

Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes

par Philippe COLOMBAN*

La microspectrométrie Raman peut imager *in situ* l'état des contraintes mécaniques et les propriétés physico-chimiques de matériaux ou de dispositifs hétérogènes. L'optimisation, le dimensionnement et la compréhension du vieillissement de ces systèmes sont ainsi facilités.

1. Principe

L'interaction entre la matière et une radiation lumineuse monochromatique d'excitation (laser) conduit à une diffusion élastique (la fréquence, ou la longueur d'onde, de la lumière diffusée reste inchangée), appelée diffusion Rayleigh, et à une diffusion inélastique, avec donc échange d'énergie et modification de la fréquence, appelée diffusion Raman. Dans un solide, la dynamique des atomes est collective (effet des symétries structurales) et l'on distingue des modes de vibration acoustique (ondes en phase, peu énergétiques) et optique (déplacement en opposition de phase). L'interaction avec les vibrations acoustiques conduit à la diffusion Brillouin, celle avec les modes optiques est la diffusion Raman proprement dite. La matière peut soit recevoir, soit céder de l'énergie aux photons. Un spectre Raman comportera deux parties symétriques de part et d'autre de la fréquence d'excitation laser (ν_0), l'une appelée Stokes Raman, l'autre anti-Stokes Raman, selon le sens de l'échange.

On parle souvent en nombre d'onde (en cm^{-1}) :

$$\nu = 1/\lambda = f/c$$

avec c la vitesse de la lumière,
 λ la longueur d'onde.

Lorsque la matière fournit de l'énergie, l'intensité des pics reflète la population des niveaux vibrationnels et donc la température (côté anti-Stokes). On utilise donc préférentiellement la partie Stokes et, par simplicité, on ne considère que le décalage Raman entre les pics Raman et la raie excitatrice ν_0 (Rayleigh), et non les nombres d'onde absolus.

Il s'ensuit que pour un composé transparent, un même spectre Raman sera obtenu quelle que soit la couleur du laser d'excitation (par exemple, bleu, vert ou rouge). Par contre, si le composé analysé est coloré, l'interaction entre la lumière et la liaison chimique est plus complexe (Raman dit de résonance) et certains modes de vibration, mettant en jeu la liaison chimique chromophore, auront une intensité exaltée, en particulier pour les modes d'harmoniques (2ν , 3ν ...) ou de combinaison ($\nu_1 + \nu_2$) habituellement invisibles.

Historique

La diffusion Raman est une spectroscopie optique analysant la dynamique des atomes au travers du couplage tensoriel entre une lumière monochromatique et la variation de polarisabilité des liaisons chimiques, en d'autres termes la déformation du nuage électronique lors du mouvement des atomes. Prévu en 1922-1923 par Brillouin et Smekal, le décalage Raman de la lumière diffusée fut observé en 1928 pour les liquides en Inde par Raman et Krishnan et quelques mois plus tard en France dans des solides par Rocard et Cabanes. En fait, cette technique ne commença à se développer qu'avec l'essor des lasers dans les années 1970. La disponibilité de détecteurs CCD à haute sensibilité dans les années 1990, en association avec une architecture multicanal, permet, en divisant les temps de mesure par 10 – ou corollaire, en travaillant avec des puissances dix fois plus faibles, ou en focalisant le spot laser avec un objectif de microscope de plus fort grossissement – d'analyser sans détérioration, non plus seulement des cristaux transparents « de physicien », mais la plupart des matériaux, opaques ou colorés. Depuis peu, la nouvelle architecture des spectrographes, où le premier étage éliminant la lumière diffusée élastiquement utilise un filtre optique spécifique (*notch*), à la place des « traditionnels » réseaux, a encore amélioré la sensibilité et ainsi élargi le nombre de systèmes pouvant être étudiés efficacement. Le développement des capacités des micro-ordinateurs fait de cette technique un véritable outil pour visualiser, souvent quantitativement, la géométrie, la distribution et l'état de contrainte mécanique ou thermique des phases constitutives des matériaux ou de systèmes associant plusieurs matériaux, cela avec une résolution micronique. Les dernières générations d'appareils étant transportables, leur utilisation comme accessoires de processus de contrôle ou de fabrication se développe.

* Ingénieur de l'École nationale supérieure de céramiques industrielles de Sèvres, docteur en sciences physiques
Directeur de recherche au CNRS, laboratoire de dynamique, interactions et réactivité (LADIR)
Conseiller auprès de l'Office national d'études et de recherches aérospatiales (ONERA)
philippe.colomban
@glvt-cnrs.fr

Dans les Techniques de l'Ingénieur

Spectrométrie Raman
[P 2 865] de
J. Barbillat,
D. Bougeard,
G. Buntinx, M. Delhaye,
P. Dhamelincourt et
F. Fillaux

Pour un composé « incolore », l'intensité du spectre Raman est fonction :

- des conditions d'illumination (ν_0) et de collection du signal (puissance, angles solides, polarisation, etc.) ;
- de la phase analysée via le tenseur de polarisabilité :

$$I_R = I_0 K \bar{\nu}_0^4 |e_0 \bar{\alpha} e_s|^2 d\Omega \quad (1)$$

avec $\bar{\alpha}$ le tenseur de polarisabilité,
 e_0 et e_s les vecteurs propres définissant les directions de polarisation du laser et de l'observation,
 $d\Omega$ l'angle solide de collection.

De façon simple, on peut dire que l'intensité Raman est faible pour les liaisons ioniques et forte pour les liaisons covalentes, d'autant plus forte que le nombre d'électrons mis en jeu sera élevé (éléments du bas du tableau de Mendeleïev).

