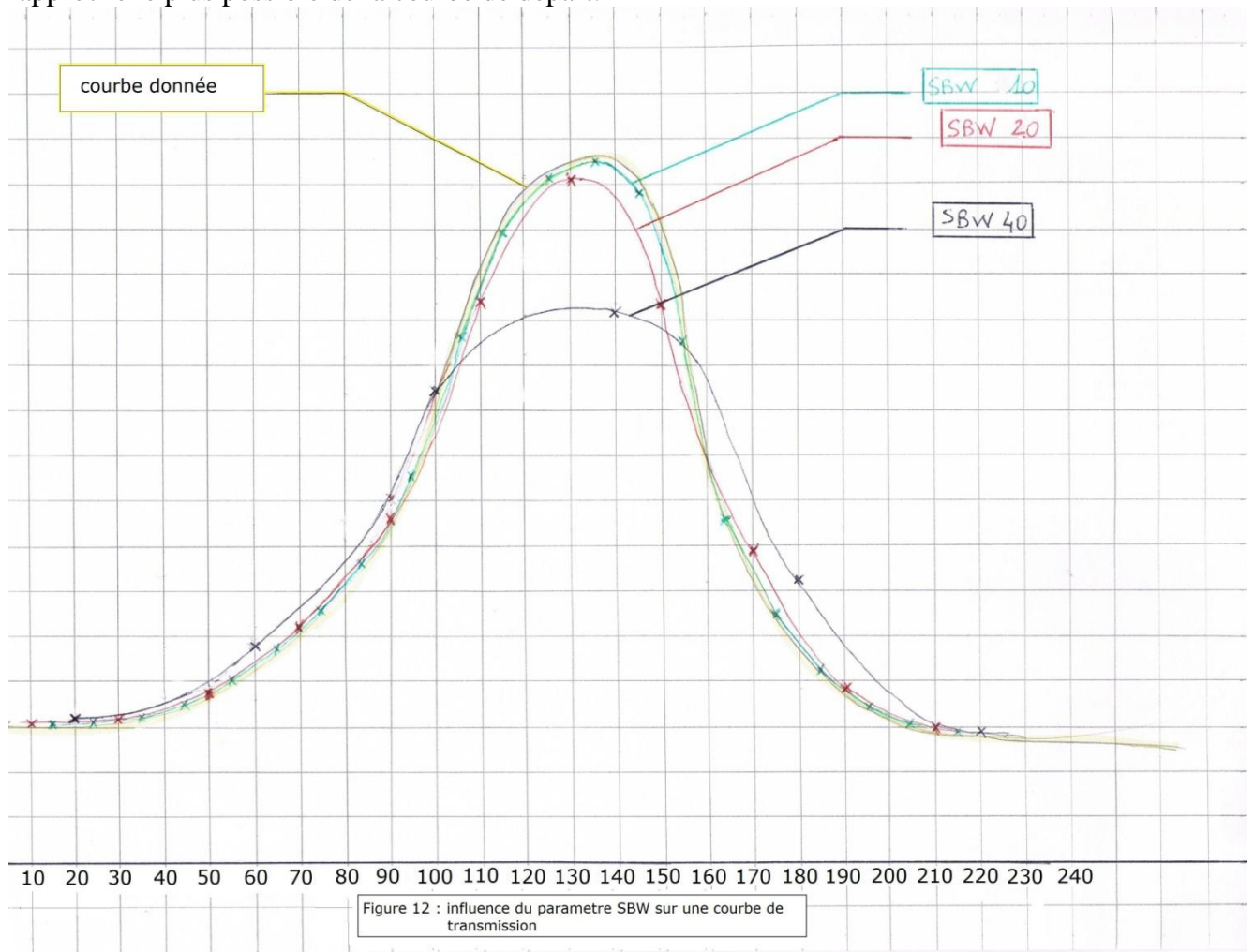


Figure 11 : Largeur de la bande passante spectrale

L'ajustement du SBW est fait en réglant la largeur physique des fentes d'entrée et de sortie du monochromateur. Quand la fente est large, c'est à dire un « SBW » grand, la fente illuminera l'échantillon avec une gamme plus large de longueurs d'ondes. A l'inverse, si la fente est étroite, c'est à dire un « SBW » petit, la fente illuminera l'échantillon avec une gamme de longueur d'ondes plus petite. Donc, le paramètre « SBW » joue un rôle très important dans la résolution du spectre.

