

Couplage MEB-Raman Principe, technologie, applications

Guillaume WILLE, Xavier BOURRAT
g.wille@brgm.fr

Direction des laboratoires
Unité Caractérisation Minérale, Physico-chimique et Texturale



La spectroscopie Raman

Rayleigh (1899) : diffusion élastique de la lumière

Brillouin (1922), Smekal (1923) : principe de la diffusion inélastique de la lumière

1928 : mise en évidence expérimentale par C.V. Raman et K.S. Krishnan

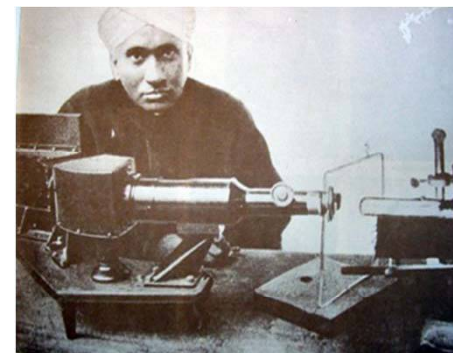
A New Type of Secondary Radiation

C. V. Raman and K. S. Krishnan, Nature, 121 (3048), 501, March 31, 1928

1930 : C.V. Raman reçoit le prix Nobel de physique

"for his work on the scattering of light and for the discovery of the effect named after him"

Années 60-70 : Développement du Laser, apparition de la microspectrométrie Raman



*Sir C. V. Râman (1888 - 1970)
prix Nobel de physique 1930*

L'effet Raman

Diffusion inélastique de la lumière par le milieu

- La diffusion Raman est la diffusion inélastique d'un photon par un milieu cible (ce qui implique un échange d'énergie entre le photon incident et la cible via la création ou l'annihilation d'un phonon optique)

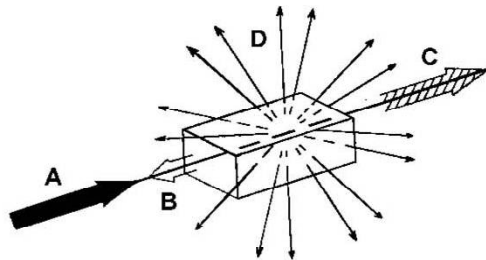
⇒ Changement d'énergie (longueur d'onde) = décalage (exprimé en cm^{-1})

⇒ Phénomène très minoritaire par rapport à la diffusion élastique (Diffusion Rayleigh)

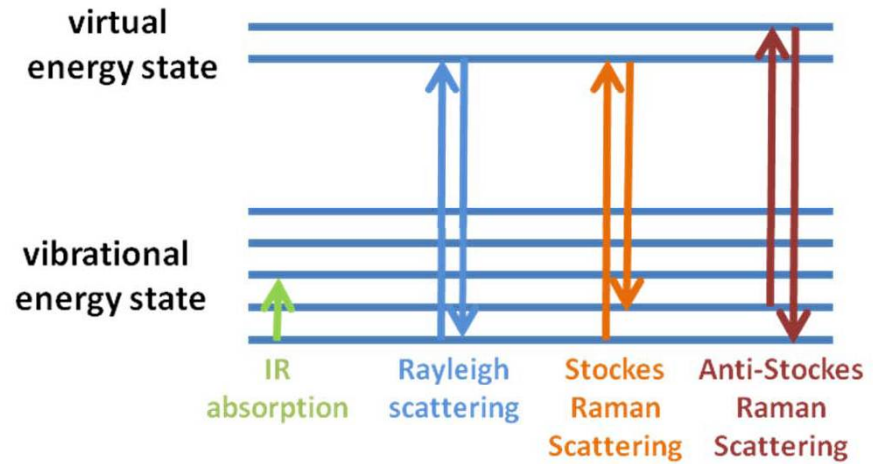
Le décalage (shift)

- Caractéristiques de la composition chimique du matériau, de sa structure cristalline, de ses propriétés électroniques
- Ne dépend pas de la longueur d'onde de la radiation excitatrice
- Processus Stokes : décalage vers les grandes longueurs d'onde avec création d'un phonon
- Processus anti-Stokes : décalage vers les petites longueurs d'onde avec absorption d'un phonon

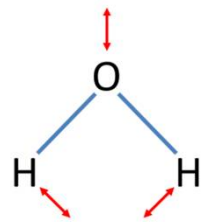
L'effet Raman



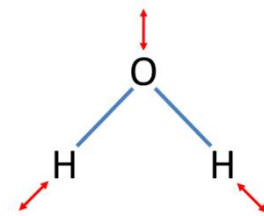
- A exciting radiation (wavenumber ν_0)
- B reflection (wavenumber ν_0)
- C transmission (wavenumber ν_0)
- D scattering Rayleigh (wavenumber ν_0)
Raman (wavenumber $\nu_0 \pm \nu_i$)



