



CENTRE  
D'ÉLABORATION  
DE MATÉRIAUX  
ET D'ÉTUDES  
STRUCTURALES

# SPECTROMÉTRIE RAMAN



17/06/2024

Sébastien Moyano

Plateforme structures et propriétés : service optique

CEMES-CNRS (UPR-8011)



## CHAMPS D'ACTIVITÉS



### Groupes recherche :

- Physique du solide et nano-optique (Si et nano-objets, C et nano-tubes, graphène, pérovskites..), matériaux du patrimoine (céramiques chinoises, alliages aluminium anciens avions, objets archéologiques...)
- Microscopie optique spectrale, spatiale et temporelle (comptage / corrélation de photon unique)
- Mesures pompe-sonde de dynamique femtosecondes / picosecondes
- Mesures magnétiques et magnéto-transport

### Service optique :

- Accompagnement et support, maintenance et réglages, développement en spectrométrie Raman
- Développement de bancs de tests, prototypes : spectro modulaire / imagerie UV-VIS, FLIM (déclin fluorescence), DTS Metheor (mesure température par effet Raman sur fibre optique)...
- Développement d'interfaces informatiques de pilotage et d'automatisation des dispositifs expérimentaux : Labview, PyMoDAQ (Seb Weber)

→ **parc de spectromètres Raman**



**Sébastien Weber**  
IR – CNRS (2016)



**Sébastien Moyano**  
IGE – UPS (2008)  
ex-LPST(2003)

## L'EFFET RAMAN

Interaction lumière matière :

- diffusion Rayleigh (ou élastique)
- diffusion Raman (ou inélastique) : couplage vibrations dans les molécules, phonons dans les solides  
→ « compétition » avec la fluorescence, complémentaire avec la spectro infrarouge (spectroscopie vibrationnelle)

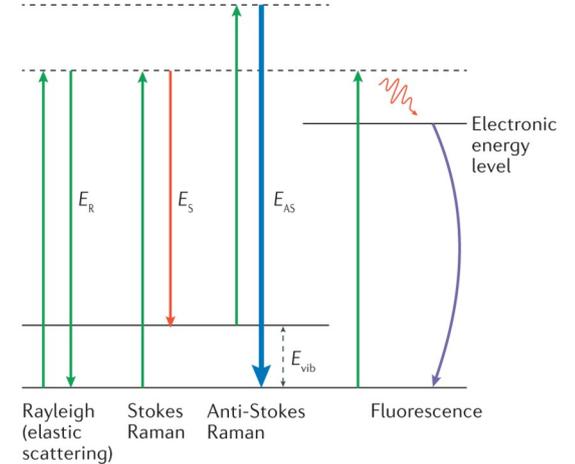
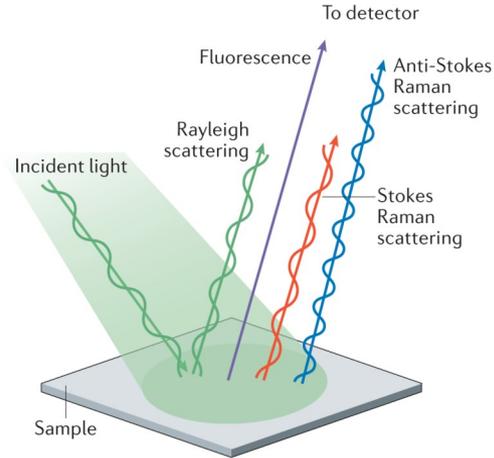
*L'action du champ électromagnétique oscillant sur les charges électriques de la molécule génère un moment électrique oscillant... La diffusion est liée à la polarisabilité moléculaire... (faculté du nuage électronique à acquérir un moment dipolaire induit par le rayonnement incident)*

Analyse du spectre pour interprétation physique :

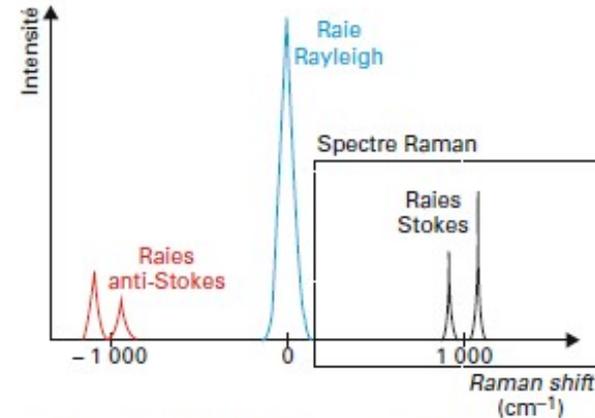
- fréquences (position des raies...)
- largeur de raie
- intensité
- polarisation, symétrie...

Exemples d'application en Raman :

- modes de vibration – structure molécule
- cristallinité - défauts
- identification matériaux



Signal très faible : 1 photon Raman pour  $10^7$  photons Rayleigh !!!



(Raman shift = décalage Raman par rapport à la raie Rayleigh) 1/06/2024

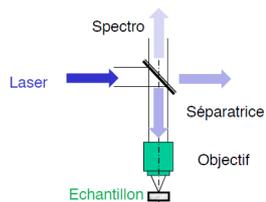
## INSTRUMENTATION TYPE : MICRO-RAMAN

### Source laser

Laser à gaz,  
DPSS, diode...