La symétrie de la matière détermine la symétrie du tenseur $\bar{\alpha}$ et par là l'activité des modes Raman (« modes normaux » du centre de la zone de Brillouin). On classe habituellement les modes selon :

- leur respect des **éléments de symétrie du groupe de symétrie** (A_1 : modes totalement symétriques) et leur multiplicité (E : modes doublement dégénérés, F : modes triplement dégénérés, etc.). Chaque composé, et même chacun de ses polymorphes, aura un spectre différent et le spectre sera sensible à la texture du matériau ;

- en **type de mouvement** : modes internes d'élongation (caractéristiques d'une liaison chimique, variant faiblement selon la structure du composé) ou de déformation (déjà plus sensibles à la compacité et aux ordres/désordres locaux) et en modes externes (sensibles surtout à la symétrie de l'organisation structurale des atomes ou molécules). Si la largeur des modes croît avec le désordre, les modes internes de composés amorphes restent suffisamment définis pour une analyse efficace.

La figure 1 résume les principales informations pouvant être extraites d'un spectre Raman, informations « chimiques » sur la nature des phases présentes et leur structure, informations « physiques » sur l'état de contrainte mécanique, l'état électrique, les gradients thermiques, etc.

La figure 2 montre quelques spectres Raman (Stokes) représentatifs, choisis pour illustrer les avantages et les faiblesses de la méthode.

Nota : les spectres équivalents anti-Stokes possèdent les mêmes pics Raman, mais leur intensité s'effondre au fur et à mesure que l'on s'éloigne du pic Rayleigh, cela d'autant plus vite que la température de l'échantillon est basse.

Dans les cas du spectre du **quartz** (figure 2a) et de celui d'un **émail de porcelaine** (figure 2b), la signature Raman est issue des mêmes modes de vibration des liaisons covalentes des tétraèdres SiO_4 . Bien que l'émail soit amorphe, le spectre reste bien défini : il ressemble à celui du quartz α mais la présence de désordre dans l'arrangement des tétraèdres

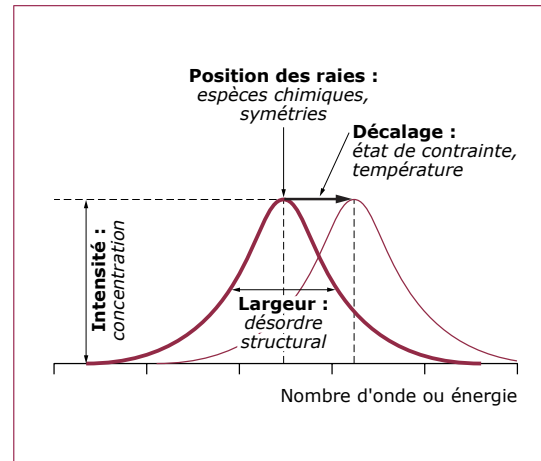


Figure 1 – Informations pouvant être extraites d'un spectre Raman

a élargi les pics. L'intensité des différentes composantes informe sur la structure du verre.

Le spectre de la **cérine** (oxyde de cérium cubique) (figure 2e) consiste en une seule raie. Par contre, le spectre de la **zirconne**, de même structure, est constitué de nombreuses bandes larges, car malgré sa haute cristallinité, la présence de lacunes « casse » la périodicité du point de vue vibrationnel et tous les modes de la zone de Brillouin sont rendus actifs. Le spectre de la **zirconne cubique**, stabilisée par substitution partielle d'yttrium en lieu et place du zirconium par exemple, est très similaire à celui du **titanate d'aluminium** (figure 2c) où le désordre de position Al/Ti entraîne le même type d'élargissement.

La coexistence de bandes fines et larges dans les spectres de **pérovskites** (figure 2d), matériaux conducteurs ioniques, est due au fait qu'un des sous-réseaux, celui des atomes lourds (ici, les cations Ba^{2+} et Nb^{5+}) est bien ordonné tandis que le réseau des ions oxygène contient de nombreuses lacunes. Sur le plan de la mécanique des atomes, les deux réseaux, en particulier du fait du contraste des masses, vibrent « indépendamment ».

Pour les spectres de fibres céramiques à base de **SiC** (figure 2f) mais contenant quelques pour-cent au plus de carbone aux joints de grains, du fait de la résonance, le spectre des liaisons C—C (doublet vers $1\,350\text{--}1\,600\text{ cm}^{-1}$) est dominant. La comparaison du spectre de la phase **sphène** (figure 2g) et de la même phase contenant quelques pour-cent de chrome (figure 2h) pour colorer la matière en rose (utilisation comme pigment d'émaux céramiques) montre la profonde modification des intensités des pics des modes de vibration mettant en jeu la liaison chromophore ainsi que l'apparition de leurs harmoniques et de leurs combinaisons.

Le **Nafion™** (DuPont de Nemours) est une membrane utilisée comme électrolyte dans les piles à combustible. Ce film polymère est obtenu par greffage de groupes sulfonés sur un squelette **PTFE** (polytétrafluoroéthylène). Les branchements perturbés ou nouveaux apparaissent sur le spectre du