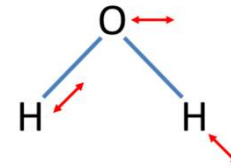
Modes de vibration de la molécule H₂O



Bending

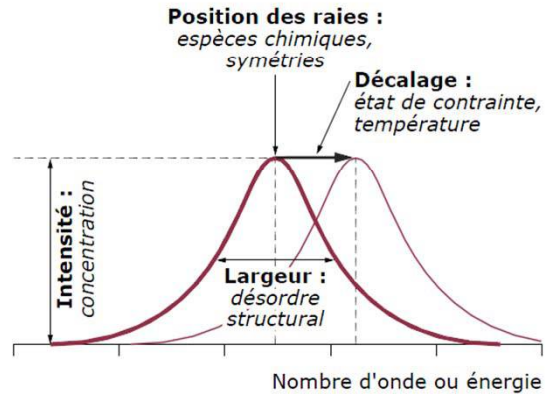


symetric stretching

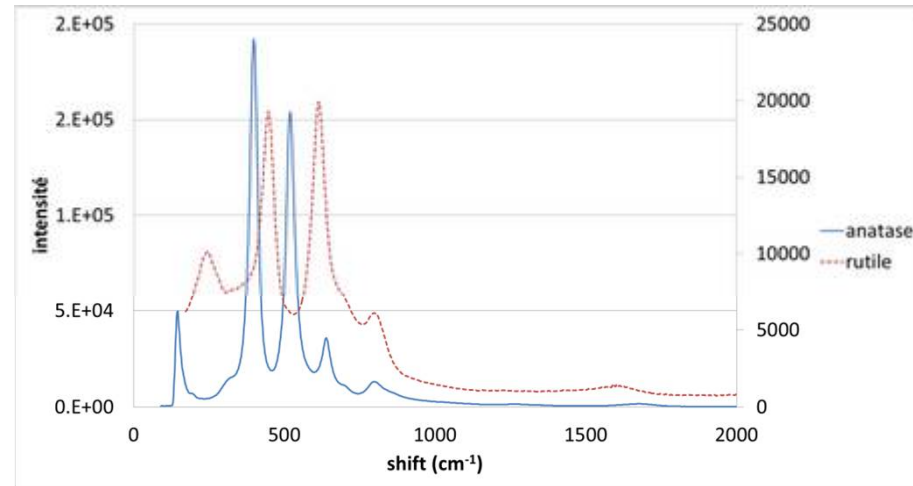


assymetric stretching

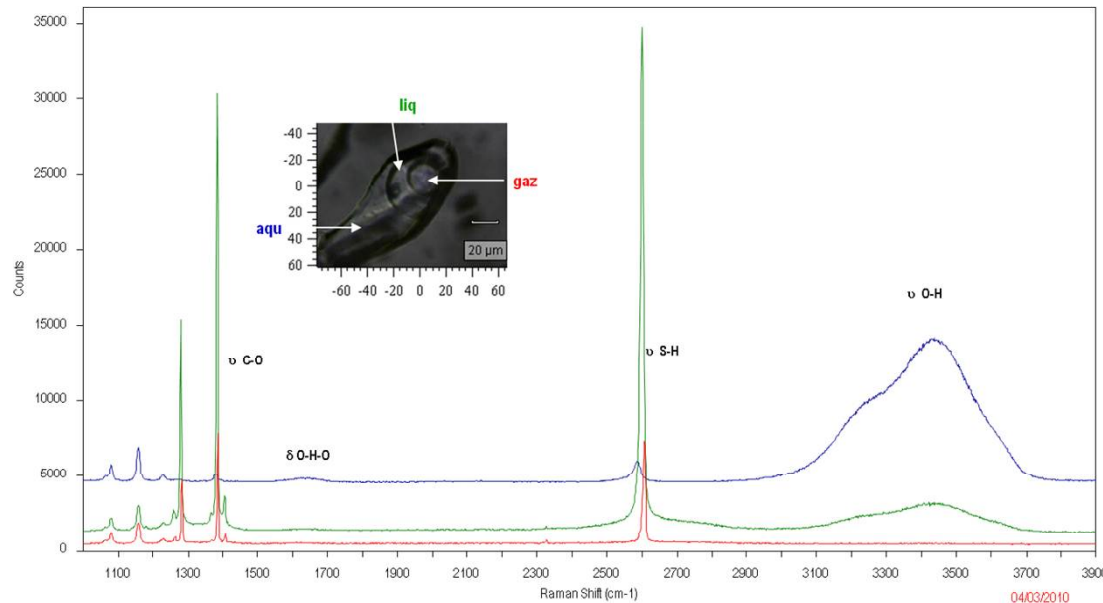
Le spectre Raman



**exemple d'informations
extraites d'un spectre raman**



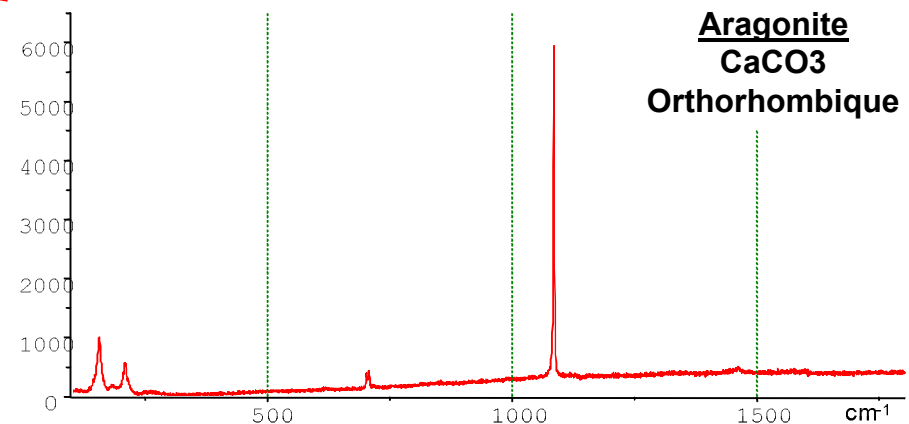
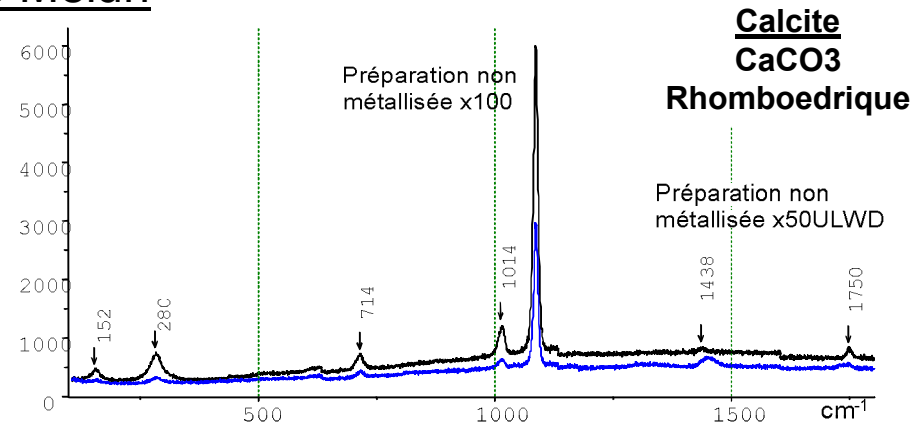
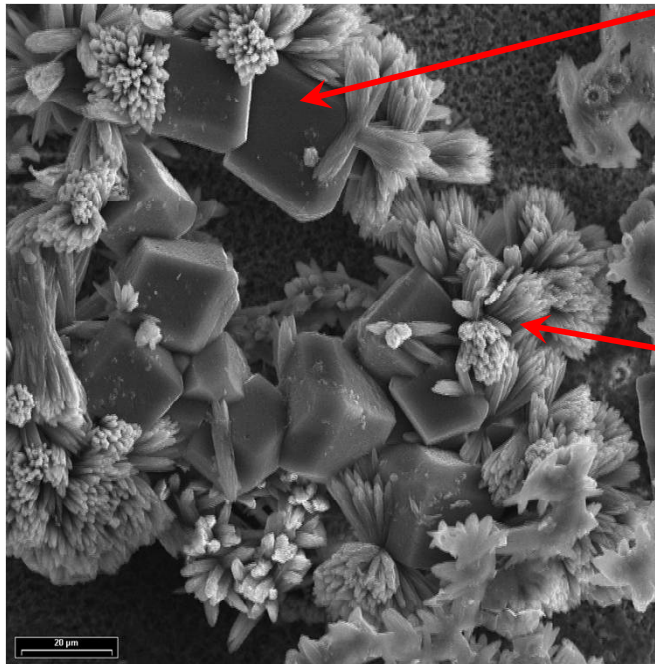
**Spectres Raman de TiO₂
Rutile (tétraogonal P) et Anatase (tétraogonal I)**



**Etude par spectroscopie Raman
de fluides dans une inclusion
fluide dans un quartz**
d'après C. Beny et al., *Chemical
Geology* 37 (1982) 113--127

Pourquoi coupler MEB et Raman ?

Polymorphes de CaCO₃ dans l'eau de Melun

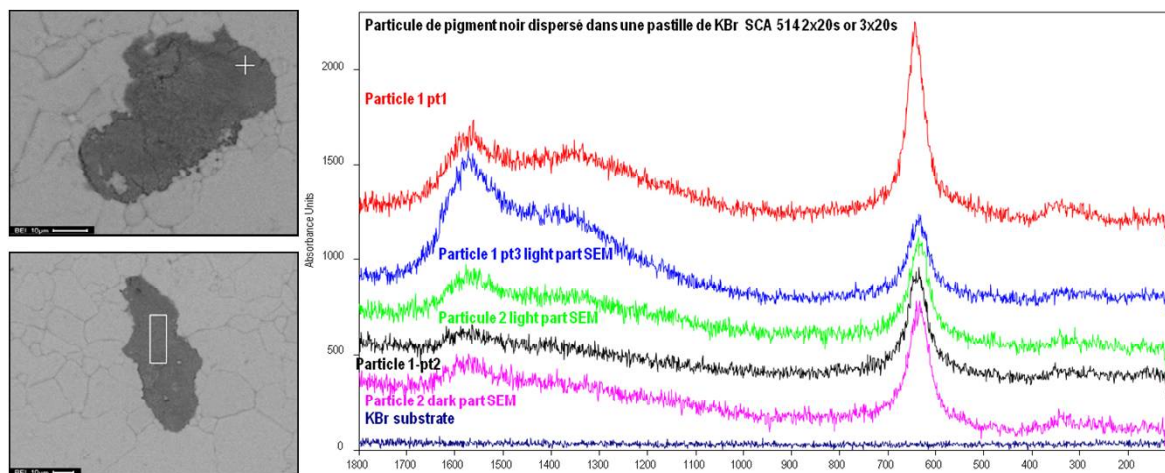


- Obtenir un spectre en pointant avec la résolution du MEB
- Associer des techniques spécifiques pour des informations complémentaires : EDS-Raman, CL-Raman, etc...

Pourquoi coupler MEB et Raman ?

> Objectifs visés

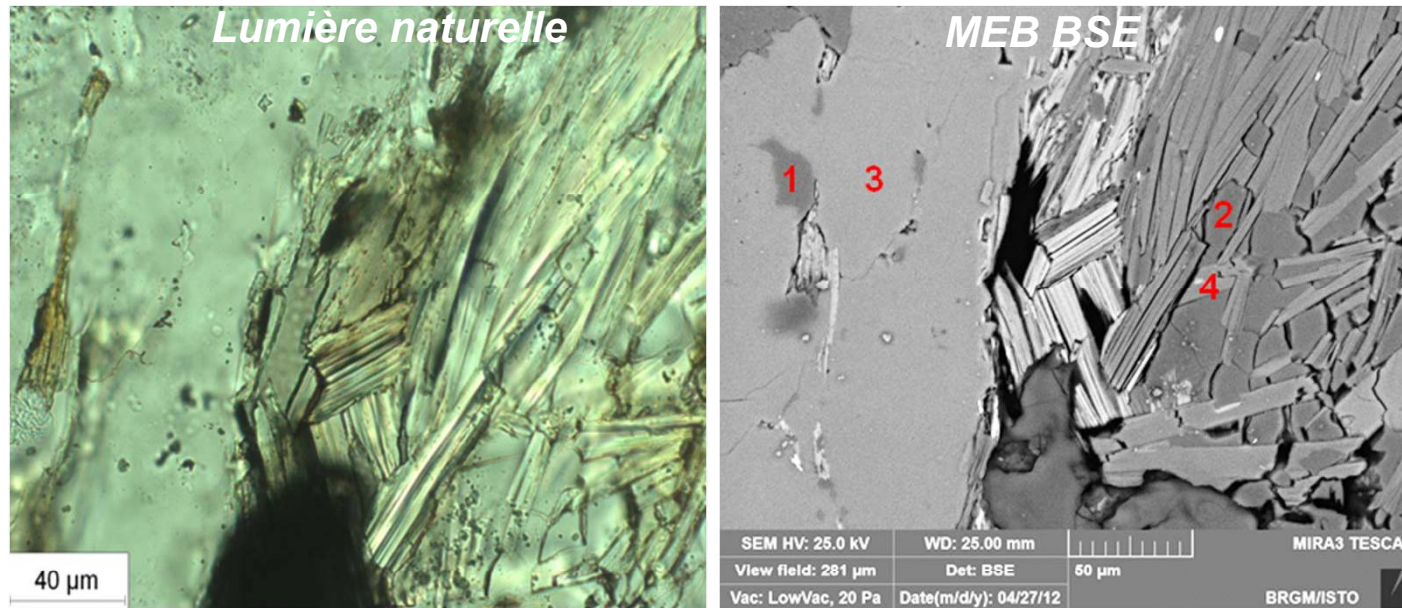
- gain de temps
 - les analyses élémentaires et structurales sont réalisées de façon combinée
 - repérage (image SE/BSE)
- Précision et fiabilité de l'analyse combinée
 - repérage MEB (fort grandissement, imagerie BSE, EDS) pour l'analyse d'objets micrométriques, de particules dispersées de formes variées...



spectres Raman de pigments de peintures pariétales acquis par couplage MEB-Raman

Pourquoi coupler MEB et Raman ?

Apport des différents modes d'imagerie au MEB pour les analyses de phases micrométriques dans une roche : exemple d'un Granite



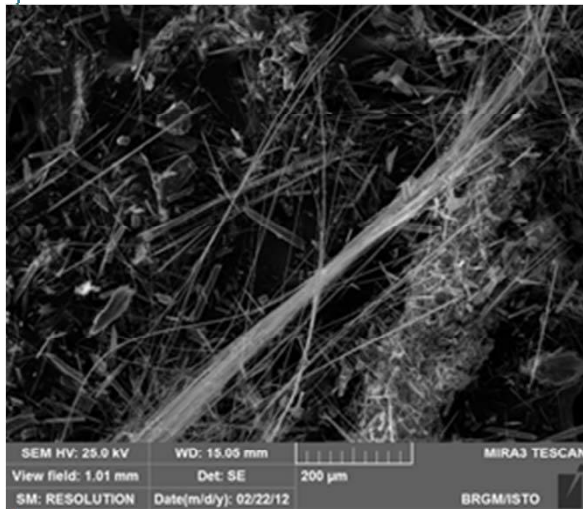
➔ Le repérage des zones observées et analysées au MEB-EDS est difficile, voire impossible en microscopie optique (lumière naturelle).