Couplage laser  
microscope...

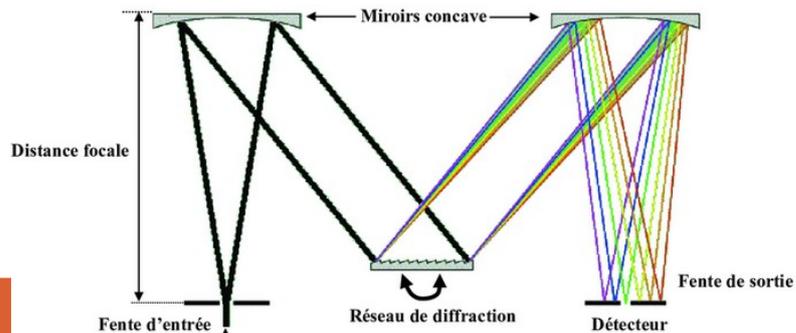


### Microscope confocal

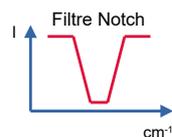
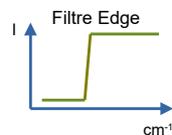


### Monochromateur / spectromètre

Simple, triple mono...



Couplage  $\mu$ -  
spectro, filtrage...



### Détecteur

CCD refroidi :  
• LN2 (-130°C)  
• Peltier (-65 °C)..



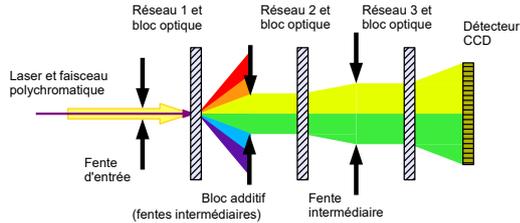
### Acquisition



Electronique :  
• contrôleur  
• PC  
• logiciel..

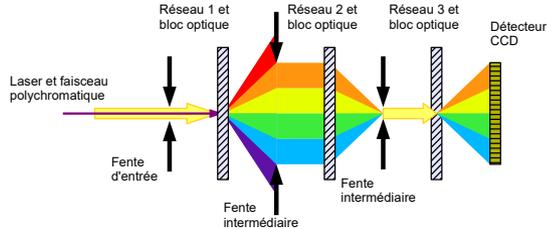
## SPECTROMÈTRE : DIFFÉRENTES CONFIGURATIONS / ARCHITECTURE

Configuration spectromètre triple additif



- **Additif : réseaux en série, fentes graduellement ouvertes :**
- résolution spectrale augmentée (x3) mais signal diminué (/3)
- plus de lumière parasite (fentes assez ouvertes)
- possibilité de fermer les fentes, réduire CCD ou implanter un monodétecteur (PM...) pour HR

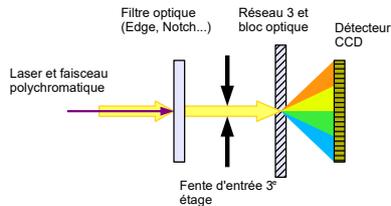
Configuration prémonochromateur soustractif et spectromètre



- **Soustractif : filtrage double monochromateur, spectro fente fine :**

- configuration la plus utilisée, permet d'utiliser toutes les excitatrices
- meilleure réjection lumière parasite
- filtrage double mono : sélection Bandpass et centrage  $\lambda_0$  fenêtre
- accès BF ( $10 \text{ cm}^{-1}$  en théorie)

