

## Service 2 de la PAC

### Spectroscopie Infra Rouge et RAMAN

*Bâtiment Recherche Balard / PAC / Bureau RJPA 43*

#### **Contacts**

##### Responsable Technique

Léa Daenens / [lea.deanens@umontpellier.fr](mailto:lea.deanens@umontpellier.fr) / Tel 04 48 72 21 14 / bureau RJPA24

##### Responsable Scientifique

Julien Haines / [julien.haines@umontpellier.fr](mailto:julien.haines@umontpellier.fr) / tel 04 48 79 21 14 / bureau N1F03

##### Gestionnaire

Jennifer Estrach / [jennifer.estrach@umontpellier.fr](mailto:jennifer.estrach@umontpellier.fr) / 04 48 79 22 13 / bureau RJLG09

Pour les questions générales sur la PAC

[balard-pac@umontpellier.fr](mailto:balard-pac@umontpellier.fr)

Pour le plateau Technique ICGM

[benedicte.prelot@umontpellier.fr](mailto:benedicte.prelot@umontpellier.fr)

## La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une méthode d'analyse chimique non invasive. C'est une spectroscopie **basée sur la diffusion de lumière** à l'instar de la spectroscopie infrarouge (IR) qui fournit une caractérisation simultanée de la composition chimique d'un matériau, de son environnement ou encore de sa cristallinité.

La PAC possède un parc instrumental de haut niveau permettant d'effectuer ces deux types d'analyses en particulier à une échelle micrométrique grâce aux dispositifs disponibles et décrits en détail ci-dessous

### Équipements

Le spectromètre Raman LabRAM (Société Horiba Scientific, Jobin-Yvon) est un spectromètre de haute résolution spectrale couplé à un microscope confocal. Il permet de faire sur un même échantillon une analyse Raman et Infra-rouge afin d'obtenir des informations complémentaires. Il permet de travailler sur des micro- et des macro-échantillons.

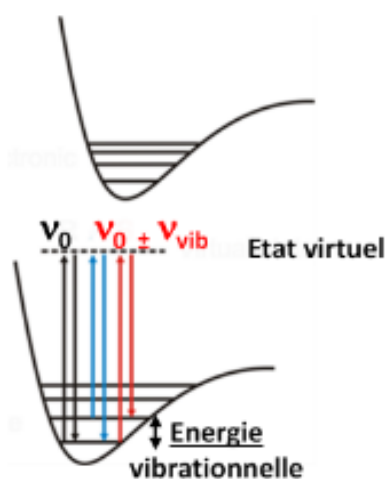


Figure 1: Photographie du spectromètre Raman / IR et de ses équipements vus de face

De plus, cet équipement est équipé pour analyses des échantillons in-situ en température et en pression afin de suivre leurs évolutions. Selon les cellules utilisées, il est possible d'étudier des matériaux sur des gammes de température allant de  $-263^{\circ}\text{C}$  jusqu'à  $1500^{\circ}\text{C}$ , et sur des gammes de pression allant jusqu'à  $5 \times 10^6$  bar.

## Analyses RAMAN

### Principe



La spectroscopie Raman est une spectroscopie de **diffusion** et non d'absorption contrairement à l'IR. Les photons Raman sont diffusés lors de l'illumination d'un échantillon par une source laser (UV-visible-IR) par le biais d'un phénomène de **diffusion inélastique de la lumière**. Le gain ou la perte d'énergie des photons inélastiques émis par rapport aux photons incidents est traduit sur les spectres Raman par un déplacement en fréquence. Les bandes Raman observées à un déplacement en fréquence donné ( $\nu_0 - \nu_{\text{inelast}}$ ) correspondant à l'écart en énergie entre les niveaux vibrationnels de la molécule ou du cristal analysé.