Pourquoi coupler MEB et Raman

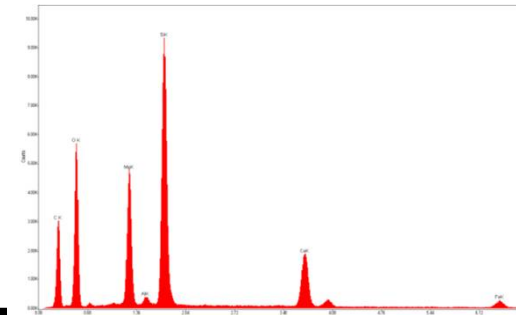
Morphologie

amiante

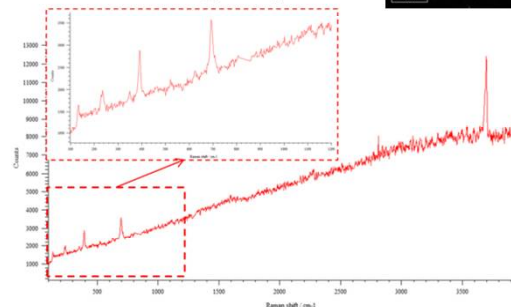
Chimie



Trémolite (Hautes-Alpes)



cristallographie



Apports du couplage pour l'analyse de l'amiante dans l'environnement : résolution et profondeur de champ du MEB



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Origine du couplage

J. Microsc. Spectrosc. Electron., Vol. 13, 1988, 167-175

COUPLAGE D'UNE SONDE RAMAN LASER ET D'UNE SONDE DE CASTAING DANS UN MICROSCOPE ELECTRONIQUE

Michel TRUCHET * et Michel DELHAYE**

* Laboratoire d'Histophysiologie fondamentale et appliquée,
U.R.A. 680, C.N.R.S., Université Pierre et Marie Curie,
12, rue Cuvier, 75005 PARIS, France

** Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman, LP C.N.R.S. 2631
Université des Sciences et Techniques de Lille-Flandres-Artois,
59655 VILLENEUVE D'ASCQ Cedex, France

accepté en février 1988

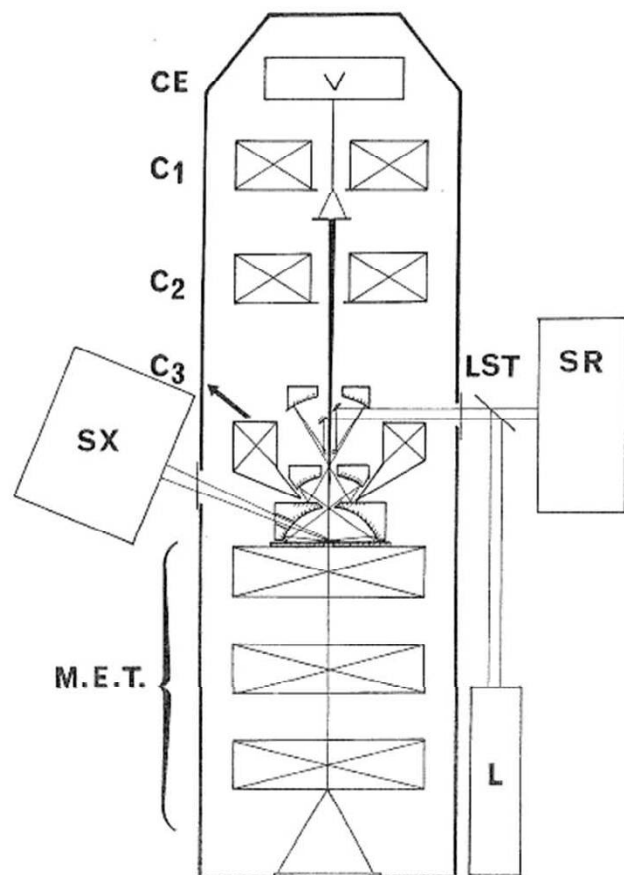


FIG. 4 - Coupe verticale très schématisée d'une colonne de microscope électronique à transmission équipé pour la spectrométrie des rayons X en dispersion de longueur d'onde selon le montage de Castaing, et pourvu d'un dispositif de collecte de flux photonique permettant l'analyse moléculaire par spectrométrie Raman. Ce dispositif comprend deux objectifs ellipsoïdaux selon la figure 3, montés en cascade, et associés à un objectif de Cassegrain. CE : canon à électrons. C1, C2 et C3 : condenseurs. MET : microscope électronique à transmission (partie image). SX : spectromètres à rayons X. SR : spectromètre Raman. L : laser. LST : lame semi-transparente.

ABSTRACT

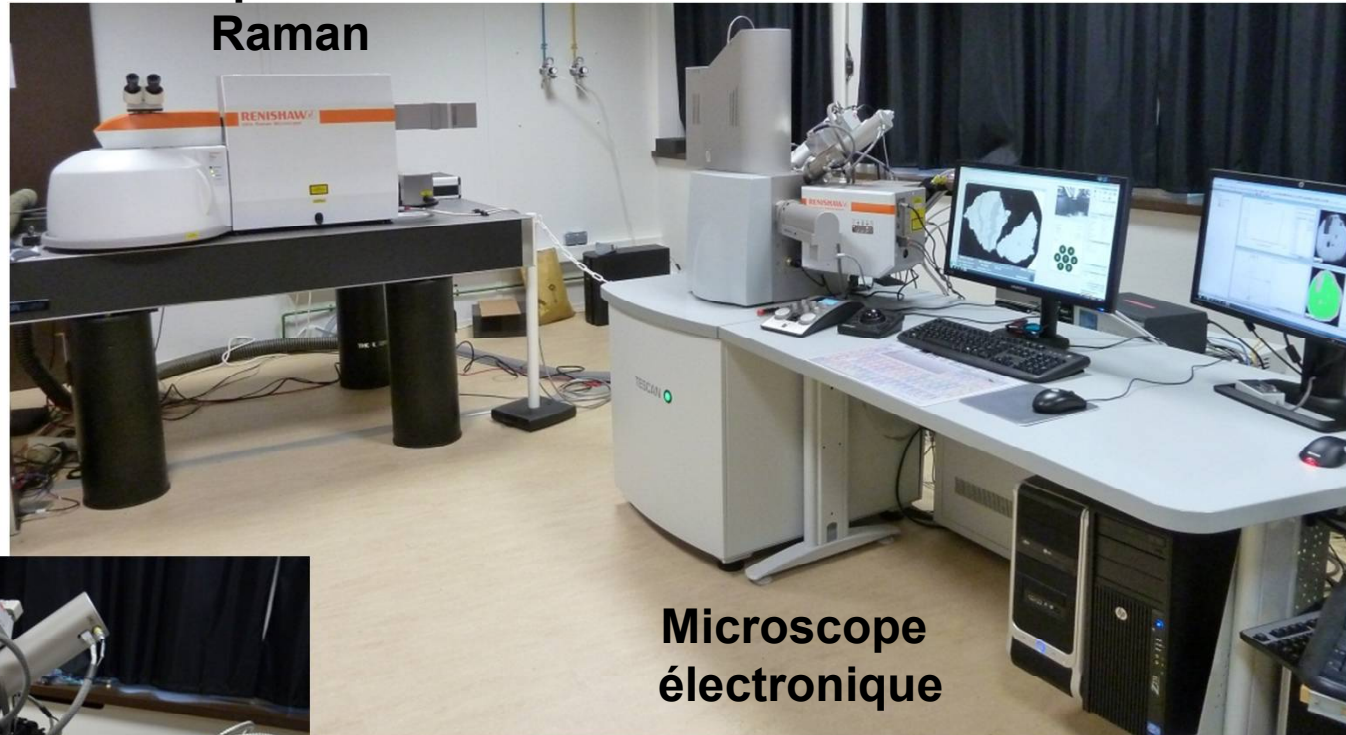
The photon microscope of the Raman microprobe limits the spatial resolution to the micrometer scale, and the wavelength width to the visible light. In this paper is described a new objective, made of an ellipsoidal mirror associated with a plane mirror, at the first focus. This device allows a numerical aperture of 0.99, a total achromatism from U.V. to I.R. and makes possible molecular Raman analysis of samples into the column of an electron microscope and/or a Castaing's electron microprobe, for simultaneous elemental analysis at submicronic scale.

LES OPTIQUES A MIROIRS

Les utilisateurs de sonde électronique CAMECA sont familiers de telles optiques, puisque la visée de l'échantillon se fait à l'aide d'un objectif de Cassegrain logé dans les pièces polaires du dernier condenseur (fig. 2) (Castaing et Deschamps, 1958). Il serait donc a priori très simple de monter une sonde Raman dans ces types d'appareils : il suffirait d'interposer entre le hublot et le viseur binoculaire un dispositif à lame semi-transparente transmettant le faisceau laser et réfléchissant la lumière diffusée vers un monochromateur Raman (ou l'inverse), comme dans la microsonde actuelle (fig. 1). L'obstacle majeur à un tel montage est la très faible ouverture numérique des objectifs de Cassegrain (0.48 dans les appareils CAMECA, 0,65 pour d'autres objectifs du commerce) qui réduirait le champ d'application d'une telle sonde Raman à quelques échantillons exceptionnellement diffusants.