Configuration filtre et spectromètre simple

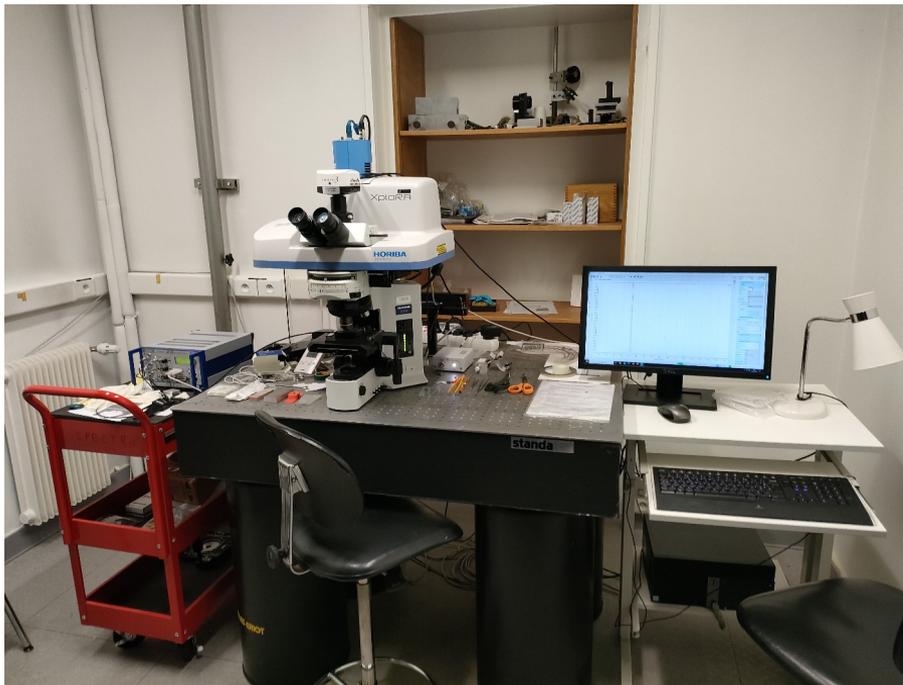


- **Direct : utilisation étage spectro seul, avec filtre**
- possibilité d'utiliser un filtre edge ou notch
- signal augmenté (x3)
- similaire au spectro Xplora
- tourelle 2 réseaux : spectro Raman et/ou PL

## SPECTROMÈTRE HORIBA XPLORA



CENTRE  
D'ÉLABORATION  
DE MATÉRIAUX  
ET D'ÉTUDES  
STRUCTURALES

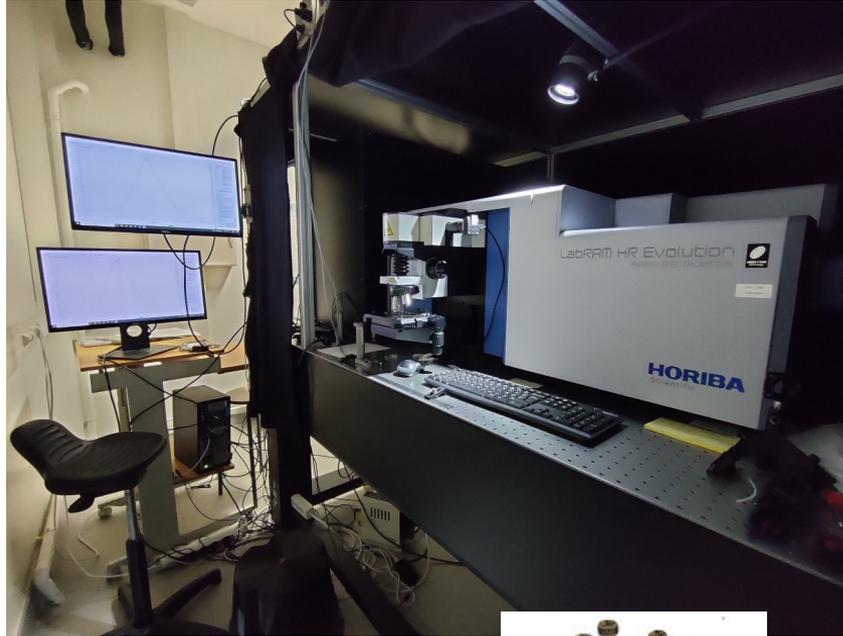
**Le plus utilisé :**

- Laser DPSS Nd-YaG @ 532 nm
- Diodes laser @ 638 et 785 nm
- Tourelle réseaux 2400, 1800, 600 et 300 tr/mm
- 2 lampes blanches halogène : éclairage en réflexion et transmission
- Imagerie champ clair et champ sombre (obj. x50 et x100)
- Très automatisé et intégré (200 mm focale)  
→ spectres Raman, photoluminescence, imagerie, spectres réflectivité et diffusion

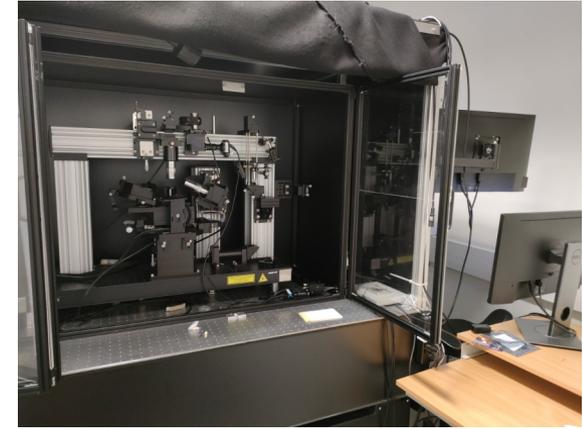
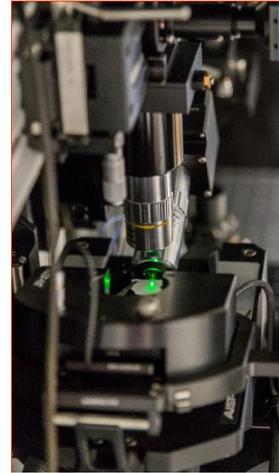
## SPECTROMÈTRE HORIBA LABRAM