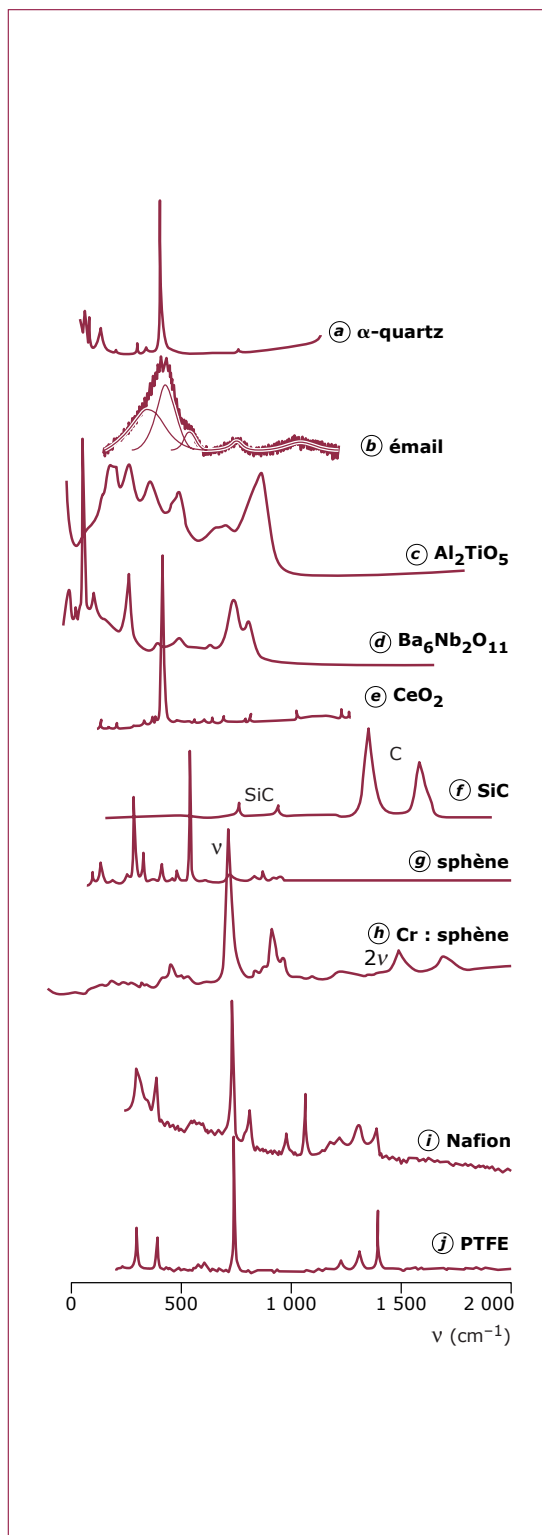


Figure 2 – Exemples de spectres Raman Stokes

Nafion (figure 2*f*), par comparaison à celui du PTFE (figure 2*j*).

Ces exemples montrent que la technique permet, par des signatures riches de nombreux renseignements, de caractériser la plupart des phases constitutives d'un matériau et de comprendre leur structure ou toute éventuelle modification résultant d'une action volontaire (élaboration de systèmes complexes) ou non (vieillessement, corrosion...). Dans certains cas, la signature d'une phase minoritaire peut dominer le spectre. Un choix judicieux de la couleur du laser (donc de sa longueur d'onde) peut amplifier ou réduire cette domination.

2. Analyse de phases et imagerie

La microspectrométrie Raman est une des rares méthodes permettant une identification, non seulement des phases constituantes d'un solide hétérogène, mais aussi de leur degré de désordre et de leur orientation (texture), cela avec une résolution latérale de quelques microns.

Par rapport à la spectroscopie infrarouge, la spectroscopie Raman offre l'avantage de la finesse de ses pics (la largeur des pics devient une information importante, en particulier pour les composés mal cristallisés ou amorphes) et d'être une méthode optique classique. L'excitation et la collection de la lumière diffusée se font au travers d'une optique usuelle, la résolution pouvant être micronique. De nombreux matériaux peuvent être analysés sans aucune préparation.

Par rapport à l'analyse par diffraction des rayons X, il est possible d'analyser les composés amorphes et seuls les systèmes à microfaisceaux ont une résolution comparable.

Par rapport aux méthodes utilisant un microscope électronique, l'analyse ne perturbe pas et peut être faite à distance (optique longue focale, liaison par fibre optique, etc.) sans préparation contraignante des échantillons.

Il est possible d'analyser spécifiquement des surfaces ou des interfaces en jouant pour les matériaux translucides sur le point de focalisation (on peut analyser un échantillon dans une cellule ou un tube de verre, derrière un hublot...) ou pour les matériaux colorés en jouant sur la variation de pénétration de l'onde laser sonde avec la valeur de sa longueur d'onde (couleur). Le spot laser ayant un volume fini (il a en général la forme d'un « diabolo » du fait des imperfections optiques des objectifs de microscope, un montage confocal concentrant le spot en un ovoïde), un balayage de la surface de l'échantillon provoquera une variation du volume de matière en intersection avec le diabolo laser et l'intensité Raman sera fonction de la géométrie : l'appareil fonctionne comme un microscope confocal sélectif.

La figure 3 représente trois configurations d'analyse.

La première configuration (figure 3*a*) est une analyse de surface point par point en ligne ou selon

Dans les Techniques de l'Ingénieur

Spectroscopie dans l'infrarouge [P 2 845] de M. Dalibart et L. Servant

Résolution d'une structure cristalline par rayons X [P 1 075] de Y. Jeanin

Détermination de structure cristalline par rayons X : méthodes numériques [P 1 076] de Y. Jeanin

Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X [P 1 080] de N. Broll

Caractérisation des surfaces et des matériaux stratifiés par rayons X [P 1 085] de P. Dhez

Cristallographie des macromolécules [P 1 090] de J. Cavarelli

Microscopie électronique à balayage [P 865] de C. Le Gressus

Microscopie à sonde locale [P 895] de F. Salvar et M. Thibaudeau

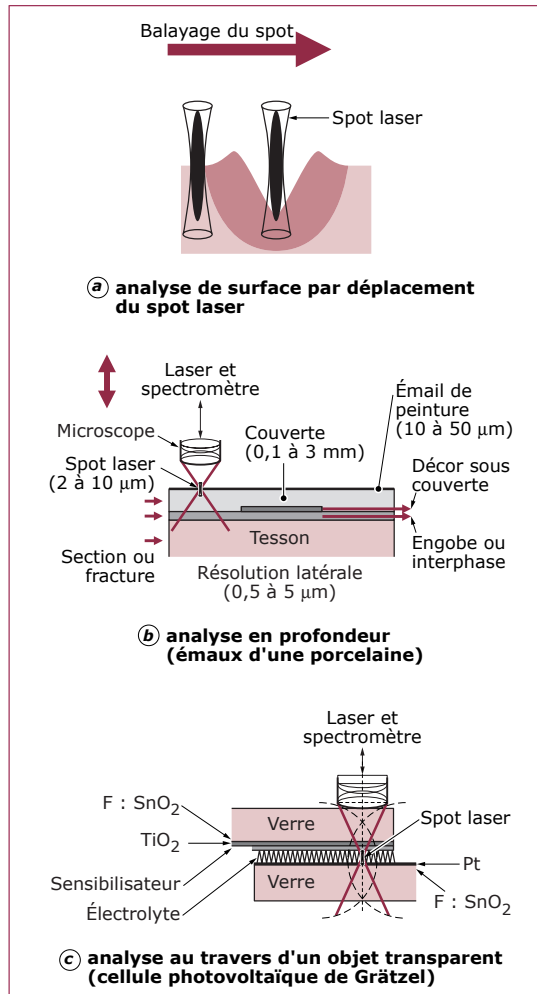


Figure 3 – Configurations de microanalyse et d'imagerie Raman

une surface donnée au moyen d'un déplacement automatisé de l'échantillon.