A l'aide de la définition énoncée précédemment, nous avons reproduit manuellement un graphique (figure 12) mettant en avant différentes courbes en prenant respectivement des valeurs de SBW variant de 40 à 10 nm. Nous nous sommes rendus compte très rapidement en traçant au départ une courbe quelconque représentant par exemple une gaussienne, qu'en jouant sur une valeur de SBW la plus grande, l'obtention de cette nouvelle courbe est devenue beaucoup plus large avec un écart type visiblement supérieur à celui de la courbe de départ et a vu également son pic diminuer considérablement. Par la suite, en réduisant le SBW, les courbes sont devenues de moins en moins

larges, les écarts types se sont de plus en plus minimisés et les pics ont augmenté jusqu'à atteindre un niveau acceptable correspondant à la plus petite valeur de SBW c'est-à-dire à la courbe qui se rapproche le plus possible de la courbe de départ.



Par conséquent, le fait de prendre un SBW relativement petit par exemple une valeur de SBW égale à 5 va permettre d'avoir la meilleure précision de la gaussienne comparée à celle de départ et va donc l'avoir au mieux du début jusqu'à la fin. En effet, cela est logique car d'après la définition propre du SBW, si nous prenons un SBW égale à n par exemple, il suffit de prendre un intervalle de longueurs d'onde correspondant à la valeur de ce SBW considéré et de répéter cet intervalle tous les n (nm) pour au final placer les points résultants situés à $n/2$ c'est-à-dire à chaque moitié des intervalles. Nous pouvons conclure de la manière suivante que, si nous prenons le SBW le plus petit, nous allons alors obtenir une meilleure résolution spectrale qu'un SBW grand, autrement dit, plus le SBW est grand, plus l'intervalle de longueurs d'onde est grand, plus le manque d'information est conséquent et donc plus la courbe devient « grossière ».

Remarque:

Le choix du « SBW » est limité pour différentes longueurs d'onde:

*Dans le visible : $SBW \in [0,01 ; 5]$.

*Dans l'infrarouge: $SBW \in [0,04 ; 20]$.

IV-2-2 Le temps d'acquisition (Average time (AV)):

Il représente la durée entre deux longueurs d'ondes respectives (en prenant en compte le pas d'échantillonnage). Nous pouvons choisir un temps d'acquisition compris entre 0.033 (s) et 1000 (s). Afin de comprendre de manière enrichissante ce paramètre, nous avons réalisé un grand nombre d'expériences (figure 13) sur une préforme dopée d'ytterbium qui est une terre rare en balayant un domaine de longueurs d'onde compris entre 850 et 1050 nm. Nous nous sommes intéressés à ce domaine de l'infrarouge car le spectre de l'ytterbium présente une particularité importante qui est celle d'obtenir une absorption au voisinage de 980 nm. L'ytterbium est utilisé dans de nombreuses applications notamment dans celles des lasers. Nous allons pouvoir à l'aide de la figure 13, analyser ces deux courbes en fonction des deux différentes valeurs de AV Time. En revanche, nous allons devoir nous restreindre à la partie illustrant uniquement les conséquences de ce paramètre juste en lui donnant plusieurs valeurs.