Figure 2: Niveaux d'énergies exploités en Raman

L'équipement disponible est **équipé d'un microscope confocal avec les options 'mode ligne' ou 'autofocus'**. Les trois **lasers suivants sont disponibles comme excitatrice** :

Laser 1 : He-Ne 633 nm

Laser 2 : 785 nm

Laser 3 : 473 nm

Plusieurs réseaux sont disponibles de 600 à 2400 tr/mm et la raie élastique est rejetée par un filtre edge. La détection se fait grâce à un CCD refroidi par effet Pelletier.

### Avantages

- Les signatures vibrationnelles Raman sont donc complémentaires de celles observées en IR mais présentent l'avantage de ne pas être impactées par la présence d'eau (pas d'absorption et faible signal de diffusion de l'eau lors de l'illumination par une lumière visible). La spectroscopie Raman est donc adaptée à l'**analyse in situ** et aux mesures électrochimiques.
- De par des règles de sélection différentes qu'en IR (variation de la polarisabilité et non du moment dipolaire), des informations complémentaires sont obtenues sur les modes symétriques.
- Son association avec la microscopie confocale permet en plus d'établir une cartographie chimique avec une **résolution latérale** bien meilleure qu'en IR, **de l'ordre de 300 nm** avec les appareillages traditionnels (limitation par la diffraction). Dans le cas d'échantillons transparents, il est possible de sonder l'intérieur des matériaux sur des volumes de l'ordre de quelques  $\mu\text{m}^3$ .

### Limitations

- Le phénomène de diffusion Raman est très **inefficace** : un photon Raman pour  $10^7$  photons incidents. La section efficace de diffusion du matériau étudié est donc cruciale en microscopie Raman et il peut être difficile

d'obtenir une signature spectroscopique pour les matériaux 1D et 2D autres que les nanotubes de carbone et les feuillets de graphène.

- L'**autofluorescence** des échantillons peut dominer voire écranter totalement le signal Raman. L'utilisation d'excitatrices proche infrarouge (785nm) ou proche UV-visible (473nm) limite ce problème. Les lois de diffusion de la lumière précisent un rapport d'intensité obtenue selon un facteur  $1/\lambda^4$ . Ainsi, il peut être conseillé de travailler avec des longueurs d'onde plus faibles pour assurer une meilleure qualité de spectre.
- Le signal obtenu en spectroscopie Raman est extrêmement sensible à la polarisation de la lumière, à la longueur d'onde utilisée ainsi qu'à la qualité de la chaîne d'acquisition des signaux optiques (filtres, CCD, etc).

## La spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une méthode d'analyse chimique non invasive. C'est une spectroscopie **vibrationnelle** à l'instar de la spectroscopie Raman qui fournit également une caractérisation simultanée de la composition chimique d'un matériau, de son environnement ou encore de sa cristallinité.

La PAC possède un parc instrumental de haut niveau permettant d'effectuer ces deux types d'analyses en particulier à une échelle micrométrique grâce aux dispositifs disponibles et décrits en détail ci-dessous.

La **spectroscopie FTIR** donne de l'information sur les liens chimiques et les structures moléculaires et cristallines. Elle permet d'obtenir la composition moléculaire qualitative ou semi-quantitative des matériaux organiques.

### Principe

La spectroscopie proche IR est basée sur l'absorption de radiations lumineuses par la matière grâce à l'interaction entre le champ électrique de la lumière et la variation du moment dipolaire lors des vibrations des molécules ou des solides. Les bandes infrarouges observées à une fréquence donnée correspondent à l'écart en énergie entre les niveaux vibrationnels de la molécule ou du cristal analysé

Le principe de fonctionnement général des appareils peut être décomposé comme suit. Le faisceau lumineux issu d'une source IR est envoyé dans un interféromètre de Michelson pour générer un interférogramme. Après la traversée de l'interféromètre, le rayonnement IR est envoyé sur l'échantillon à analyser. Deux modes d'utilisation sont possibles, soit en réflexion (totale ou atténuée) soit en transmission suivant que le faisceau incident se réfléchit ou traverse l'échantillon. Le faisceau réfléchi ou transmis est envoyé sur un détecteur IR et après transformé de Fourier, le spectre IR est obtenu.