CENTRE  
D'ÉLABORATION  
DE MATÉRIAUX  
ET D'ÉTUDES  
STRUCTURALES



Removable dual-notch filter



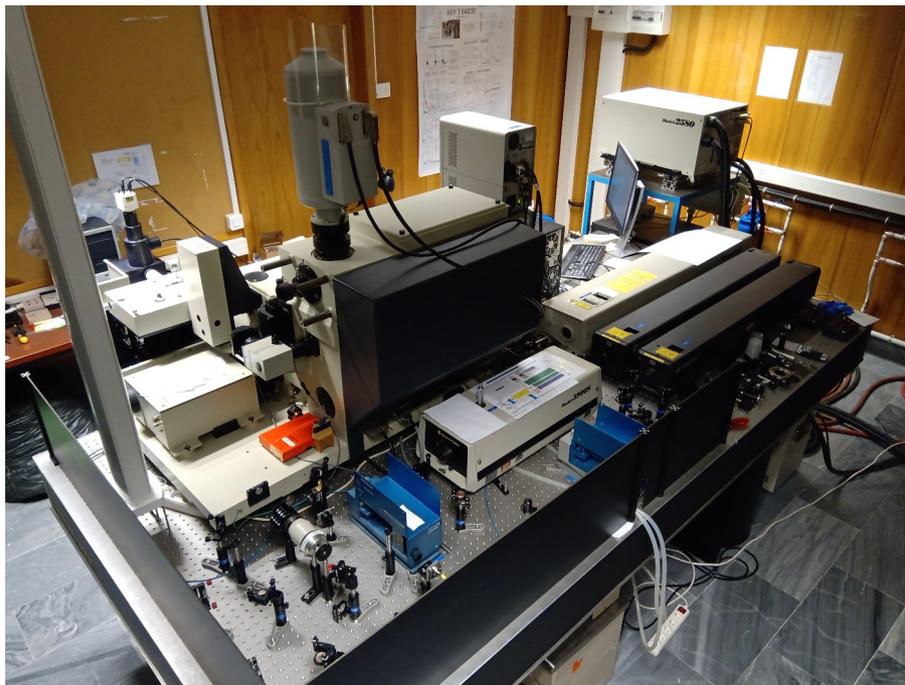
### Tip Enhanced Raman Spectrometer

Couplage :

- d'un spectro Labram (800 mm de focale)
- d'un AFM TRIOS
- de pointes argents

Équipé de :

- laser DPSS Nd-YaG à 532 nm et gaz He:Ne à 633 nm
- tourelle de réseaux 1800 et 300 tr/mm
- Option filtre ULF @ 532 nm (Ultra Low Frequency) :  
coupeure à  $10 \text{ cm}^{-1}$   
→ spectres Raman, photoluminescence, TERS  
(amélioration de la résolution spatiale jusqu'à 20 nm)



Banc lasers → microscope confocal → triple monochromateur → bloc détecteurs → DAQ → spectre

## SOURCES LASER : RAIES ET PUISSANCES DISPONIBLES



CENTRE  
D'ÉLABORATION  
DE MATÉRIAUX  
ET D'ÉTUDES  
STRUCTURALES

**Laser Krypton Coherent Innova 302 C :**

Single line, TEM <sub>00</sub>		
Longueur d'onde $\lambda$ en nm		Puissance en W
799,3		0,03
752,5		0,10
676,4		0,15
647,1		0,80
568,2		0,15
530,9		0,20
520,8		0,07
482,5		0,03
476,2		0,05
413,1		0,30
406,7		0,20
350,7		0,25

**Laser Argon Coherent Innova 90 C :**

Single line, TEM <sub>00</sub>		
Longueur d'onde $\lambda$ en nm		Puissance en W
528,7		0,35
514,5		2,00
501,7		0,40
496,5		0,60
488,0		1,50
476,5		0,60
472,7		0,20
465,8		0,15
457,9		0,35
454,5		0,12
363,8		0,14
351,1 & 351,4		0,14

**Laser Argon Spectra-Physics 2065-5s**

Multi line, TEM <sub>00</sub>		
Longueur d'onde $\lambda$ en nm		Puissance en W
454,5 – 514,5		5,00

**Laser Ti:Sa Spectra-Physics 3900S**

Accordable, TEM <sub>00</sub>		
Longueur d'onde $\lambda$ en nm		Puissance en W (pompe 5 W)
700 - 850		0,75

**Ordre de grandeur puissance laser en VIS sous objectif x100, selon  $\lambda$  et polarisation (polariseur entrée T64k et réponse séparatrice microscope) :**

- voie 1 : de 1 à 2 mW avec laser à 100 mW

- voie 2 : de 1 à 2 mW avec laser à 30 mW

**Export fibre optique :**

- voie 1 ou voie 2 selon besoin spectromètre

- de 50 à 100 mW (NUV à NIR) en injection coupleur

**Caractéristiques :**

- nombreuses excitatrices laser
- 3 étages monochromateurs, focale 640 mm / mono
- alignement manuel délicat, réglages personnalisés et avec correction des dérives
- pilotage réseaux, DAQ et scan auto
- détecteur CCD refroidi à  $-130\text{ °C}$  (LN2)

**Réseaux : 2400, 1800 et 150 tr/mm**

- configuration triple mono avec 2400 ou 1800 tr/mm, montage soustractif ou additif
- configuration simple mono avec tourelle 2400/1800 ou 2400/150 tr/mm