Le couplage

micro-spectromètre
Raman



Microscope
électronique



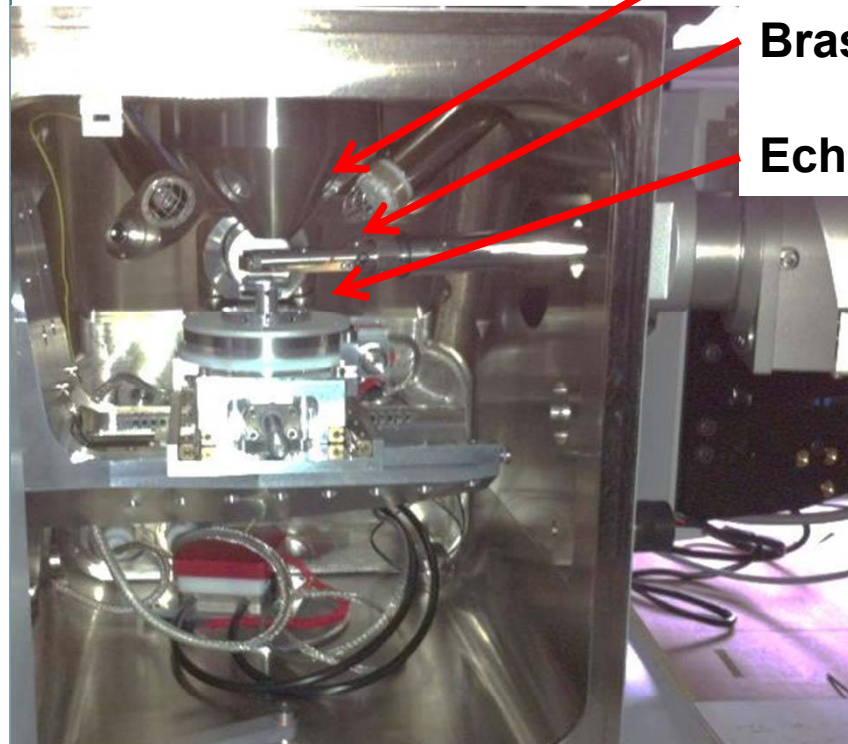
Fibres optiques

Couplage

équipement
cofinancé par



Le couplage



Pièce polaire

Bras de couplage

Echantillon

Caractéristiques du système couplé

RENISHAW SEMSCA

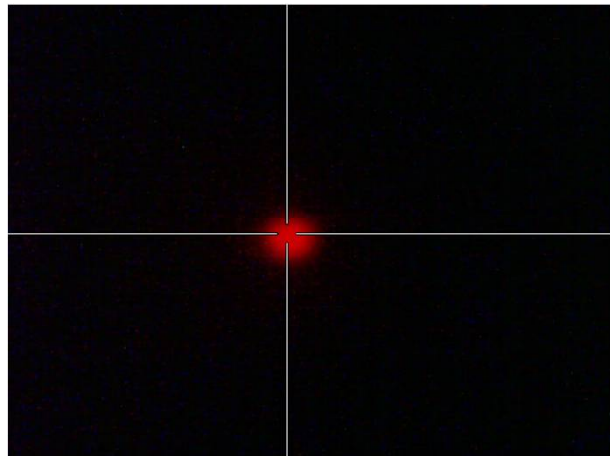
Longueur d'onde des sources lasers : 514 nm et 785 nm

Gamme de détection: 100 – 4000 cm^{-1}

Résolution spatiale : 1 μm

Acquisition des spectres Raman :

- visualisation de l'échantillon par caméra optique et détecteur SE latéral
- Miroir parabolique sous la pièce polaire (orifice pour passage du faisceau électronique)
- $\text{WD}_{\text{Raman}} \sim 17 - 18 \text{ mm}$ (selon MEB)



visualisation du faisceau électronique sur un matériau luminescent (CaCO_3 , Vaterite), obtenue sur la caméra optique du couplage

Autre système



Electrons Raman

HYBRISCAN

Longueur d'onde de la source laser 785 nm

Gamme de détection: 350 – 2500 cm^{-1}

Résolution spatiale : 1 μm

Résolution spectrale : 5 cm^{-1} (~ 0.2 nm)

Acquisition des spectres Raman : déplacement de platine entre position MEB-EDS et Raman

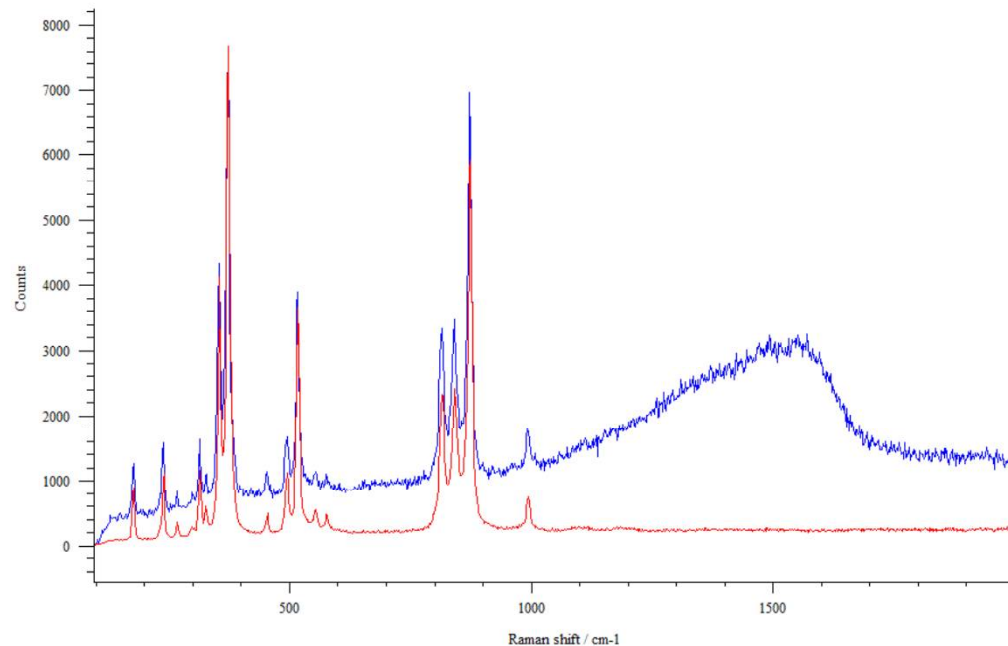


Dépôt conducteur et Raman

Dépôt de carbone



signal de fluorescence + bandes du carbone amorphe



Spectres Raman d'un grain d'Andradite (Grenat $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$) carboné (en bleu) / non carboné (en rouge)



Un MEB pression contrôlée ou environnemental est recommandé pour les échantillons isolants

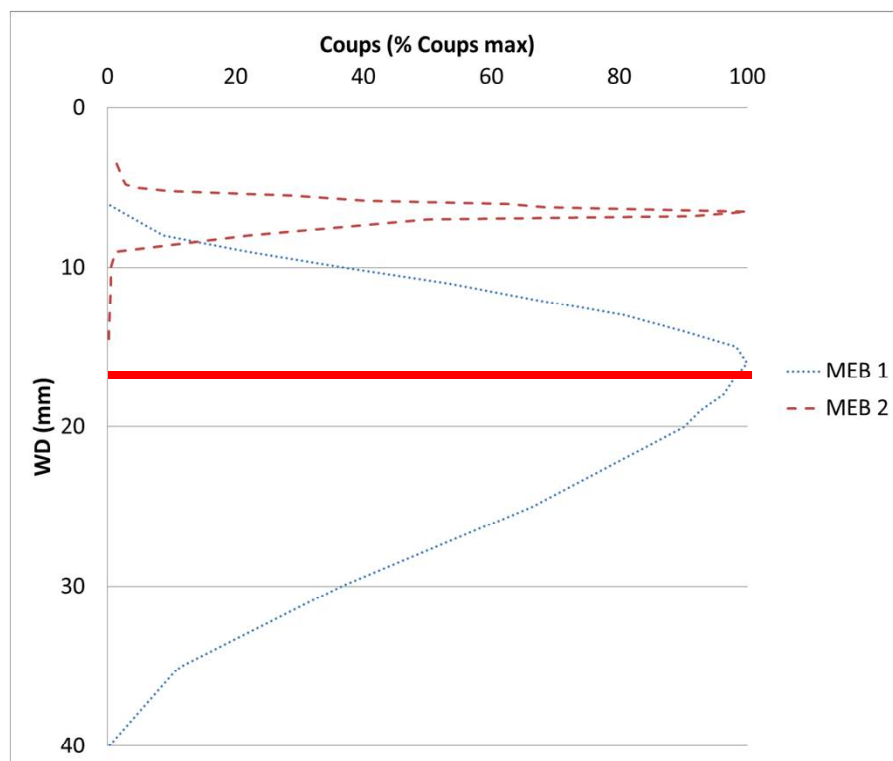


Géosciences pour une Terre durable

brgm

Distance de travail analytique

WD pour l'acquisition Raman / WD analytique



Intensité détectée en EDS en fonction de la distance de travail

A la distance de travail utilisée pour le Raman (17 mm):

- **MEB 1 ($WD_a = 16$ mm): 98%**
- **MEB 2 ($WD_a = 05$ mm) : < 1%**



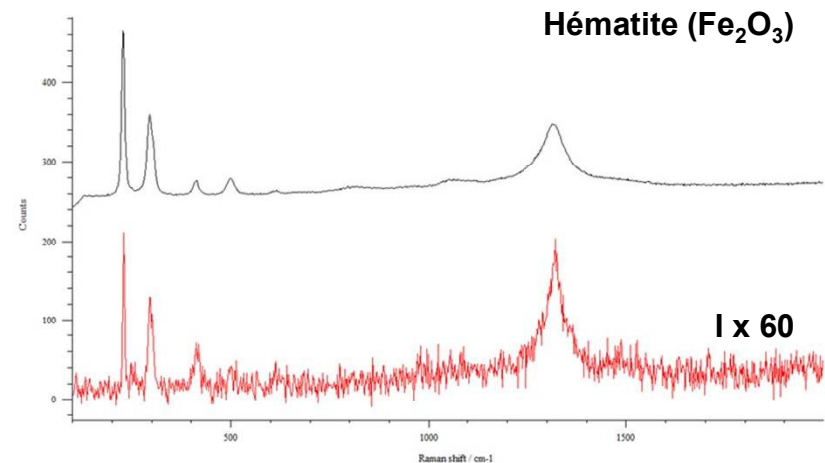
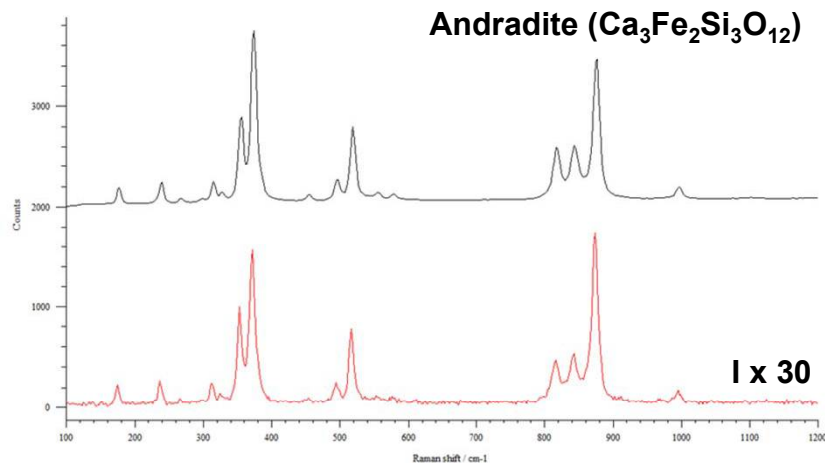
La $WD_{analytique}$ doit être la plus proche possible de la WD_{Raman}