La deuxième configuration (figure 3b) ajoute l'**analyse en profondeur** de différentes couches transparentes ou translucides depuis leur surface ; l'exemple est une porcelaine émaillée. L'analyse des émaux de surface, de la couverte et au travers de celle-ci, d'un éventuel engobe ou de la zone de réaction émail-tesson, utilise un objectif de microscope à longue focale.

Ici, la résolution est de l'ordre de 2 à 3 μm pour les phases « usuelles ». Si l'objet à analyser peut subir une préparation, la résolution apparente peut être améliorée d'un facteur 5 à 10 par l'effet d'un polissage, voire d'une fracture quasi parallèlement à la surface (voir ci-après).

Dans la troisième configuration (figure 3c), l'observation est faite **au travers des supports en verre** d'une cellule photoélectrochimique. La cellule

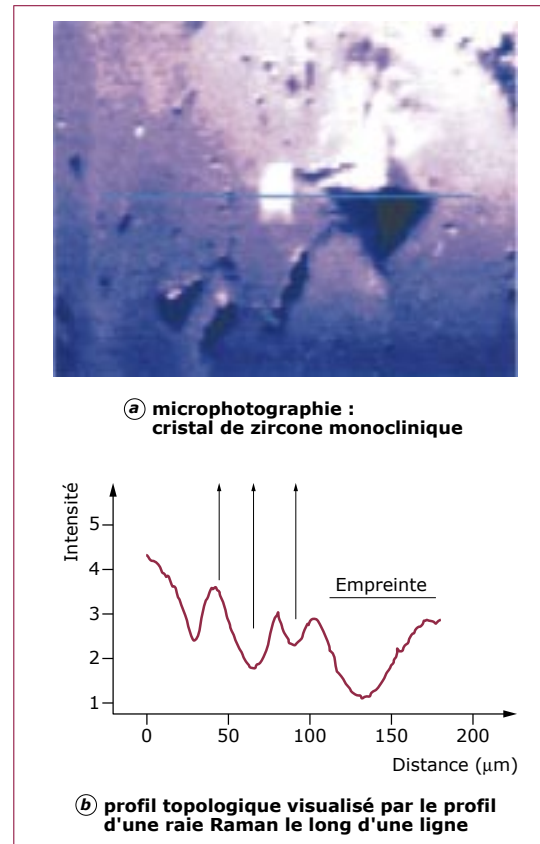


Figure 4 – Profil d'empreinte d'indentation Vickers

représentée est une cellule solaire de production d'électricité. Les épaisseurs des dépôts sont de quelques microns, c'est-à-dire d'une dimension comparable, voire inférieure, à celle du diabolito de focalisation. L'analyse spécifique de chaque phase est possible à condition qu'au moins une des bandes caractéristiques de différentes phases se trouve dans une zone spectrale sans recouvrement avec celles des autres phases, ce qui est en fait assez fréquent.

Le fait que la spectrométrie Raman se fasse en utilisant des optiques traditionnelles offre la possibilité de réaliser des images « intelligentes » des zones visibles. L'**analyse déportée, à distance**, en utilisant une liaison par fibre optique entre la tête optique et le spectromètre, déjà courante en spectrométrie simple, devrait se développer dans un futur proche.

2.1 Analyse topologique : profil d'empreinte d'indentation

La figure 4a donne une vue des perturbations induites par la pénétration d'un indenteur Vickers dans un matériau, technique usuelle de mesure de la microdureté. Une série de mesures effectuées le long

d'une ligne permet de dresser un profil. Ainsi, pour obtenir la figure **4b**, une série de cent quatre-vingts spectres a été enregistrée au travers d'une empreinte réalisée dans un cristal de zircon monoclitique. La simple intensité du signal Raman permet de visualiser le profil de l'empreinte ainsi que les perturbations provenant de la formation de fissures.

Une analyse en x et y permet de dresser une véritable carte de la topologie de surface. Les exemples de la figure **5** ont été réalisés pour une empreinte sur un substrat d'alumine α (« saphir ») (figure **5a**) utilisé en microélectronique et sur une céramique de ZnSe (figure **5b**) pour l'optoélectronique. Dans le premier de ces deux exemples, les perturbations sont essentiellement géométriques.

2.2 Analyses physico-chimiques

Sur l'exemple de la figure **5b**, où l'empreinte a été réalisée sur une céramique transparente de ZnSe, une matrice laser, l'image Raman visualise les régions où le matériau a été transformé en une nouvelle phase sous l'action de la contrainte appliquée. La carte est dressée en utilisant le principal pic caractéristique de cette nouvelle phase. À faible intensité, on reconnaît la forme de l'empreinte, mais autour, la nouvelle phase est restée métastable.

■ Composites à matrice métallique

La figure **6** est un exemple des informations pouvant être obtenues dans l'analyse d'une fibre SCS-6 (Textron™) enrobée dans un alliage Ti_{6242} préparé par dépôt PVD de la matrice métallique autour des fibres, de leur mise en place dans un moule puis frittage HIP de l'ensemble.

