

**Ecole d'été de microscopie électronique à balayage et de microanalyses  
Bordeaux, 3-7 juillet 2017**

## TD17-Raman : Couplage MEB / Raman (durée 1h30)

**Coordinateurs : Yannick Anguy<sup>1</sup>, Cécile Gaborieau<sup>2</sup>**

I2M - UMR CNRS 5295 - Département TREFLE - site ENSAM - Esplanade des Arts et Métiers, 33405  
Talence cedex

[1] [yannick.anguy@ensam.eu](mailto:yannick.anguy@ensam.eu),

[2] [cecile.gaborieau@u-bordeaux.fr](mailto:cecile.gaborieau@u-bordeaux.fr)

**Résumé :** Le TD porte sur l'utilisation conjointe de la spectroscopie optique et de sondes électroniques. On s'intéresse en particulier au couplage spectroscopie Raman / MEB / EDS. Le TD débute par une courte présentation de la diffusion Raman complétée par quelques aspects technologiques sur l'interface permettant d'acquérir la diffusion Raman dans un MEB. L'intérêt de ce couplage original est ensuite illustré par deux applications traitées au sein de notre institut de mécaniciens et de thermiciens.

Au cours du TD, on évoquera, bien sûr, les difficultés opératoires que l'on peut rencontrer avec ce type de couplage ainsi que les « astuces » utilisées pour tenter de s'en affranchir, au moins partiellement !

### 1. Objectif du TD.

#### 1.1. Description.

Ce TD au choix est une initiation à l'acquisition de la diffusion Raman, d'abord sous un microscope optique confocal, puis dans un MEB FEG via une interface de couplage développée par Renishaw, le *SEMSCA : Scanning Electron Microscope Structural and Chemical Analyzer*.

Le TD commence par une présentation du traitement classique de la spectrométrie vibrationnelle Raman. L'idée est de présenter aux stagiaires les différents éléments leur permettant de se convaincre qu'un spectre Raman (de bonne qualité) est une « carte d'identité » de l'échantillon. Dans un second temps, on donne quelques éléments technologiques sur l'interface de couplage *SEMSCA*.

La partie expérimentale porte sur deux applications :

1. L'analyse d'une lame mince polie (imprégnée de résine) de corail comprenant deux **carbonates de calcium polymorphes** : de l'aragonite primaire ( $\text{CaCO}_3$  / système orthorhombique) et de la calcite secondaire ( $\text{CaCO}_3$  / système rhomboédrique),
2. L'analyse de deux **édulcorants isomères** (alcools de sucres) en poudre le mannitol ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ ) et le sorbitol ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ ) qui ne diffèrent l'un de l'autre que par l'orientation d'un groupement OH.

#### 1.2. Acquis.

L'acquis permis par l'école d'été (cours & TDs) permettra aux stagiaires à l'occasion de ce TD au choix de comprendre la complémentarité entre la microanalyse X (EDS / WDS) et la spectroscopie Raman, mais aussi les avantages et inconvénients de chacune de ces deux techniques.

### 2. Partie descriptive du TD.

On aborde de façon « intuitive », donc via le traitement classique, les aspects essentiels nécessaires à la compréhension de l'effet Raman. On commence par la notion de **polarisabilité moléculaire** et par l'apparition d'un **moment dipolaire électrique induit** lorsque le faisceau monochromatique d'un laser est focalisé à la surface de

l'échantillon. On discute le rayonnement diffusé par le dipôle à la même fréquence que le laser incident : la **diffusion élastique de Rayleigh**. On aborde alors la modulation de la diffusion élastique par les vibrations moléculaires : si une vibration génère une variation du tenseur de polarisabilité alors une partie infime des photons X ( moins de 1 sur  $10^3$  pour fixer les idées) est diffusée de façon non élastique avec un changement de fréquence : c'est la **diffusion Raman**. *Pour des raisons technologiques* (filtres EDGE), mais aussi parce que l'intensité des raies Raman Stokes est supérieure à celle des raies Raman anti-Stokes), seule la **diffusion Raman Stokes** est abordée.

On souligne qu'un spectre Raman (intensité Raman vs. la différence de fréquence entre photons incidents et diffusés est caractéristique de l'échantillon (« carte d'identité »).

La partie descriptive se poursuit par quelques aspects plus techniques relatifs à l'instrument. L'accent est mis sur l'interface de couplage SEM-SCA permettant l'analyse Raman *in SEM* grâce à l'utilisation :

- De deux fibres optiques (6 m) : la fibre « laser » qui amène le faisceau laser depuis la diode solide vers la chambre du MEB ; la fibre « de retour » qui transporte le signal diffusé depuis vers un dispositif de microanalyse dispersive multicanale.
- D'un tube optique rétractable de « guidage » du laser qui, en position insérée (Figure 1), conditionne par des miroirs le chemin du laser dans la chambre du MEB.