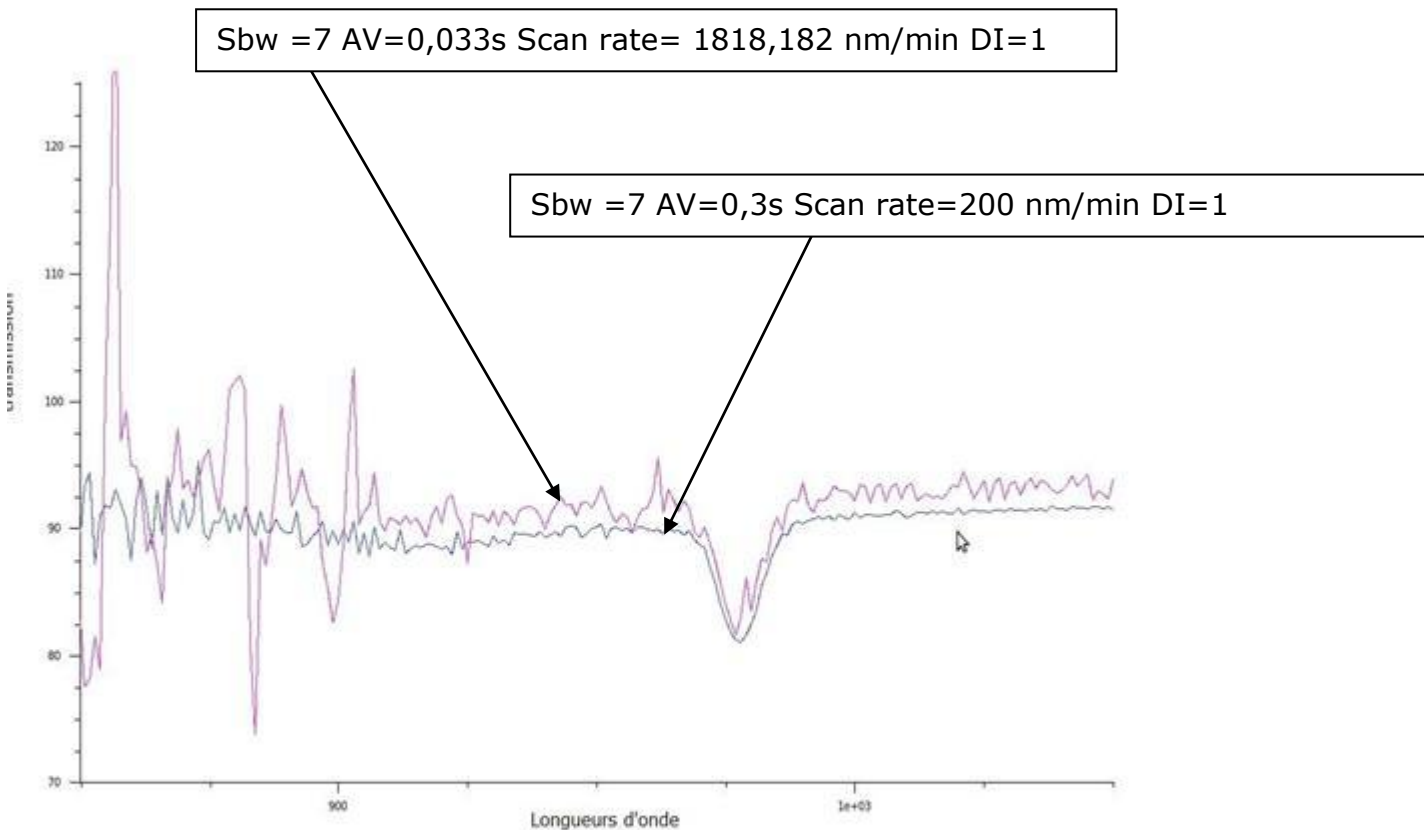


Figure 13 : courbes avec deux différentes valeurs de AV Time à SBW et Data Interval fixés

Nous nous apercevons clairement dans tout le domaine de longueurs d'onde que plus la valeur de l'AV Time est petite, plus les oscillations s'accroissent. En effet, si nous prenons les AV Time extrêmes dans notre expérience sur le spectre de l'ytterbium c'est-à-dire celui de 0,033 (s) en violet (le plus haut entre les deux) et celui de 0,3 (s) en bleu, nous passons d'un cas fortement oscillé à un cas quasiment le moins oscillé. Ces oscillations correspondent en réalité au bruit de l'intensité lumineuse.