Ce type de pièces est destiné à remplacer certaines pièces massives dans les turbines aéronautiques ou de production d'énergie afin d'en améliorer les rendements. La fatigue mécanique étant liée à la charge dynamique, l'allègement de masse et un renforcement spécifique suivant certaines directions sont recherchés. La fibre SCS-6 est une fibre de large diamètre (140 μm), en elle-même un composite. Sa fabrication se fait par dépôt de plusieurs couches sur une âme de carbone.

Les spectres Raman entre 600 et 1 700 cm^{-1} obtenus le long de la ligne pointillée de la figure **6a**, depuis le centre de la fibre jusqu'à son interface avec la matrice, sont représentés figure **6b**. Les pics les plus intenses sont les modes d'élongation du carbone (liaisons C—C hybridées $sp^{2/3}$ et sp^2) entre 1 200 et 1 650 cm^{-1} ; leur intensité est maximale dans les zones les plus riches en carbone. À plus bas nombres d'onde, on observe la phase cubique de SiC β , dont les modes propres de vibration sont des modes d'élongation (doublet à 790-960 cm^{-1}), auxquels se superpose une contribution vibrationnelle large entre 600 et 1 000 cm^{-1} correspondant à la projection de la densité d'état, observée typiquement pour les nanophases de SiC.

Concernant le spectre du carbone, les composantes vers 1 370 et 1 590 cm^{-1} sont attribuées aux modes d'élongation des liaisons entre carbones $sp^{2/3}$ (intermédiaire entre celles rencontrées dans le diamant et les fullerènes ou nanotubes) et entre carbones sp^2 (type graphite), respectivement. Depuis

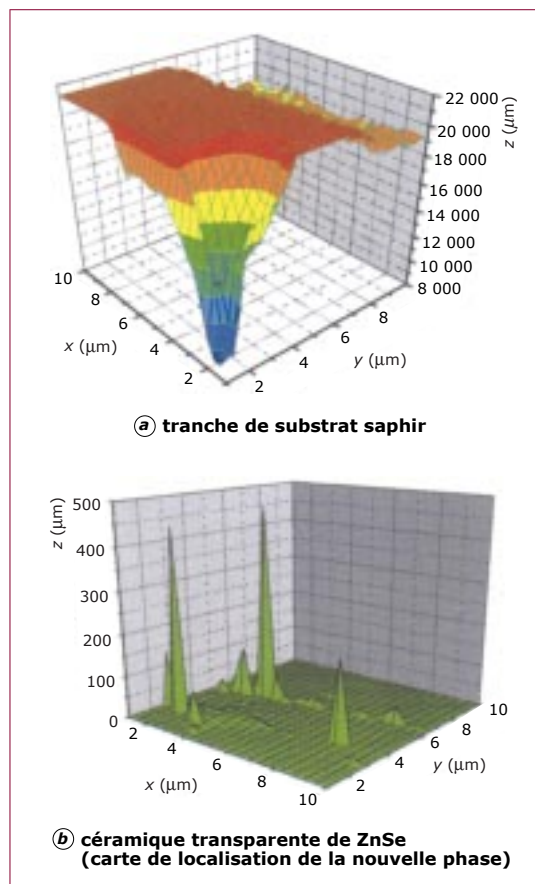


Figure 5 – Profils d'empreintes d'indentation Vickers en 3D

l'âme vers la périphérie, les différentes régions de la fibre sont :

– **région C** : âme de carbone formée d'unités structurales de base graphitiques, relativement bien définies. La forte intensité du mode résonant à 1 370 cm^{-1} (son nombre d'onde dépend fortement de la longueur d'onde d'excitation) indique une forte proportion de carbones hybridés $sp^{2/3}$, en surface des unités structurales de base, en accord avec leur faible taille (1 à 5 nm) ;

– **région C/SiC** : formée d'abord d'une couche de carbone pyrolytique intermédiaire puis d'un mélange C-SiC. L'exaltation du spectre de carbone, de plus d'un ordre de grandeur, fait que la contribution vibrationnelle de SiC visible dans cette région reste très faible ;

– **région SiC** : couronne externe où la contribution du carbone disparaît, ce qui indique une très faible teneur en liaisons C—C ($\leq 0,1\%$). L'élargissement des pics de SiC vers 800 et 960 cm^{-1} et l'augmentation de la distribution vibrationnelle entre eux indiquent des fautes d'empilement de plus en plus nombreuses au fur et à mesure que l'épaisseur du dépôt croît ;

Ti_{6242} : alliage de titane $Ti_6Al_2Sn_4Zr_2Mo$ (% masse)
PVD : physical vapor deposition
HIP : pressage hydrostatique à haute température