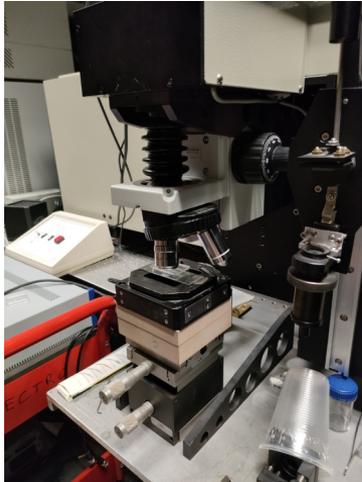
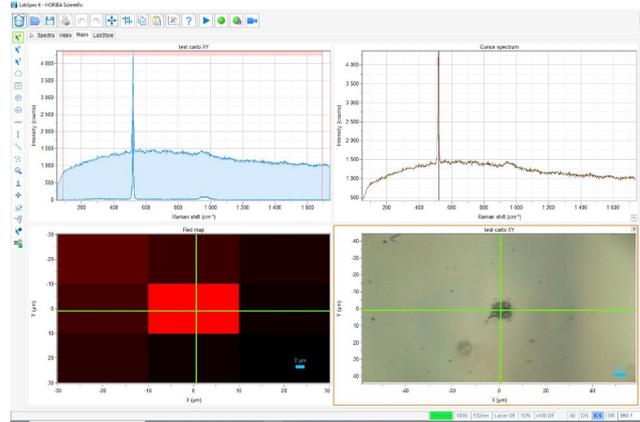
2400 tr/mm [350 ; 650 nm] ; 1800 tr/mm [450 ; 850 nm] ; 150 tr/mm [350 ; 900 nm]

**Filtres en configuration simple mono :**

- type edge à 457 et 488 nm disponibles
- monture filtre 1", possibilité de monter nos propres filtres si besoin

**Autres :**

- fentes et trou confocal : réglage manuel continu, TC à - de  $100\text{ }\mu\text{m}$  ; accessoire S & AS (insertion masque 3 largeurs)
- type de mesures : incidence normale Raman ou PL, BF ( $10\text{ cm}^{-1}$ ), UBF (excitation incidence rasante pour mesure à partir de  $2\text{ à }10\text{ cm}^{-1}$  , possibilité détection diffusion Brillouin), S & AS, à 2 lasers...
- montages custom : export laser par fibre optique, utilisation lasers ou spectro pour manip custom, 2<sup>e</sup> détecteur (PM)



### Platines piezo PI :

- possibilité de cartographies Raman
- range 100  $\mu\text{m}$  (axe X et Y), step sub nm
- Pifoc range 200  $\mu\text{m}$  (axe Z)

### Étude thermique avec platine microcryostat Linkam :

- fenêtre standard
- fenêtre custom large et réhaussée, quartz
- dewar  $\text{LN}_2$  : manip cryo de -196 à environ 200  $^\circ\text{C}$
- circulateur eau : manip de  $T_{\text{amb}}$  à environ 600  $^\circ\text{C}$

### Polariseurs et analyseurs :

- Xplora : gestion automatisée
- Labram : gestion manuelle, custom
- T64k : gestion manuelle, custom



Ouverture à des utilisateurs extérieurs au labo pour mesures Raman, avec tarification 1/2 journée (= 1 unité d'œuvre) – tarif élaboré par délégation CNRS

Plateforme CARACTÉRISATION - CEMES SYNTHÈSE TARIFAIRE
--

Date d'effet: 01/01/2019

Prestation tarifée	Unité d'œuvre	TARIFS CLIENTS ACADÉMIQUES				TARIF CLIENTS PRIVÉS OU ÉTRANGERS ET RÉALISATION DE PRESTATIONS DE SERVICES
		Avec financement national public		Avec financement privé ou international		
		CNRS	Autres établissements	CNRS	Autres établissements	
SPECTROSCOPIE OPTIQUE: Caractérisation optique	1/2 JOURNÉE	48,72	51,65	276,31	292,89	653,22
PS2I: Caractérisation des matériaux	1/2 JOURNÉE	27,58	29,24	166,98	177,00	291,26
PS2I: Mesures magnétiques	HEURE	113,27	120,07	67,35	71,39	688,61
MATIÈRE MOLLE	1/2 JOURNÉE	74,84	79,33	107,46	113,91	221,76