Géosciences pour une Terre durable

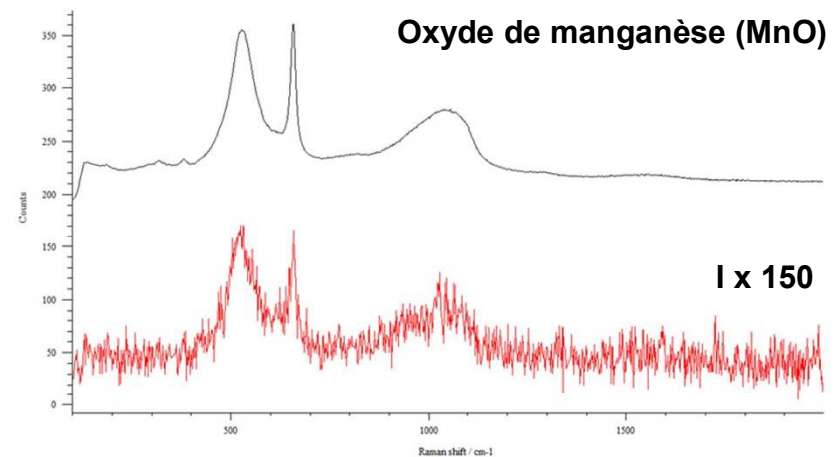
brgm

comparaison Raman - couplage



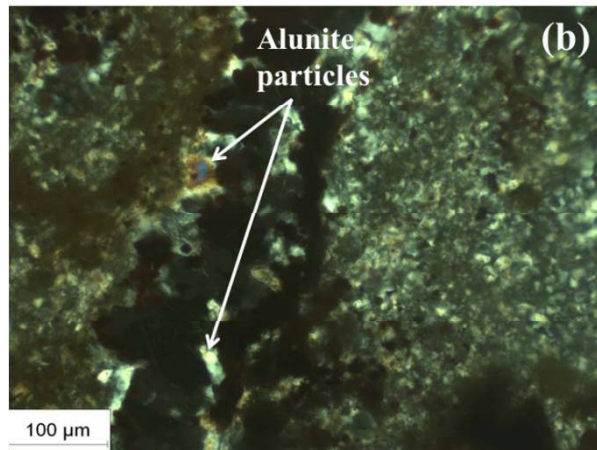
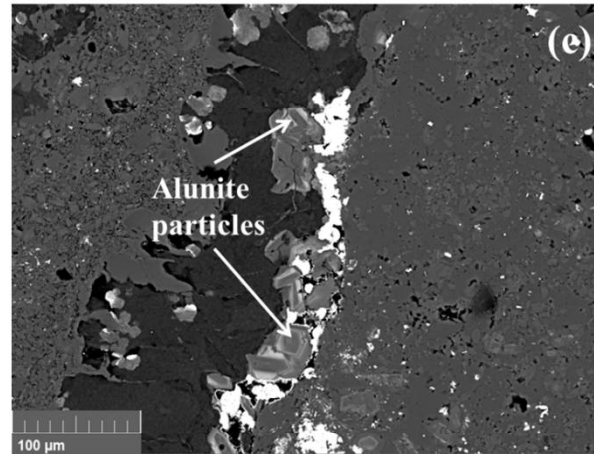
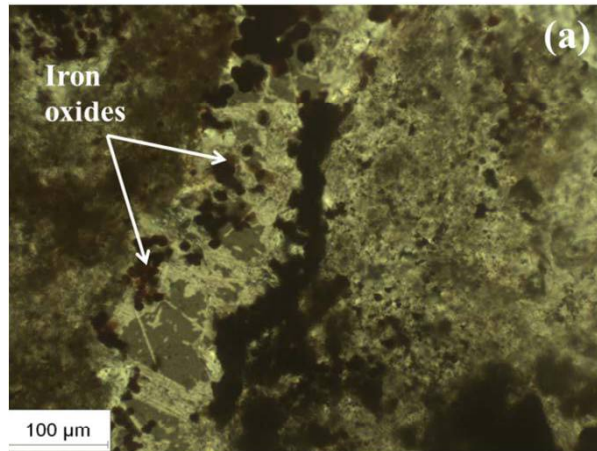
Acquisition de spectres dans les mêmes conditions de réglage sur spectro et couplage

- même position des bandes
- perte d'intensité du signal couplage (fibres optiques, miroir...)
- perte d'intensité dépendant du minéral (notamment opacité)



Caractérisation par Raman d' Alunites et d'APS¹

Alunite ($\text{KAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$) et Alumino-Phospho-Sulfate APS ($\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_{1,5}(\text{SO}_4)_{0,5}(\text{OH})_{5,5}$) de Boukovo (Bulgarie)²

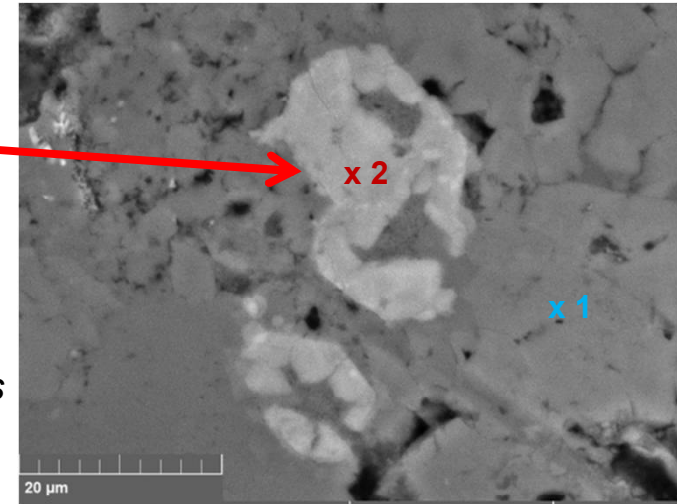
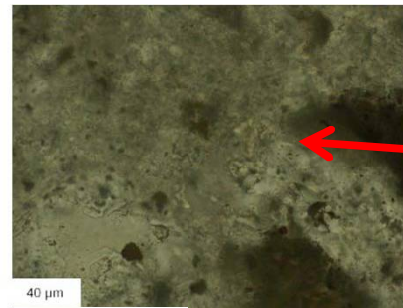
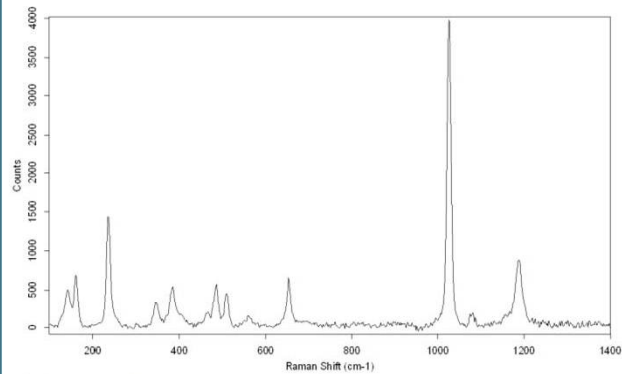


Observation de l'échantillon par microscopie optique en lumière naturelle (a), lumière polarisée (b) et microscopie électronique BSE (c)

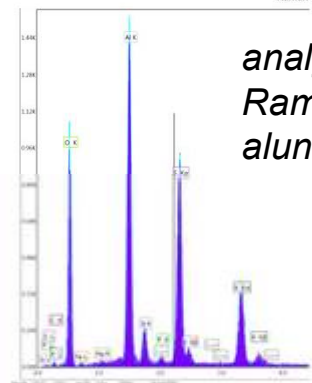
1 N. Maubec et al. - *Spectrochimica Acta Part A*- 96 (2012) p. 925-39

2 C. Lerouge et al. - *J. Geochemical Exploration* 90 (2006) 166-182

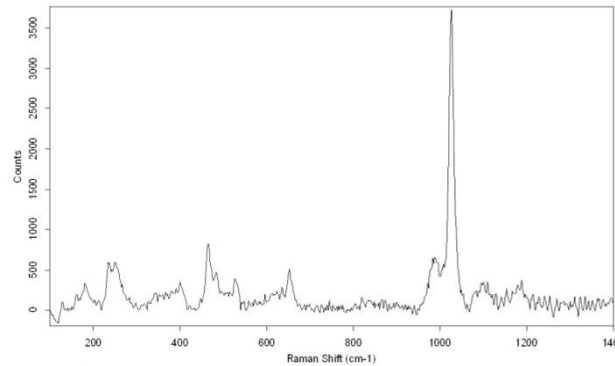
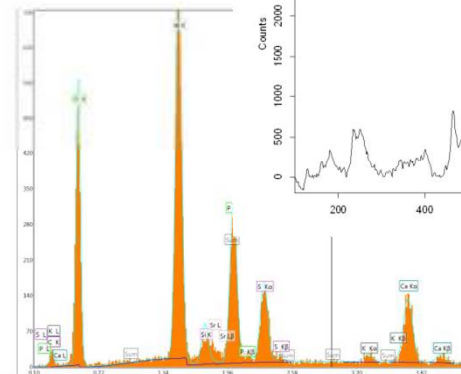
Application du couplage à la caractérisation d'Alunites et d'APS de Boukovo



*images optique et BSE
de grains micrometriques*



*analyses EDS et
Raman du point 1 :
alunite*



*analyses EDS et Raman du
point 2 : APS*

Cassitérite - zonations, macles

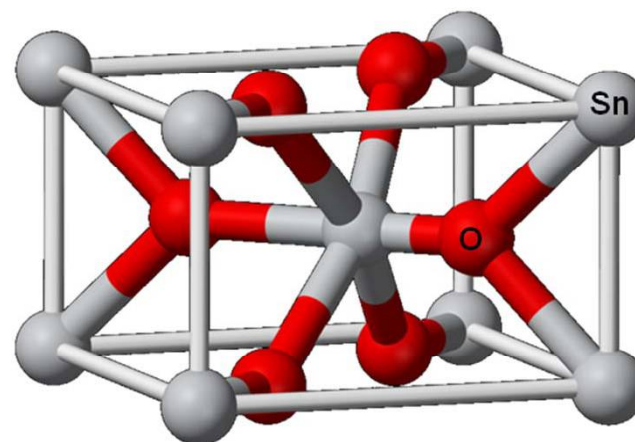
Cassitérite : une espèce minérale de formule SnO_2 , pouvant contenir des traces d'autres éléments : Fe, Ta, Nb, Zn, W, Mn, Sc, Ge, In, Ga...