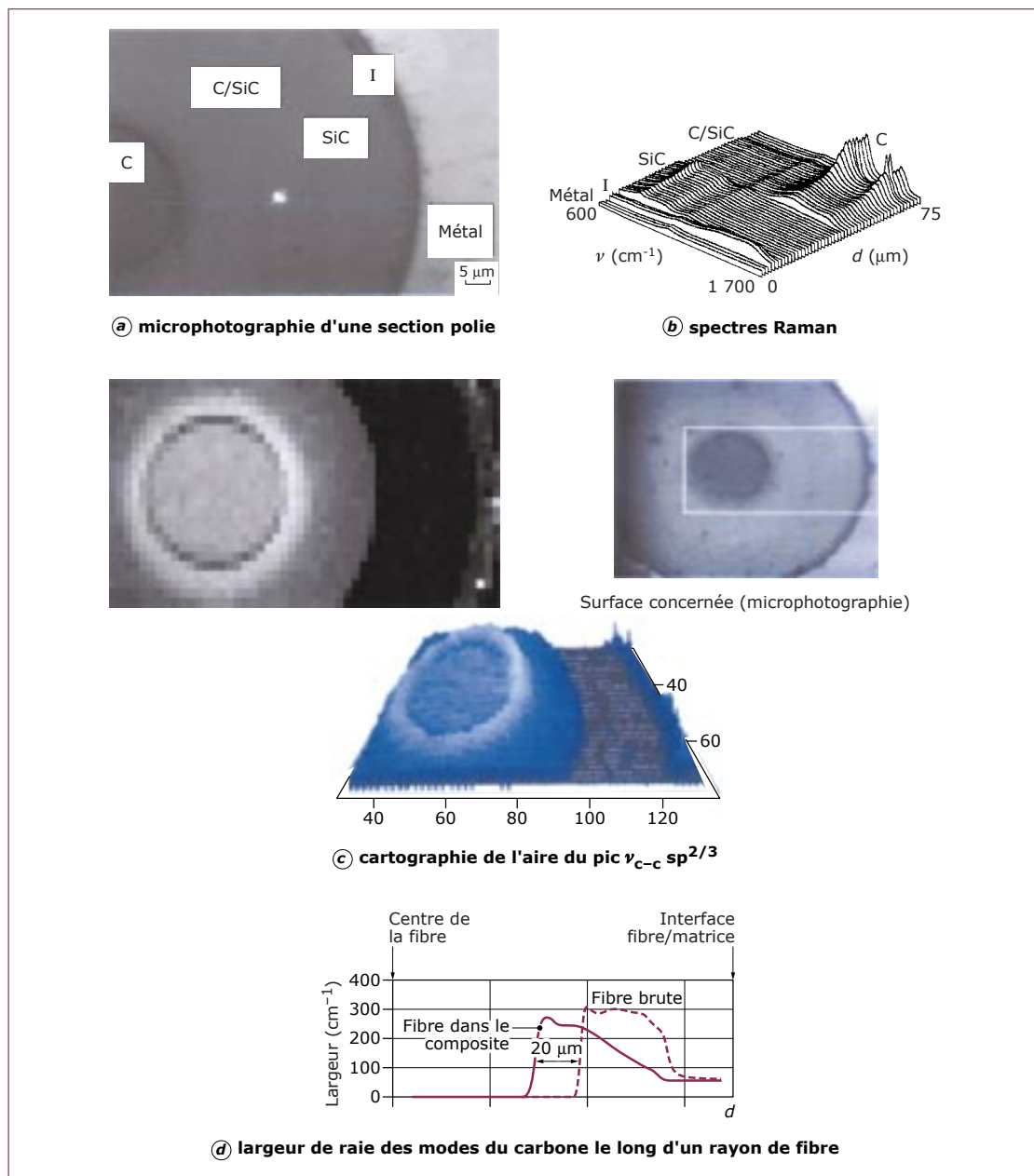


Figure 6 – Composite à base de fibres SCS-6 Textron™ dans une matrice Ti₆₂₄₂

— **région I** : le dépôt carboné interfacial (épaisseur $\leq 5 \mu\text{m}$) est évident avec la disparition du spectre de SiC. Il est manifestement composé de plusieurs sortes de carbone. Des précipités de carbone, libre ou associé sous forme de carbure, sont détectés dans la matrice métallique jusqu'à plus de $3 \mu\text{m}$ de sa frontière avec la fibre.

L'enregistrement de cartographies permet de s'assurer de la représentativité des lignes étudiées.

La figure 6c montre par exemple la cartographie de l'aire du pic $sp^{2/3}$ du carbone, chaque nuance indiquant une valeur différente. Différentes formes de représentations graphiques, 2D ou 3D, sont possibles, les avantages des unes sur les autres étant souvent subjectifs. Le choix judicieux du paramètre à imager permet de mettre en évidence les transformations subies par le matériau.

La figure 6d compare les largeurs de raie des modes du carbone le long d'un rayon pour la fibre SCS-6 dans son état initial et dans le composite. L'évolution de la fibre lors de la préparation du composite est manifeste : déplacement de plus de 20 μm du « front de détectés » du carbone. Cela traduit une diffusion du carbone depuis le centre de la fibre jusqu'à la matrice métallique via l'enrobage de SiC.

■ Composite à matrice céramique

Les composites à matrice et fibres céramiques sont développés pour remplacer certaines pièces métalliques dans des systèmes de propulsion spatiaux et aéronautiques, ainsi que dans des installations de traitement des déchets ou de production d'énergie. On cherche à mettre à profit la stabilité thermique et chimique des constituants ainsi que leur légèreté.

La figure 7 montre l'image de fibres SiC (Hi-Nicalon de Nippon Carbon, 12 μm de diamètre) noyées dans une matrice céramique (ici, un aluminosilicate de baryum, le celsian, composé à la fois réfractaire, résistant à la corrosion et présentant un coefficient de dilatation adéquat pour une association avec des fibres de SiC). On utilise ici le signal des liaisons carbone pour imager les fibres. Le carbone est une phase minoritaire mais son spectre est suffisamment intense et sans recouvrement avec celui d'autres phases présentes pour donner une bonne image.

La figure 8 montre l'image de la zone de réaction entre le dépôt SiC/BN recouvrant une fibre Hi-Nicalon et la matrice de celsian. Ce dépôt a été effectué pour optimiser les propriétés mécaniques. La couche de BN, facilement clivable, joue le rôle d'un fusible mécanique donnant au composite sa tolérance aux dommages ; la couche de SiC doit protéger la couche de BN de sa dissolution dans la matrice. La sonde est ici le signal Raman de la phase BN contenant du carbone en substitution. Ces éléments étant légers, la réalisation de cette cartographie par d'autres méthodes serait difficile.

La résolution dans ces images est de l'ordre de 1 à 2 μm . Il est cependant possible d'analyser spécifiquement la nature de dépôts d'épaisseur submicronique (chaque couche est de l'ordre du micron) en polissant les échantillons presque parallèlement à l'axe des fibres comme montré sur la figure 9. Les intensités du mode le plus intense de chacune des quatre phases existant dans les dépôts entourant les fibres et dans la matrice ont été analysées. Le profil du silicium, une phase secondaire, dans la couche de SiC, indique une localisation préférentielle à l'interface BN/SiC (on aurait un maximum à l'interface si le laser n'y « léchait » pas déjà la couche de BN, la forte intensité du spectre de BN perturbant la mesure).