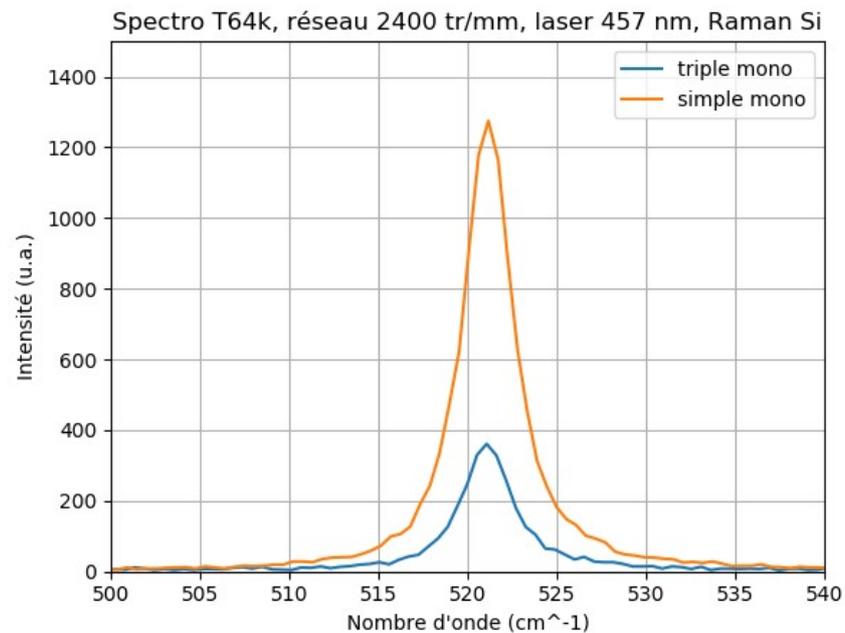
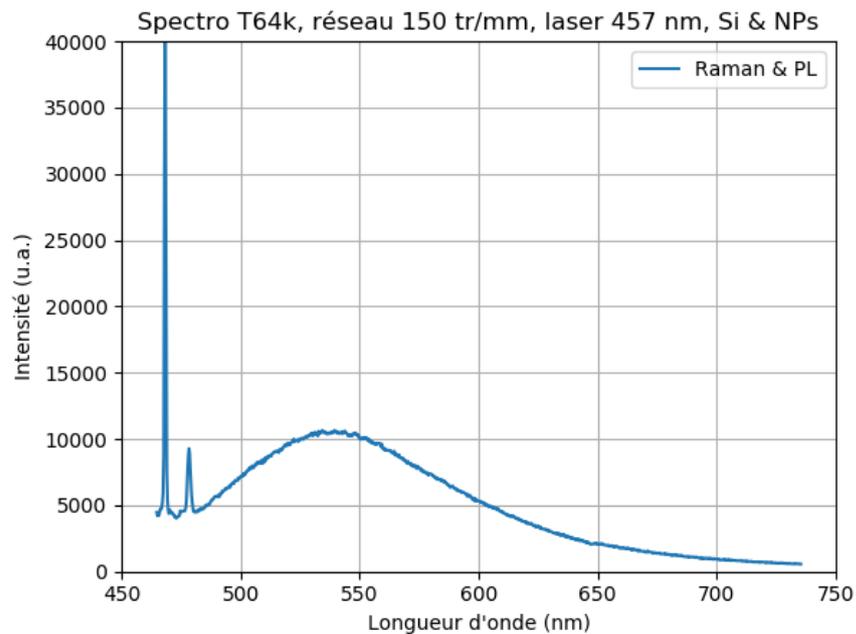
Les montants sont exprimés en euros HT

Exemples :

- étude cristallinité nanofils C (IRT), contamination matériaux optique spatiale (CNES -Thales), fluides sulfure géologie (GET), MoS2 (INSA-LPCNO), bétons hydratés (INSA-LMDC), SERS matériaux pré-exobiologique (LAAS-IRAP)...
- collaboration équipe matériaux patrimoine avec labo archéologie (TRACES), musée : pigments statuettes, poteries, vases céramiques chinoises...



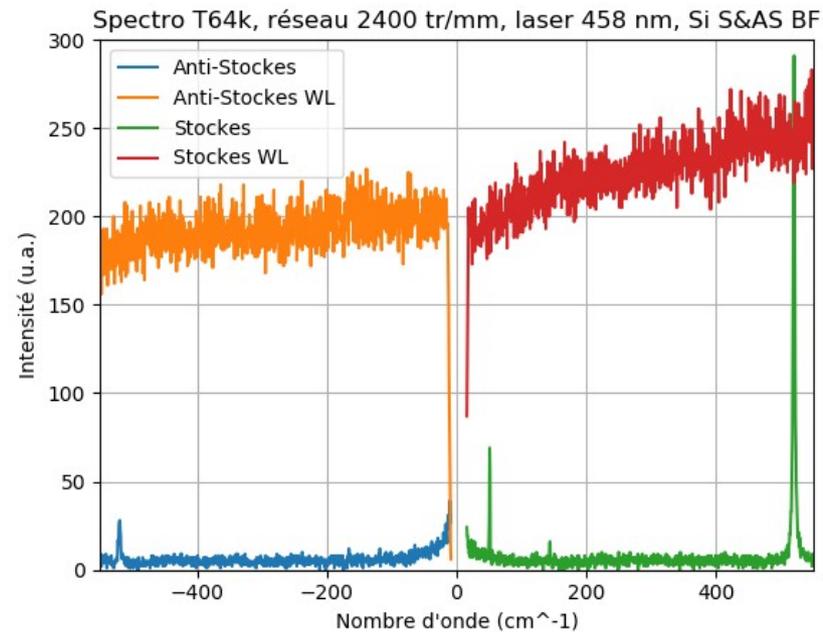
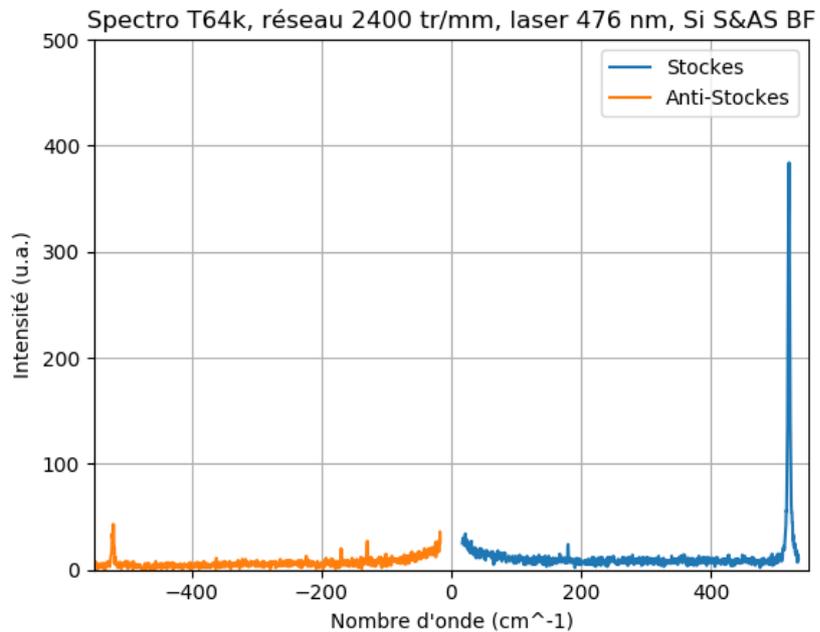
CENTRE  
D'ÉLABORATION  
DE MATÉRIAUX  
ET D'ÉTUDES  
STRUCTURALES