Avec le **Spectromètre LabRaman**, les analyses sont possibles sur tous types d'échantillons : Poudres, Monocristaux, Solides et Liquides.

### Module infrarouge

Gammes spectrales : 650 à 4000  $\text{cm}^{-1}$

Détecteur : MCT (*azote liquide*)

Objectifs : **A.R.O.** (All-Reflecting Objective ) et **A.T.R.** diamant (Attenuated Total Reflection)

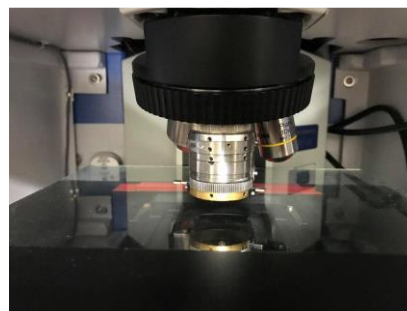
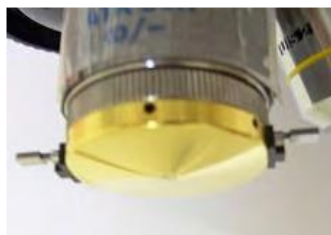


Figure 3: Photographies des objectifs ARO, à gauche, ATR, au centre et à droite.

**Le spectromètre Pékin Elmer-Spectrum BX** est un spectromètre très robuste qui permet des analyses sous forme de pastille KBr par transmission. Il est accessible en libre-service pour les utilisateurs de l'ICGM formés.



Figure 4: Photographie du spectromètre IR Pékin Elmer-Spectrum BX

**Module infrarouge :** FT-IR système

**Gammes spectrales :** 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$

**Détecteur :** DTGS

**Analyses :** sur pastilles KBr, (Presse et balance à disposition sur place)

---

### **Secteurs d'applications :**

- Chimie / Physique / Matériaux / Agroalimentaire / Santé/ Géosciences / Pharmaceutique / Biologie / Gemmologie / Cosmétique / Environnement

### **Compétences / Expertise :**

- Spectroscopie et imagerie Raman et infrarouge
- Conseil en instrumentation et environnement échantillon
- Formation sur la sécurité laser



### **Exemples d'études menées communément en IR Raman**

- Analyse et cartographie micro-Raman / IR de nanofils de germanium et de silicium isolés
- Analyse structurale de verres, films minces amorphes
- Analyse structurale sur couche mince de polymères
- Caractérisation structurale d'échantillon soumis à des contraintes de forte Pression et Haute température avec analyse in-situ.
- Confrontation de mesures expérimentales en Raman et/ou infrarouges aux calculs cristallinité / calculs du GAP.
- Analyse structurale d'échantillon électro chimique : étude ex situ
- Caractérisation quantitative de la micro-cristallinité du silicium déposé en couche mince.

### **Procédure à suivre pour prise de rendez-vous :**

Envoyer un mail à l'adresse suivante : [lea.danenens@umontpellier.fr](mailto:lea.danenens@umontpellier.fr) en précisant : le type(s) d'analyse(s) souhaitée(s), le laser, le nombre d'échantillon(s) approximatif. Une date d'analyse vous sera alors proposée.

---

## Exemples de réalisations de la plate-forme IR/Raman

### 1) Différenciation de l'origine de plusieurs types d'Ambre :

L'analyse par spectroscopie Infrarouge d'ambres a montré des différences des compositions, ici mises en évidence par les variations des spectres obtenus. Ces variations confirment que les essences qui ont façonné ces ambres et leurs évolutions géologiques rendent chaque ambre unique.