3. Anharmonicité et décalage Raman sous contraintes

Une des spécificités de la technique d'imagerie Raman est la double analyse physico-chimique et mécanique. En effet, comme son nom l'indique, la dynamique des atomes détermine les propriétés mécaniques. Les propriétés mécaniques macroscopiques d'un matériau hétérogène sont fonction de l'état de contrainte résiduel de ses constituants, fixé lors de l'élaboration (par le différentiel de dilatation

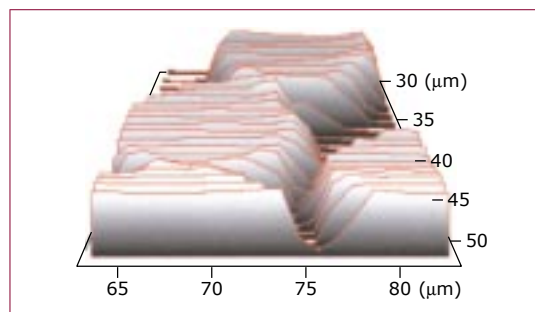


Figure 7 – Fibres SiC Hi-Nicalon™ (Nippon Carbon) dans une matrice céramique de celsian

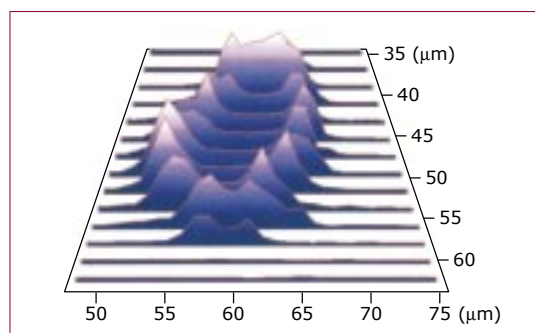


Figure 8 – Réaction entre un dépôt de SiC/BN entourant des fibres HPZ™ (Dow Corning, section d'environ $12 \times 6 \mu\text{m}^2$) et une matrice de celsian

entre phases) ou modifié ultérieurement. Une contrainte $\Delta\sigma$ appliquée à l'échelle macroscopique va se répercuter à l'échelle moléculaire ou atomique par une déformation $\Delta\varepsilon$ (%) des liaisons chimiques et vice versa. Il en résulte un déplacement direct du nombre d'ondes ν (cm^{-1}) caractéristique des modes de vibration.

On rappelle que :

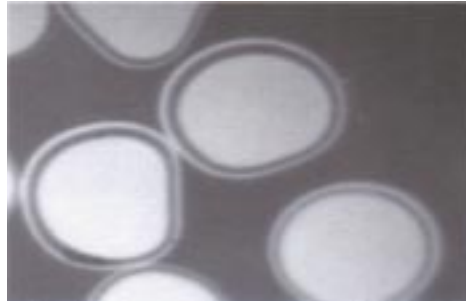
$$\Delta\sigma = E \times \Delta\varepsilon \quad (2)$$

avec E le module d'Young.

Dans l'approximation harmonique, le nombre d'onde d'un phonon est indépendant de la pression et, plus généralement, de toute contrainte, ainsi que de la température : la distance interatomique moyenne est fixe. Un potentiel anharmonique, par exemple un potentiel de Morse, est donc nécessaire pour rendre compte des déplacements Raman. Ainsi, un mode Raman de nombre d'onde ν_j d'un composé soumis à un allongement $\Delta\varepsilon$ ou à une contrainte $\Delta\sigma$ se décalera suivant la loi suivante :

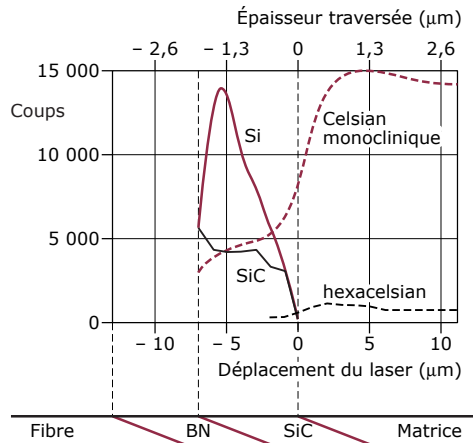
$$\Delta\nu = S \times \Delta\varepsilon = S \times \frac{\Delta\sigma}{E} \quad (3)$$

S est un coefficient généralement négatif (ν baisse en tension, augmente en compression) dont la valeur est fonction de l'anharmonicité de la liaison considérée (figure 10).



Les fibres sont recouvertes d'un dépôt double : BN (en noir) et SiC (en blanc), chacun d'environ 1 µm d'épaisseur.

(a) microphotographie d'une section polie



Un polissage presque parallèle à l'axe des fibres permet, en augmentant l'épaisseur apparente, d'analyser spécifiquement les dépôts. Les quatre sondes utilisées sont la forme monoclinique du celsian (tectosilicate) et sa forme lamellaire (hexacelsian), SiC et une deuxième phase formée avec SiC, notée Si.

(b) analyse des dépôts

Figure 9 – Composite constitué de fibres SiC Hi-Nicalon™ (Nippon Carbon) dans une matrice céramique de celsian. Analyse spécifique des dépôts

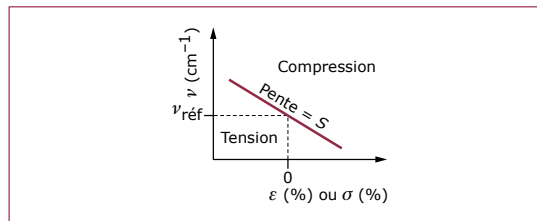


Figure 10 – Nombres d'onde Raman en fonction des contraintes (σ) ou des allongements (ε) appliqués

À l'échelle de la liaison chimique, la force de rappel qui s'exerce sur les atomes est égale à :

$$F = -k\Delta\varepsilon$$

L'analogie respective de F , k et $\Delta\varepsilon$ avec les paramètres σ , E et ε de la loi de Hooke, qui caractérise l'aptitude à la déformation axiale d'un matériau, est évidente. Cette loi n'est que la traduction macroscopique de la force de rappel (ou raideur) des liaisons chimiques. En effet, la loi reliant les modules d'Young aux paramètres microscopiques peut s'écrire :

$$E = c \sum_j (n_j r_j^2 k_j) \quad (4)$$

avec n_j le nombre de liaisons chimiques,
 r_j la distance entre premiers voisins,
 k_j la constante de force,
 c une constante liée à la géométrie.