Structure cristalline : type rutile.

Substitution dans la cassitérite



Section de roche de Montbelleux contenant des grains millimétriques de cassitérite



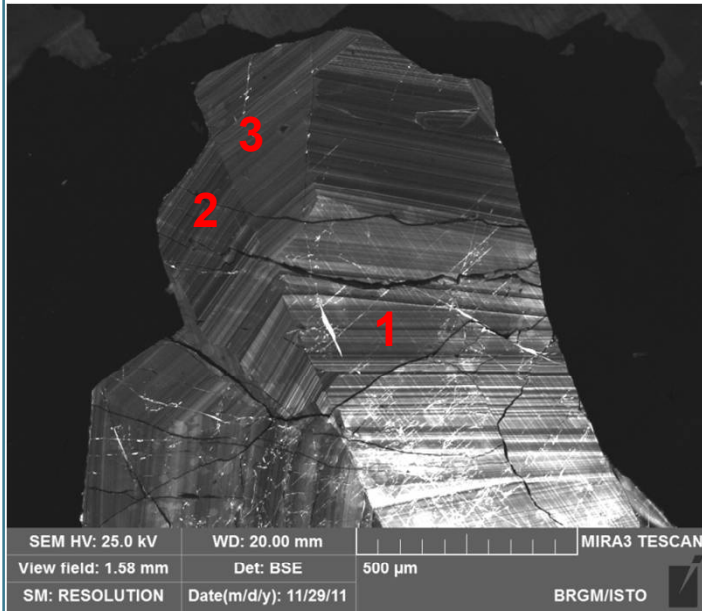
Cassiterite



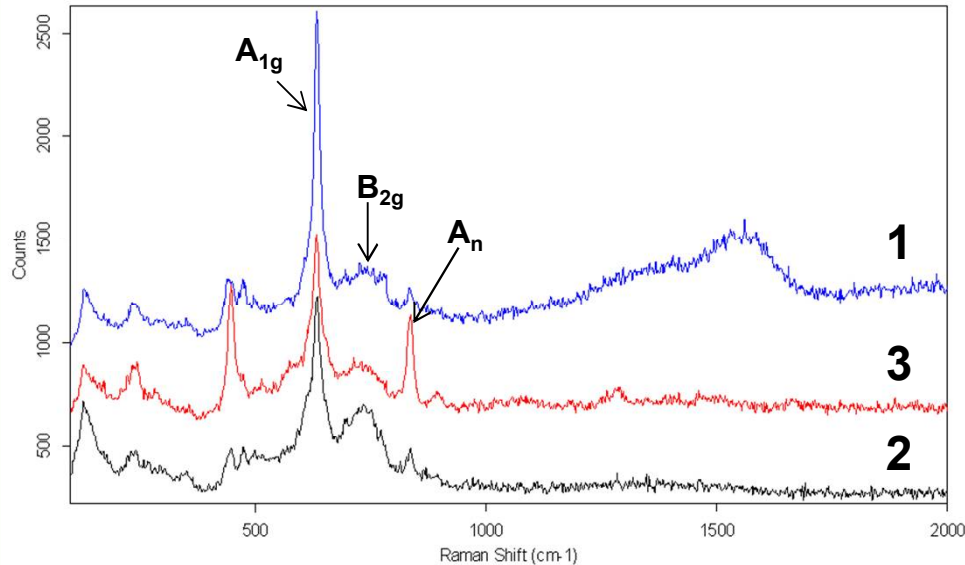
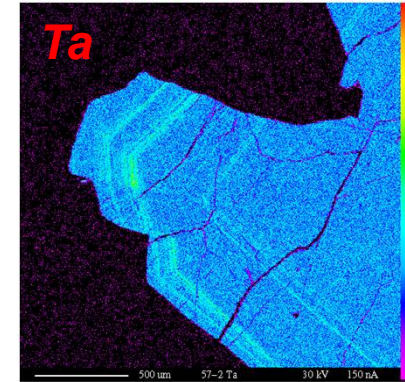
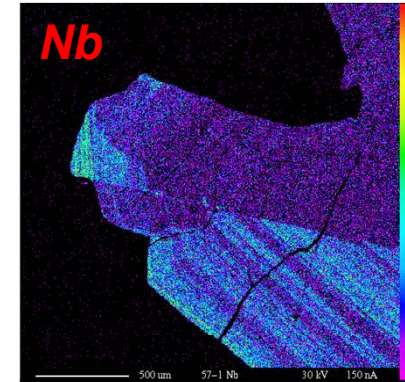
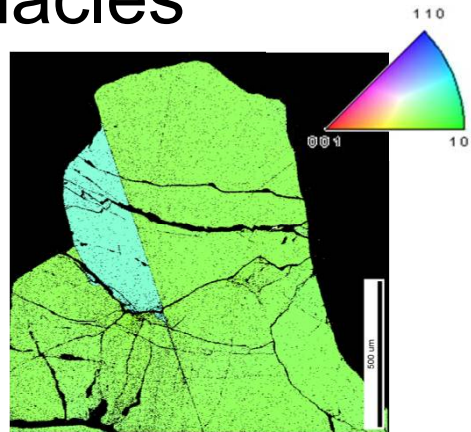
Géosciences pour une Terre durable

brgm

Cassiterite - zonation, macles



CL



Orientation → intensité pic B_{2g}
Substitution → shift pic A_{1g} +
intensité pic A_n

Défauts dans des perles de culture

PERLE

Concrétion créée par un mollusque (huître, moule...) autour d'un corps étranger à l'intérieur de la coquille.

La perle est constituée à 97% de carbonate de calcium (CaCO_3) qui cristallise sous forme d'aragonite (orthorhombique) associé à des protéines et des glucides pour former la nacre.

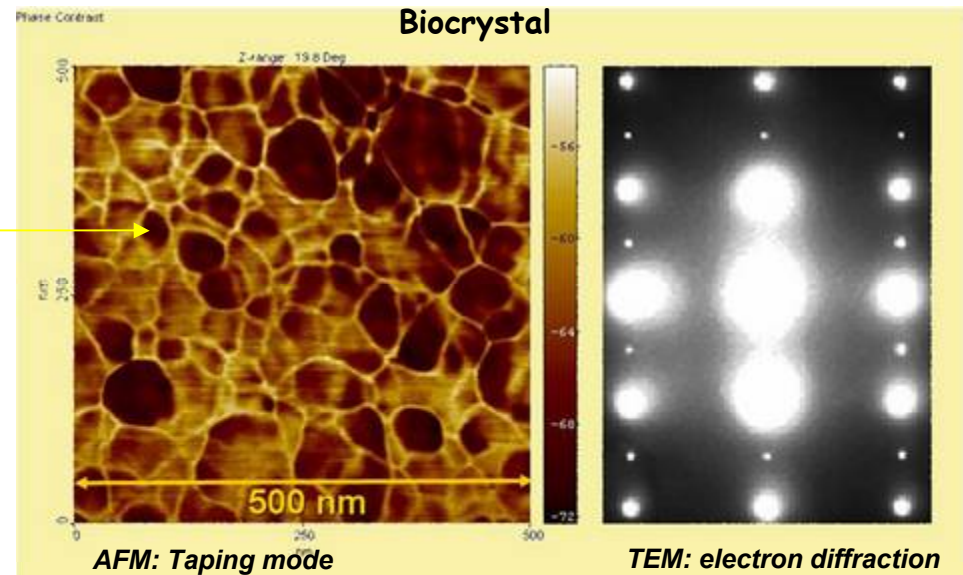
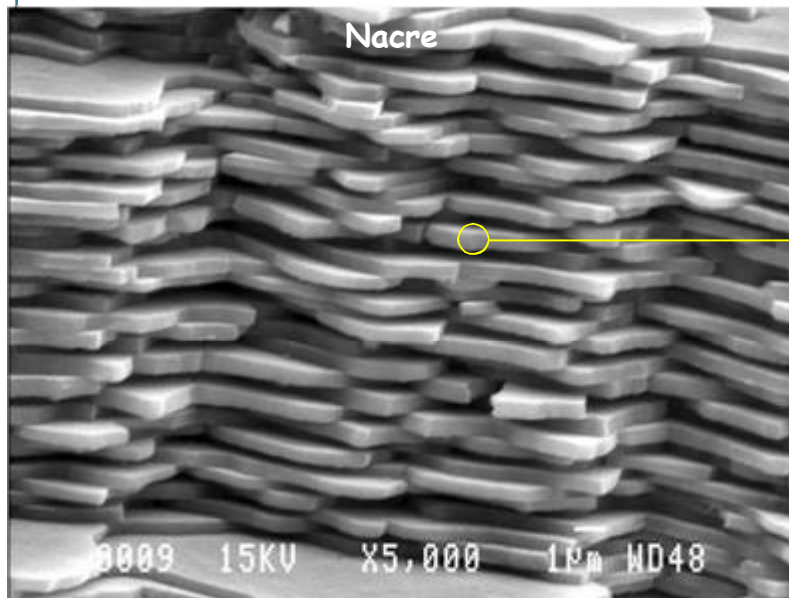


Perle présentant un défaut à Vaterite

➔ Le MEB - EDS permet de visualiser les défauts de morphologie, de l'analyser (impuretés)

➔ La spectroscopie Raman permet de caractériser les défauts de cristallisation

Nanostructure d'une perle (bio-cristal)