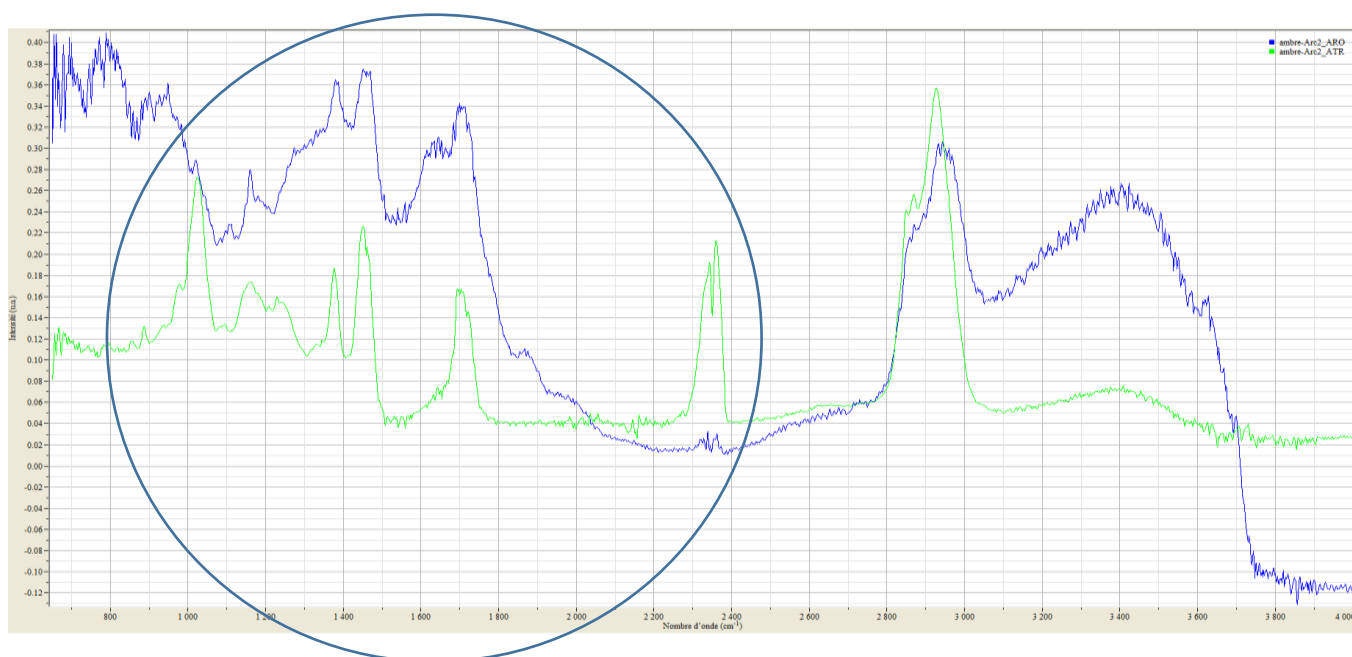


Figure 5: Analyse Infrarouge de deux ambres différentes

### 2) Réalisation d'une étude de composition pour les composés $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$

La spectroscopie Raman nous donne des informations précieuses sur les signaux propres à chaque liaison chimique. Il est alors possible de suivre des évolutions de compositions par simples analyses successives des matériaux. Dans le cas des composés  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$ , l'objectif est de substituer le silicium par le germanium afin d'améliorer les propriétés piézoélectriques des matériaux. Ainsi, nous observons un décalage des pics vers les plus basses fréquences est causé par la substitution progressive des atomes de germanium, plus lourds que les atomes de silicium.

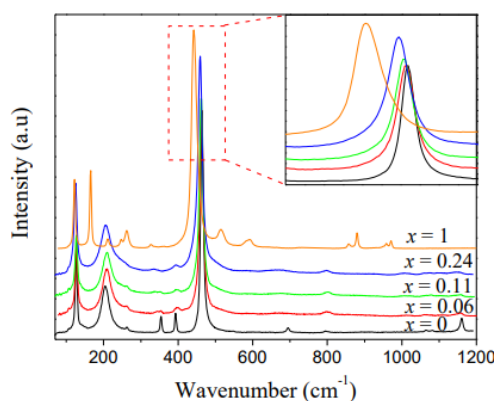


Figure 6 : Spectres Raman de diverses compositions de  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_2$  de  $150\text{cm}^{-1}$  à  $1200\text{cm}^{-1}$

### 3) Recherche de fibres d'amiante dans une matrice déchet :

Il est très difficile et coûteux de mettre en évidence des traces de contamination par l'amiante dans les déchets. Des techniques expérimentales existent mais limitent leurs applications à grande échelle. Ainsi, la gestion de ces déchets n'est pas optimisée alors qu'il serait facile d'utiliser la spectroscopie Raman afin de mettre en évidence des traces d'amiante de manière rapide et à moindre coût.