## QUELQUES SPECTRES : RAMAN BASSE FREQUENCE (BF) EN SOUSTRACTIF



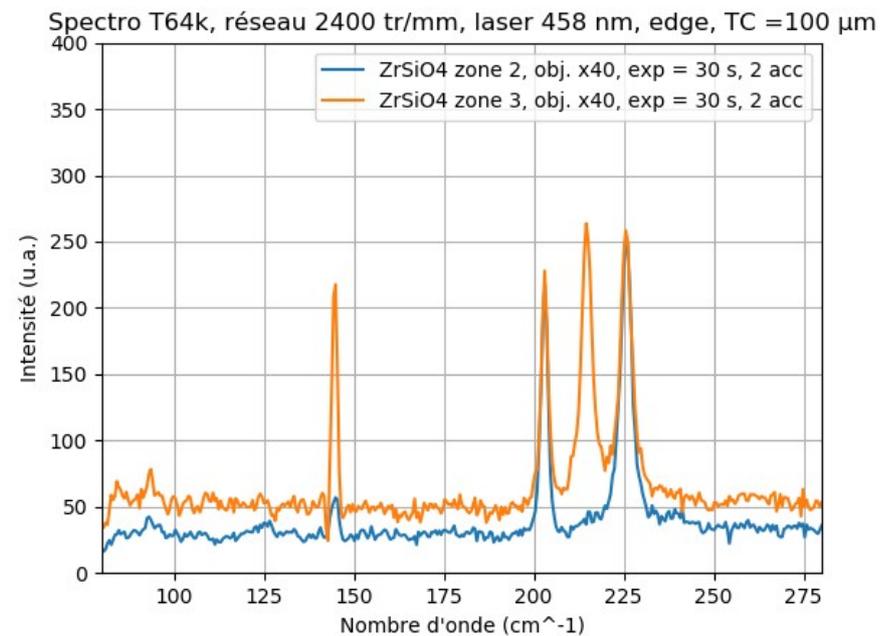
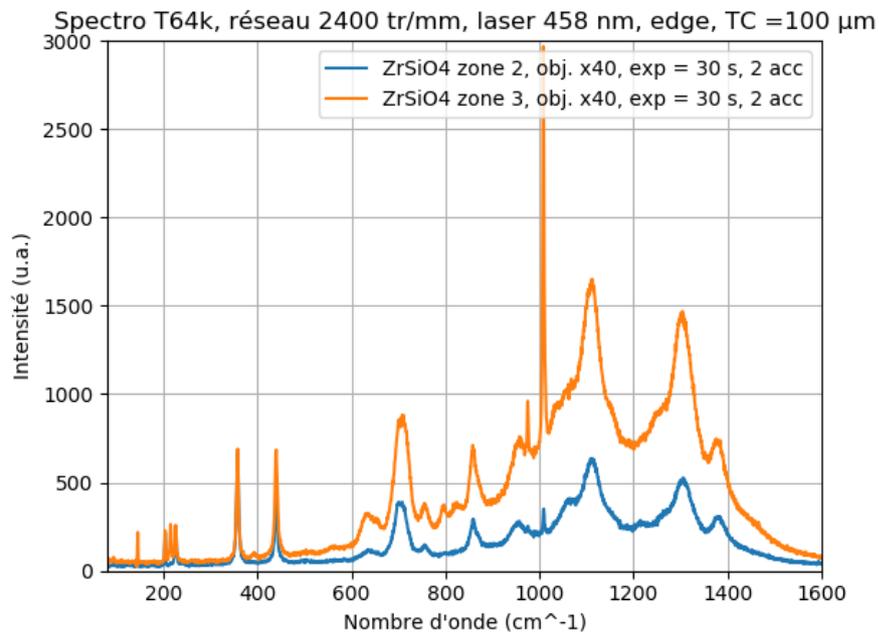
CENTRE  
D'ÉLABORATION  
DE MATÉRIAUX  
ET D'ÉTUDES  
STRUCTURALES