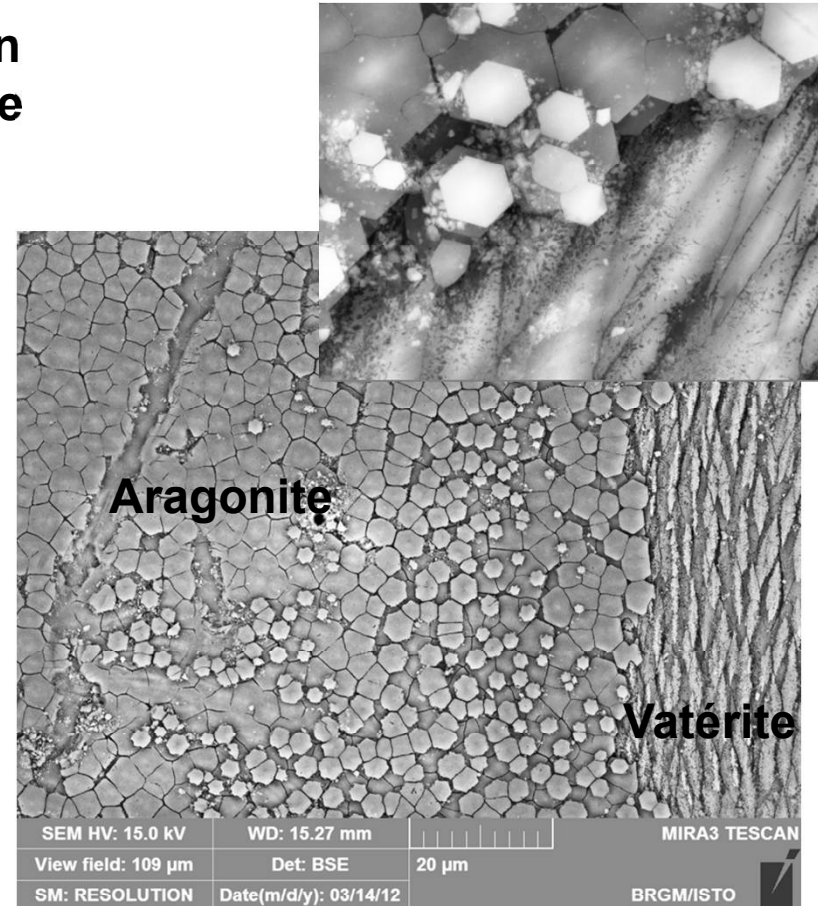
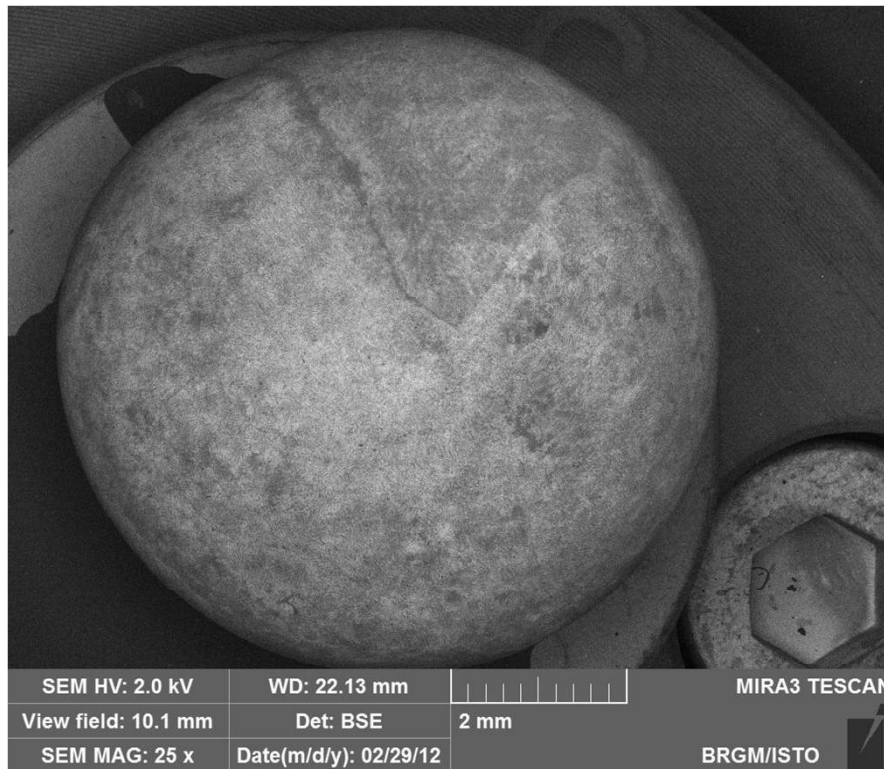


1. le biocristal est un composite : organique-minéral : 3% - 97%
2. Biocristal diffracte comme un seul cristal : MESOCRISTAL
3. Résultat d'une agrégation de nanograins (?)

M. Rousseau, E. Lopez, P. Stempflé, M. Brendlé, L. Francke, A. Guette, R. Naslain, X. Bourrat, X. Bourrat, Multiscale structure of sheet nacre, 2005 Biomaterials 26(31):6254-62 (IF=7.3)

Défaut de croissance d'une perle

Certaines perles peuvent présenter un défaut de cristallisation sous forme de vatérite (CaCO_3 hexagonal)

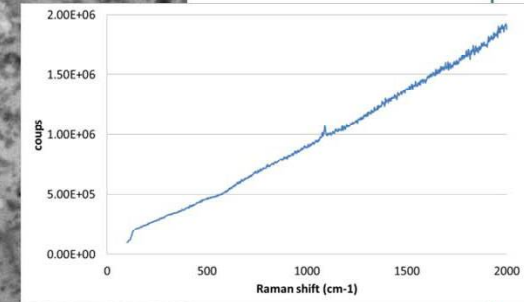
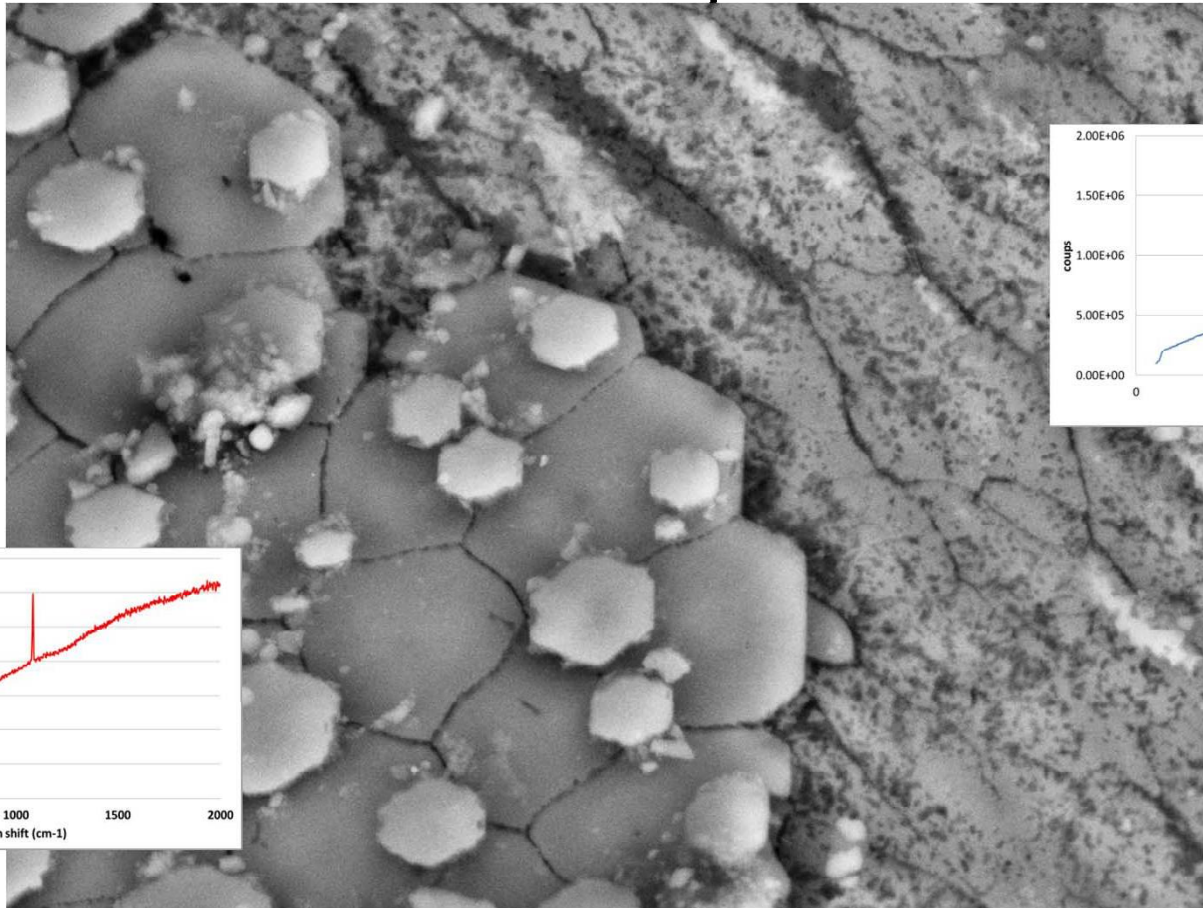


perle d'eau douce chinoise
présentant un défaut à vatérite
non carbonée - $P = 30 \text{ Pa}$

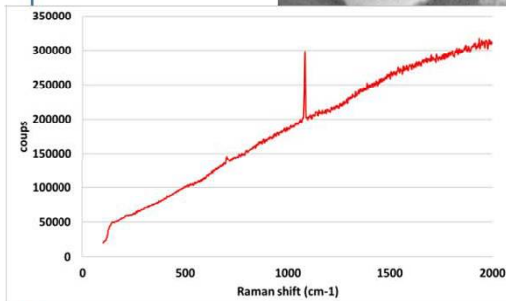


Géosciences pour une Terre durable
brgm

Défaut de croissance d'une perle



Vatérite



Aragonite

SEM HV: 15.0 kV	WD: 9.92 mm	MIRA3 TESCAN
View field: 25.3 μ m	Det: BSE	5 μ m
SM: RESOLUTION	Date(m/d/y): 03/07/12	BRGM/ISTO