Comme présenté dans la figure 7, l'analyse de différents batchs de déchets permet de mettre en évidence la signature spectroscopique de l'amiante. Ce travail a été réalisé en partenariat avec une PME de la région montpelliéraine avec l'objectif d'optimiser la gestion des déchets en France.



Figure 7: Spectres infrarouges des fibres d'amiante à gauche et photographie à droite.

### 4) Pouvoir identifier une infection dentaire :

Les caries sont causées par des infections bactériennes de la dent, généralement suite à des lésions de l'émail. Grâce à ces méthodes de spectroscopies, il est alors possible de cartographier la surface d'une dent afin d'en connaître la composition de surface. Cette analyse a été réalisée successivement sur une zone saine et une zone infectée d'une dent par une carie. Les spectres sont présentés en Figure 8.

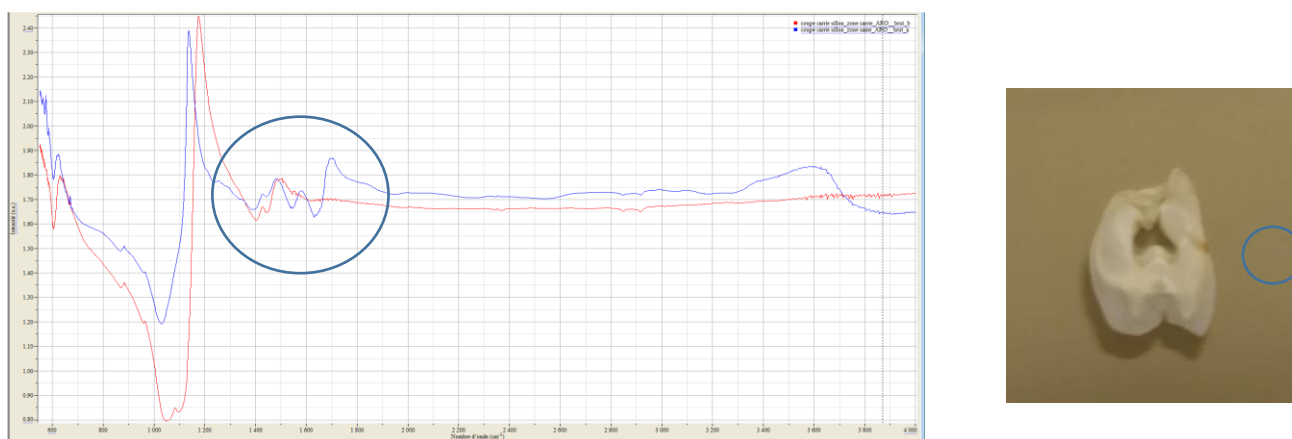


Figure 8 : A gauche, comparaison des spectres infrarouges d'une partie saine d'une dent (tracé en bleu) et d'une carie (tracé en rouge) d'une dent, et à droite, photographie de la dent infectée.