## QUELQUES SPECTRES : MATÉRIAUX DU PATRIMOINE (CRISTAUX DANS GLAÇURE)



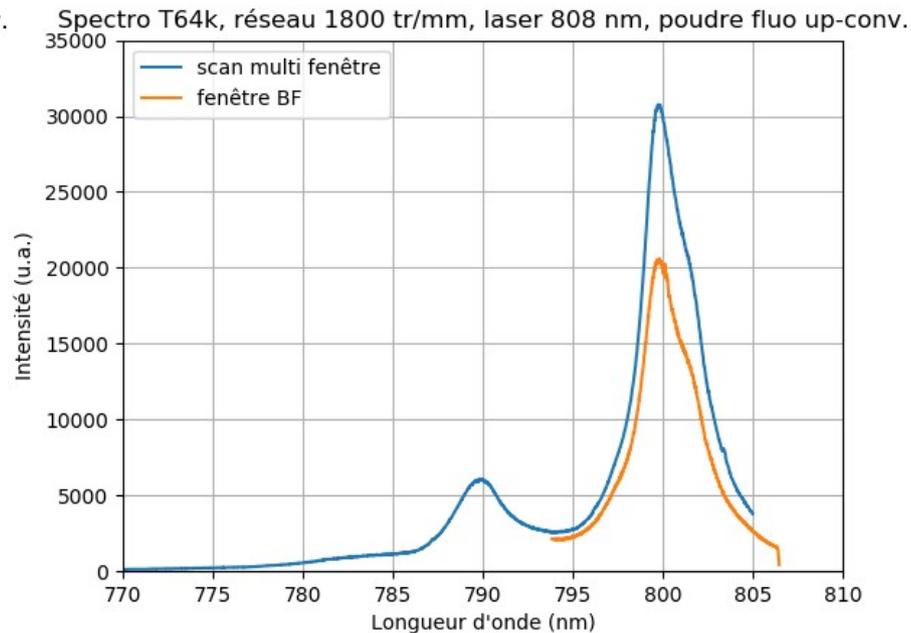
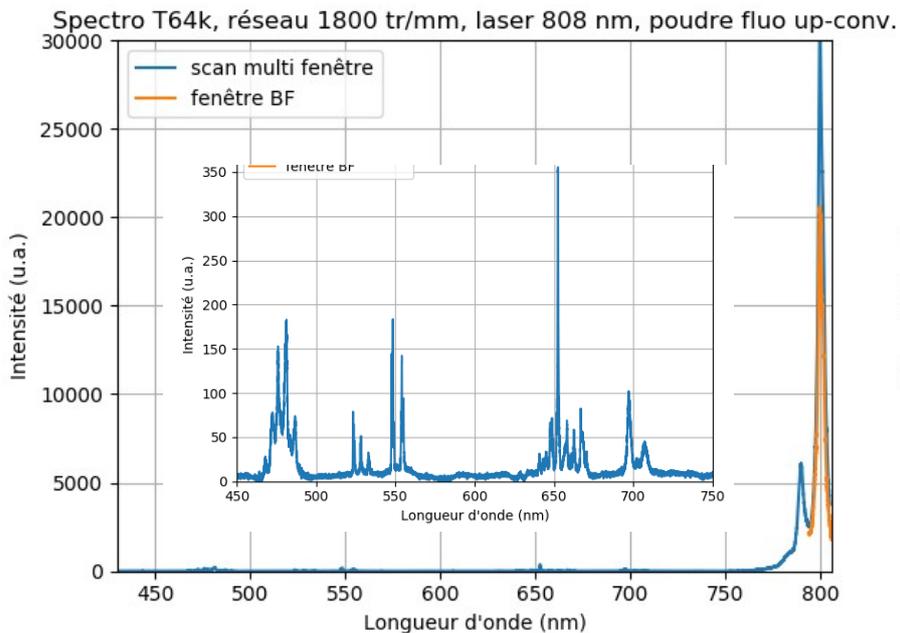
CENTRE  
D'ÉLABORATION  
DE MATÉRIAUX  
ET D'ÉTUDES  
STRUCTURALES



## QUELQUES SPECTRES : FLUO UP-CONVERSION, SCAN &amp; BF



CENTRE  
D'ÉLABORATION  
DE MATÉRIAUX  
ET D'ÉTUDES  
STRUCTURALES





CENTRE  
D'ÉLABORATION  
DE MATÉRIAUX  
ET D'ÉTUDES  
STRUCTURALES

**CEMES-CNRS (UPR 8011)**

29 rue Jeanne Marvig — BP94347

31055 Toulouse Cedex 4, France

T. +33(0)5 62 25 78 00

[www.cemes.fr](http://www.cemes.fr)