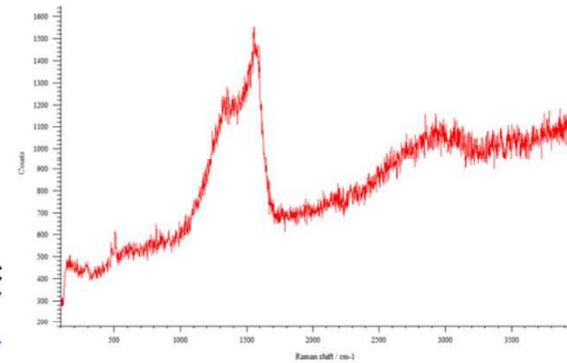
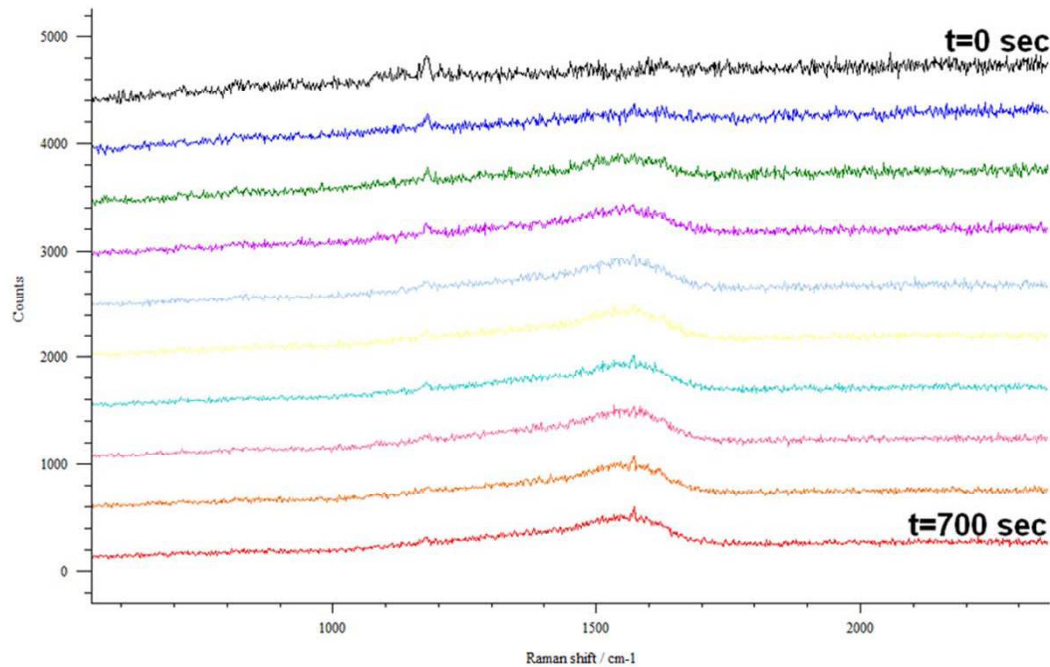
Spectres Raman acquis dans la zone de morphologie normale et dans la zone de morphologie anormale \Rightarrow caractérisation d'un défaut de cristallisation (Vatérite)



Interactions MEB - Raman : contamination

Contamination

Dépôt carboné induit par les interactions électrons - molécules hydrocarbonées



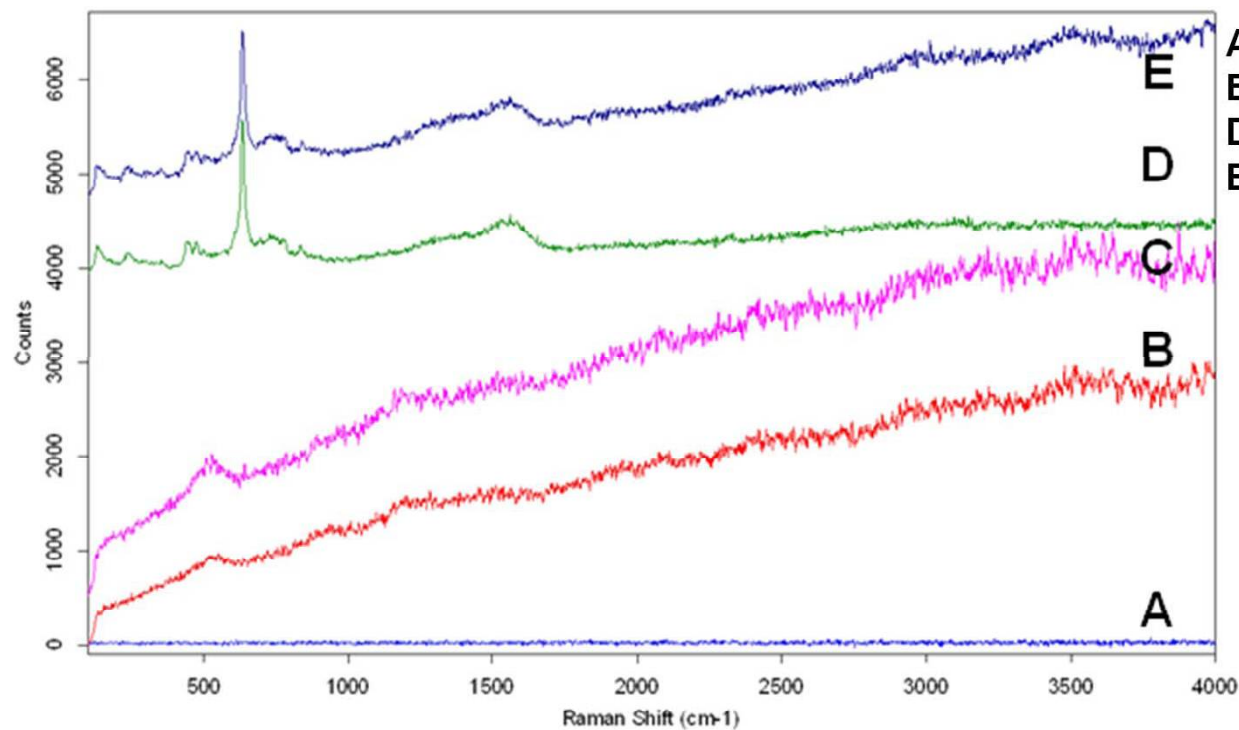
détail du spectre Raman d'un quartz exposé pendant plusieurs minutes à un faisceau d'électrons intense

Evolution du signal lié à la contamination en fonction du temps d'exposition au faisceau d'électrons

Interactions MEB-Raman : cathodoluminescence

Cathodoluminescence

luminescence (visible) induite par le bombardement électronique d'un matériau



A : laser + e⁻ off
B,C : laser off, e⁻ on
D : laser on, e⁻ off
E : laser + e⁻ on



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Conclusion

> Analyses MEB-EDS et Raman en géosciences

- ensemble de données complémentaires
- Micro-raman et EDS = même résolution spatiale en x,y (μm)

> Apports du couplage MEB-Raman

- Capacité de faire de la spectroscopie à l'échelle nano/micrométrique
- Capacité d'analyse dans les zones polycristallines
- Limites: résolution en Z variable, réduction du signal à incidence constante

> Couplage MEB-Raman vs MEB-EDS + Raman séparés

- approches complémentaires
 - dimension des objets à analyser
 - modes d'observations
 - corrélation Raman / microanalyse / morphologie



Remerciements

Nicolas Maubec, Abdeltif Lahfid, Ida Di Carlo, Régis Guegan (Equipe MEB-Raman BRGM / ISTO - Orléans)

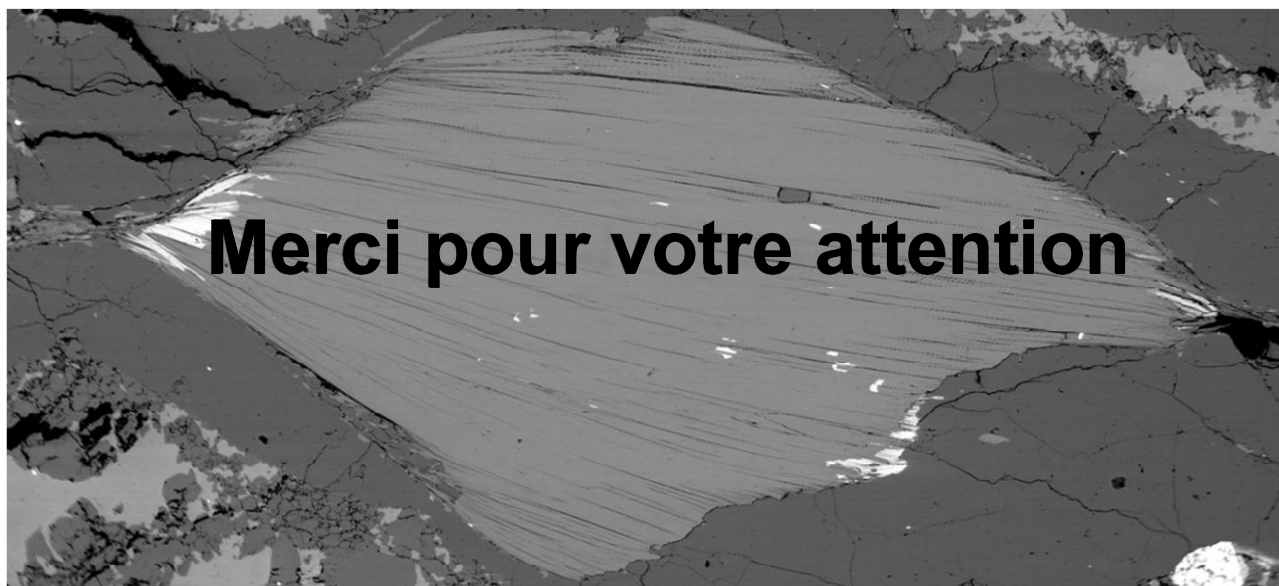
C. Lerouge (BRGM - Orléans)

C. Gendarme (IJL - Nancy)

Renishaw

Eloise

Et Claire BENY, heureuse retraitée sans qui rien de tout cela ne serait arrivé !



muscovite dans un granite - Ploemeur (Morbihan)

Géosciences pour une Terre durable

brgm