## Publications

*Ionosilica-based anion exchangers for low-temperature thermochemical storage of energy under mild conditions of adsorbent regeneration and saturation.* H. Wu, P. Hesemann, P. Trens, G. Silly, F. Salles, J. Zajac, **2020**, 398, 125634 ; DOI : 10.1016/j.cej.2020.125634

*Density Functional Theory Prediction of the Second Harmonic Generation and Linear Pockels Effect in Trigonal BaZnO<sub>2</sub>.* A. Diatta, J. Rouquette, P. Armand, P. Hermet. J. Phys. Chem. C, **2018**, 122, 21277-21283. DOI : 10.1021/acs.jpcc.8b08174

*Single-crystal growth, structure, and optical properties of a new non-centrosymmetric germanate, RbSbGe<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.* P. Armand, M. Tillard, A. Haidoux, L. Daenens. J. Solid State Chemistry, **2020**, 286, 121290 DOI : 10.1016/j.jssc.2020.121290

*The open-framework structure of KSbGe<sub>3</sub>O<sub>9</sub> flux-grown crystals investigated by X-ray diffraction, vibrational spectroscopy and DFT calculations.* P. Armand, P. Hermet, M. Tillard, A. Haidoux, D. Granier. Journal of Alloys and Compounds, **2020**, 295, 121925. DOI : 10.1016/j.jssc.2020.121925

*Sustainable polysaccharide-derived mesoporous carbons (Starbon®) as additives in lithium-ion batteries negative electrodes.* Kim, S.; Escamilla-Pérez, A. M.; De Bruyn, M.; Alauzun, J. G.; Louvain, N.; Brun, N.; Macquarrie, D.; Stievano, L.; Boury, B.; Monconduit, L.; Mutin, P. H. J. Mater. Chem. A **2017**, 5 (46), 24380-24387. DOI : 10.1039/C7TA08165K

*Understanding the lithiation/delithiation mechanism of Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub> alloys,* Loaiza, L. C.; Salager, E.; Louvain, N.; Boulaoued, A.; Iadecola, A.; Johansson, P.; Stievano, L.; Seznec, V.; Monconduit, L., J. Mater. Chem. A **2017**, 5 (24), 12462-12473. DOI : 10.1039/C7TA02100C

*Ethers as Oxygen Donor and Carbon Source in Non-hydrolytic Sol-Gel: One-Pot, Atom-Economic Synthesis of Mesoporous TiO<sub>2</sub>-Carbon Nanocomposites,* Escamilla-Perez, A. M.; Louvain, N.; Boury, B.; Brun, N.; Mutin, P. H., Chem. Eur. J. **2018**, 24 (19), 4982-4990. DOI : 10.1002/chem.201800027

*Alginic acid-derived mesoporous carbonaceous materials (Starbon®) as negative electrodes for lithium ion batteries: Importance of porosity and electronic conductivity,* Kim, S.; De Bruyn, M.; Alauzun, J. G.; Louvain, N.; Brun, N.; Macquarrie, D. J.; Stievano, L.; Boury, B.; Mutin, P. H.; Monconduit, L., J. Power Sources **2018**, 406, 18-25. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2018.10.026

*Alginic acid-derived mesoporous carbon (Starbon®) as template and reducing agent for the hydrothermal synthesis of mesoporous LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> grafted with carbonaceous species,* Kim, S.; De Bruyn, M.; Alauzun, J. G.; Louvain, N.; Brun, N.; Macquarrie, D. J.; Stievano, L.; Boury, B.; Monconduit, L.; Mutin, P. H., J. Mater. Chem. A **2018**, 6 (29), 14392-14399. DOI : 10.1039/C8TA04128H

*Alginic acid aquagel as a template and carbon source in the synthesis of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/C nanocomposites for application as anodes in Li-ion batteries,* Kim, S.; Alauzun, J. G.; Louvain, N.; Brun, N.; Stievano, L.; Boury, B.; Monconduit, L.; Mutin, P. H., RSC Adv. **2018**, 8 (57), 32558-32564. DOI: 10.1039/C8RA05928D

*Electrochemical Lithiation of Ge: New Insights by Operando Spectroscopy and Diffraction,* 1. Loaiza, L. C.; Louvain, N.; Fraisse, B.; Boulaoued, A.; Iadecola, A.; Johansson, P.; Stievano, L.; Seznec, V.; Monconduit, L., J. Phys. Chem. C **2018**, 122 (7), 3709-3718. DOI : 10.1021/acs.jpcc.7b11249