IV-2-3 Le pas d'échantillonnage (Data interval (DI)) :

L'intervalle de données (ou le pas d'échantillonnage) représente la taille (en nm) du pas entre chaque point de données. De façon générale, quand le pas d'échantillonnage est petit, nous aurons plus de détails au niveau du signal (c'est-à-dire moins d'informations perdues). Donc, pour obtenir une haute résolution, il faudra choisir l'intervalle le plus petit possible.

A l'inverse, si l'intervalle choisi est grand, les acquisitions seront très espacées et, de ce fait, si le signal comporte des détails entre deux positions de capture, elles ne seront pas enregistrées. Toutefois, il est important de savoir choisir un pas d'échantillonnage favorable à une bonne résolution.

D'après la définition énoncée au dessus, le paramètre Data Interval est lié directement au nombre de points placés entre chaque intervalle de longueurs d'onde. Cela se répercute très bien sur la figure 14, effectivement, plus le Data Interval est petit (de valeur égale à 0,5 avec la courbe de couleur marron), plus le nombre de point est considérable. Inversement, plus le DI est grand (dans le cas de la figure 14 égale à 3 de couleur vert), moins il y a de points.

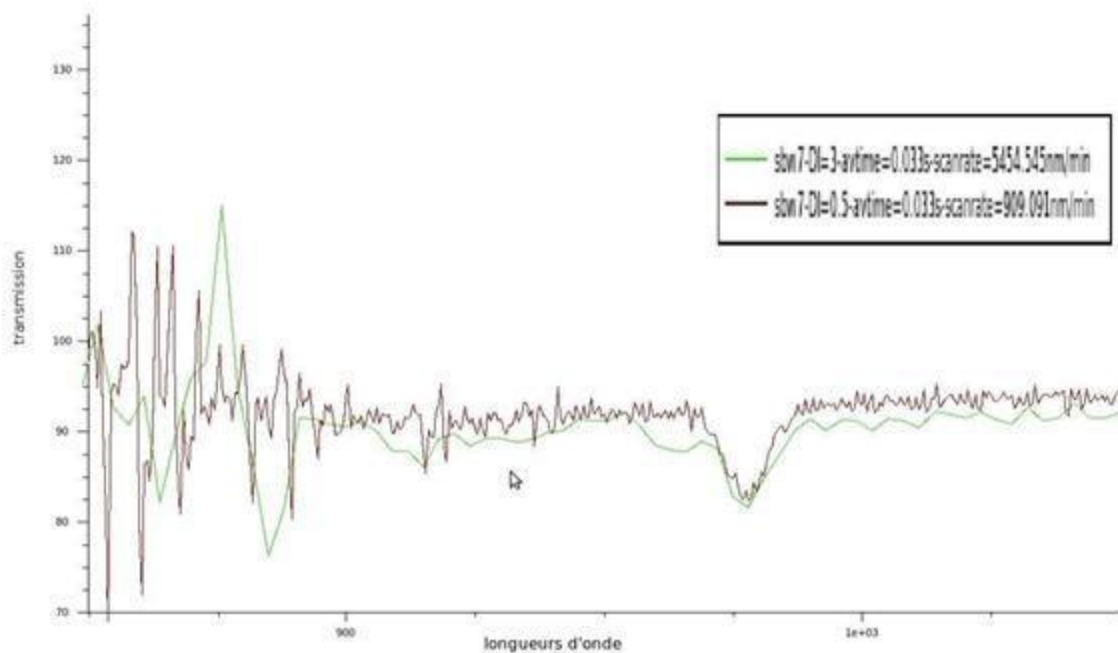


Figure 14 : courbes avec deux différentes valeurs de Data Interval à SBW et AV Time fixés

Relation entre « SBW » et « DI »:

Le pas d'échantillonnage «DI » et la bande passante spectrale « SBW » doivent satisfaire la condition suivante:

$$SBW/DI \in [3 ; 10]$$

Ce qui signifie, d'une part, qu'il faut avoir au moins trois points de données par unité de « SBW » pendant le balayage des longueurs d'onde (sinon on aura quelques longueurs d'onde non balayées), et d'autre part, le rapport [SBW /DI] de la condition précédente ne devrait pas dépasser la valeur 10 (sinon la résolution spectrale de l'échantillon parcouru diminuera et quelques sommets ne pourront pas être résolus). Cette condition assure que pendant le balayage des longueurs d'onde, il n'y aura aucun saut (trou), et que l'échantillon sera illuminé par chaque longueur d'onde.