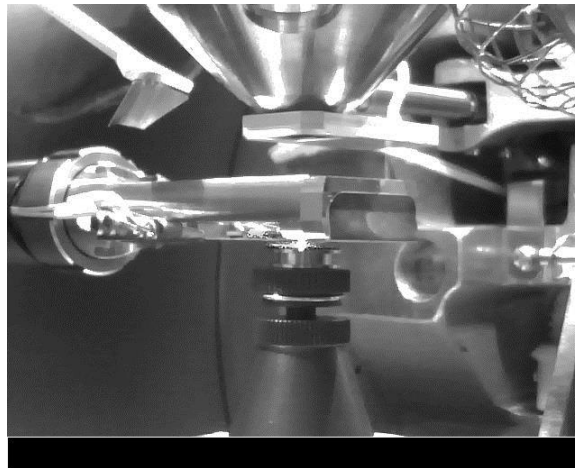


Figure 1: Tube optique de guidage du laser en position insérée dans la chambre du MEB au cours d'un tir. Vue prise via la caméra CCD du MEB.

## **Partie expérimentale du TD.**

### **Application n°1 : Lame mince de corail *Porites Sp.* (Nouvelle Calédonie, Pacifique Sud Ouest).**

Le premier échantillon est une **lame mince de corail *Porites sp.*** utilisé en paléo climatologie tropicale comme paléo thermomètre. L'échantillon datant du Pléistocène (~ 125 000 ans BP) a été altéré par la diagenèse au cours des temps avec apparition de calcite  $\text{CaCO}_3$  (système rhomboédrique) au détriment de l'aragonite initiale  $\text{CaCO}_3$  (système orthorhombique) sous l'action de l'eau douce percolant dans les récifs coralliens (Nouvelle Calédonie). **L'idée est de s'appuyer sur la spectroscopie Raman pour différencier les deux polymorphes.**

- ✓ **Sous le microscope optique**, on illustre l'importance de bien choisir la longueur d'onde d'excitation qui détermine, en partie, la qualité du spectre Raman lié à la **fluorescence** qui peut produire une ligne de base (un spectre continu) masquant le signal caractéristique. Avec les longueurs disponibles sur l'équipement du TD (532 et 785 nm) on illustre comment un simple changement de longueur d'onde excitatrice permet d'éviter une ligne de base pénalisante pour l'analyse.
- ✓ **On montre comment les deux polymorphes** (même stoechiométrie, mais systèmes cristallins différents) **sont différenciés simplement en spectroscopie Raman**. Sur les spectres acquis, on retrouve par exemple la bande de faible intensité à  $713 \text{ cm}^{-1}$  (vibration de déformation de l'ion carbonate) qui est spécifique à la calcite tandis que le doublet de bandes à  $701$  et  $705 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de l'aragonite. A plus basse fréquence, on retrouve les bandes multiples d'intensité modérée sur l'intervalle  $100 - 300 \text{ cm}^{-1}$  cf

e.g., la raie à  $208\text{ cm}^{-1}$ , exprimant des modes de translation et de rotation caractéristiques de l'aragonite alors que la bande unique à  $283\text{ cm}^{-1}$  (rotation) est spécifique à la calcite.

L'échantillon est ensuite placé dans le MEB pour une acquisition de la diffusion Raman à l'aide de l'interface de couplage SEMSCA. Plusieurs aspects sont abordés et discutés:

- ✓ **Le dispositif permettant la visualisation in-SEM de l'échantillon en lumière blanche** : on aborde notamment l'alignement du laser et du faisceau d'électrons primaires en cas d'hétérogénéités de petites tailles,
- ✓ **La focalisation du laser** qui doit rester optimale pour la collecte du signal. On aborde la notion de montage de type rétrodiffusion.
- ✓ **On discute le rapport signal / bruit** dans le MEB et sous un microscope optique confocal.

### **Application n°2 : Deux alcools de sucre isomères utilisés par exemple comme édulcorants : le mannitol et le sorbitol.**

On montre comment ces alcools de sucres (en poudres solides) de même formule chimique,  $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_{10}$ , et ne différant l'un de l'autre que par l'orientation d'un groupement OH peuvent être différenciés par spectrométrie Raman via les caractéristiques (position et/ou largeur à mi-hauteur) de certaines raies cf e.g., les raies décrivant les vibrations de déformation et d'élongation antisymétriques de CCO (M. de Veij et al., **2009**, *J. Raman Spectroscopy* 40 :297-307).