*Carbonization of Polysaccharides in FeCl<sub>3</sub>/BmimCl Ionic Liquids: Breaking the Capacity Barrier of Carbon Negative Electrodes in Lithium ion Batteries*, Baccour, M.; Louvain, N.; Alauzun, J. G.; Stievano, L.; Mutin, P. H.; Boury, B.; Monconduit, L.; Brun, N., J. Power Sources **2020**, 473, 228575. DOI : 10.1016/j.jpowsour.2020.228575

*Mechanical alloying as a new synthesis route for metastable silicon clathrate*, A. Moll, M. Beaudhuin, V. Legrand, R. Debord, S. Pailhès, R. Viennois, N. Fréty, Materials Letters 187, **2017**, 1, DOI : 10.1016/j.matlet.2016.10.053

*Crystal structure, stability and physical properties of metastable electron-poor narrow-gap AlGe semiconductor*, R. Viennois, R. Esmilaire, L. Perrière, E. Alleno, A. Haidoux, M. Beaudhuin Inorganic Chemistry, **2017**, 56, 11591 DOI : 10.1021/acs.inorgchem.7b01318

*Crystal structure, lattice dynamics and thermodynamic properties of thermoelectric orthorhombic BaCu<sub>2</sub>Se<sub>2</sub> compound* .R. Viennois, D. Bérardan, C. Popescu , Journal of Physical Chemistry C, **2020**, 124, 13627-13638, DOI : 10.1021/acs.jpcc.0c03964

*Green electrode processing using a seaweed-derived mesoporous carbon additive and binder for LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> lithium ion battery electrodes*. S. Kim, M. De bruyn, N. Louvain, Johan G. Alauzun, N. Brun, D. J. Macquarri, B. Boury, L. Stievano P. Hubert Mutin and L. Monconduit .Sustainable Energy & Fuels, **2019**, 3, 450 – 456 DOI : 10.1039/C8SE00483H

*Structure, vibrational and magnetic characteristics of LiYbX<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (X = W, Mo) single-crystals*. P. Armand, D. Granier, C. Reibel, L. Daenens, M. Tillard . Journal of Alloys and Compounds, **2021**, 884, 161074 DOI : 10.1016/j.jallcom.2021.161074

*Structural and Vibrational Study of CsSbGe<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, a New Germanate in the ASbGe<sub>3</sub>O<sub>9</sub> Family (A = Alkali Metal)*. M. Tillard, A. Haidoux, D. Granier, L. Daenens, and P. Armand. **2021**, 60, 14, 10361 – 10370, DOI : 10.1021/acs.inorgchem.1c00747

*Electrochemical investigations of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/carbon materials from celluloses by sustainable reductive mineralization*. A. Henry, S. Le Vot, J. G. Alauzun, P. Hesemann, M. L. Foresti, P. Cerruti, L. Heux, O. Fontaine, B. Boury. Electrochimica Acta **2019**, 313, 478-487. DOI : 10.1016/j.electacta.2019.04.077

*High Pressure Synthesis and Gas Sensing Tests of 1-D Polymer/Aluminophosphate Nanocomposites*, F. G. Alabarse, M. Polisi, M. Fabbiani, S. Quartieri, R. Arletti, B. Joseph, F. Capitani, S. Contreras, L. Konczewicz, J. Rouquette, B. Alonso, F. Di Renzo, G. Zambotti, M. Baù, M. Ferrari, V. Ferrari, A. Ponzoni, M. Santoro, J. Haines, ACS Appl. Mater. Interfaces, **2021** 13, 27237–27244. DOI : 10.1021/acsami.1c00625

*Enhancement of the piezoelectric effect in Fe-substituted GaAsO<sub>4</sub>: A combined XRD, Raman spectroscopy and first principles study*, D. Zheng, P. Roumanille, P. Hermet, M. Cambon, J. Haines, O. Cambon, Solid State Sciences **2020**, 101, 106157 DOI : 10.1016/j.solidstatesciences.2020.106157