IV-2-4 Vitesse de défilement (Scan rate):

La vitesse de défilement (ou de balayage) en (nm/min) détermine la vitesse avec laquelle le réseau a parcouru les longueurs d'onde.

Grâce à la formule 3, nous savons pertinemment (et cela est en concordance avec les figure 2 et 3) que :

$$(4) \quad \boxed{\text{DI} = \text{AV Time} \times \text{Scan}}$$

Nous concluons rapidement que la vitesse de défilement (Scan Rate) est liée à la fois au pas d'échantillonnage (Data Interval) et au temps d'acquisition (AV Time). Si nous fixons DI à une constante et que AV Time augmente, alors Scan Rate diminue de façon proportionnelle. Scan Rate est donc proportionnel et inversement à AV Time lorsque les DI restent à une valeur fixée tandis que par rapport à un AV Time fixé cette fois ci, il est juste proportionnel aux variations des DI. Scan Rate diminue en même temps que les DI à AV Time fixé. Par conséquent, le paramètre Scan Rate est lié indirectement au bruit et au nombre de points pour l'obtention des différents graphes

IV-2-5 Exemple:

Si le pas d'échantillonnage est de 1 nm et le temps d'acquisition de 0,1 (sec), alors la vitesse de défilement sera de 600 (nm/min). Dans ce cas, nous ne pouvons pas prévoir la qualité de résolution spectrale sans prendre en compte la valeur de « SBW ». Donc, le choix des quatre paramètres « SBW », temps d'acquisition (AV), pas d'échantillonnage (DI) et vitesse de défilement est déterminant pour une meilleure résolution spectrale.

V . Methode pour optimiser le relevé d'un spectre

A l'aide des diverses informations recueillies dans les paragraphes III et IV tant du point de vue technique que pratique, nous sommes maintenant en mesure d'aboutir à la meilleure optimisation dans le but d'obtenir des spectres avec la meilleure précision et résolution. Il suffit dans un premier temps de choisir un SBW le plus petit possible afin d'avoisiner au mieux la courbe concrète la plus exploitable, puis dans un second temps, de prendre un AV Time le plus grand possible afin de réduire considérablement le bruit et enfin de prendre un Scan Rate petit. En ce qui concerne les DI, ils ont une influence sur les résultats d'interprétation à l'échelle expérimentale car ils caractérisent uniquement le nombre de points . Il est donc toute fois préférable de lui donner une valeur la plus correcte possible car des points trop excentrés pourraient engendrer sur des courbes mal tracées.

VI - Conclusion

En définitive, On constate que le « carry 5 » est un outil extrêmement complexe. Complexe par sa structure optique mais efficace. Il est toutefois inutile de restreindre à tort les qualités de cet outil à un appareil dit appareil « presse bouton », surtout dans le domaine PIR qui nous a intéressé dans le

cadre de cette étude. En effet, son utilisation en mode dit utilisation manuelle peut apporter des résultats plus probants ceci en fonction de l'échantillon utilisé. Il est donc très important de déterminer les paramètres du « cary 5 » et d'en connaître leurs effets.

Remerciements:

Nous tenons particulièrement à dire merci à nos encadrants en occurrence Monsieur WILFRIED BLANC et Monsieur MOURAD BENABDESSELLAM avec qui nous avons énormément appris. Nous tenons à saluer leurs critiques aussi constructives que déterminantes. Nous les remercions pour leur patience à notre égard.

VII - Bibliographie:

- Manuel de fonctionnement de Cary: « Cary 4 and Cary 5 spectrophotometers » écrit par Andrea Gray, Michelle Archard et Mark Ward.
- « Appendix a Cary optical design » .
- Site web: www.varianinc.com