Dès lors que les valeurs de S^E sont disponibles pour une phase, il devient possible de convertir les variations locales des nombres d'onde en champs de contraintes. Cependant, pour connaître la contrainte « exacte » au point correspondant à l'enregistrement de chacun des spectres, il faut disposer d'une référence absolue. Il faut aussi s'affranchir du problème du « différentiel d'échauffement » que peut provoquer l'illumination laser.

3.1 Méthodologie d'une analyse mécanique

L'analyse physico-chimique des différentes phases nécessite une compréhension des spectres, les informations étant généralement disponibles dans la littérature pour les phases le plus fréquemment rencontrées.

La première étape consiste à s'assurer que le niveau de puissance du spot laser n'induit pas de décalage thermique, ou du moins, que ce décalage n'excède pas l'incertitude de la mesure. Comme l'établissement de cartographies demande plusieurs centaines, voire plusieurs milliers, de points de mesure, un compromis doit être fait entre puissance et temps de mesure et, dans ce cas, le décalage thermique doit être déterminé puis soustrait.

La seconde étape est de connaître le spectre de la phase considérée, libre de la perturbation que l'on désire mesurer (ici, la contrainte mécanique, mais cela pourrait être un différentiel de température). Dans le cas d'un composite, cette information peut être obtenue sur des fibres extraites chimiquement (dissolution) ou physiquement (broyage) de la matrice, ou bien sur des fibres ayant subi un traitement thermique ou chimique simulant leur évolution lors du processus de fabrication. Ces étapes franchies, l'analyse du composite pourra être faite, strictement *in situ* si la matrice est suffisamment translucide (certaines matrices polymériques, certains verres ou certaines céramiques), à condition que l'illumination laser n'induit pas de phénomène de fluorescence. Cette réémission lumineuse, très intense, peut empêcher l'observation du spectre Raman ; elle est courante dans les composés

polymériques mis en œuvre par le moyen de solvants et/ou contenant certains catalyseurs, mais aussi dans le cas de matières poreuses où de nombreuses fonctions chimiques peuvent être piégées à la surface des pores. Si l'examen au travers de la matrice n'est pas possible, on peut suivre l'enfoncement d'une fibre depuis son affleurement jusqu'à quelques dizaines de microns de profondeur, ou bien travailler sur des sections polies.

L'analyse qualitative du niveau de contrainte d'une phase ou de sa teneur dans la zone examinée nécessite une calibration préalable. La calibration de la loi (3) se fait :

– soit en collant une fibre sur un support pouvant être courbé (les mesures en tension et en compression sont possibles, mais il est alors nécessaire d'utiliser une jauge de contrainte) ;

– soit en imposant un niveau connu d'allongement, technique plus précise.

Si, dans les cas de fibres faites d'un composé dont les liaisons chimiques sont fortes et réparties dans les trois dimensions, la symétrie de la loi en tension/compression va de soi, ce n'est pas le cas pour certaines fibres polymériques. Les possibilités de balayage du spot laser sur 1 à 100 μm , typiquement, permettent une bonne représentativité des mesures. Les sensibilités vont d'environ 10 cm^{-1} par pour-cent d'allongement pour des fibres de carbone à haute cristallinité à moins de 3 $\text{cm}^{-1}/\%$ pour des fibres SiC stœchiométriques. Dans le cas de certaines fibres de carbone, l'utilisation des modes résonants d'harmoniques ou de combinaisons permet d'atteindre des sensibilités comprises entre 20 et 30 $\text{cm}^{-1}/\%$.

3.2 Analyse quantitative de l'état de contrainte de fibres SiC dans une matrice céramique

On considère deux composites, l'un où les fibres de SiC sont « nues », l'autre où les fibres ont été recouvertes d'un double dépôt de BN et de SiC. La sonde utilisée est le spectre des liaisons C—C de la seconde phase de carbone présente dans les fibres à l'état de nanograins. Les mesures sont faites sur sections polies. En effet, dans les composites à matrice céramique, la longueur de rechargement est de l'ordre de quelques microns (la perturbation par « effet de coupe » est faible) alors qu'elle dépasse la centaine de microns dans les composites à matrice polymère. La comparaison des mesures préliminaires des nombres d'onde des fibres *in situ* dans les composites par rapport à ceux de fibres « isolées » ou extraites d'un composite indiquent une compression résiduelle apparente des fibres. Mais l'écart mesuré est faible par rapport à l'erreur expérimentale. Pour optimiser les mesures *in situ*, une référence extérieure (par exemple, une lampe au néon) doit être utilisée. La longueur d'onde verte à 514,5 nm est idéale car elle permet d'enregistrer le signal complet du carbone en une seule fenêtre (d'où une meilleure précision des décompositions). La puissance a été fixée à 1 mW (sur l'échantillon), la plus faible puissance possible qui ne compromet pas la bonne qualité des spectres pour des temps d'acquisition demeurant raisonnables (180 s par acquisition pour le spectromètre à réseaux utilisé).

Les résultats sont groupés sur la figure 11. Plusieurs régions des composites #1 et #2 ont été étudiées. Chacune correspond à un cas particulier (zone dense ou pauvre en fibres, voisinage de fissures, cœur ou périphérie de l'échantillon, etc.) et la valeur donnée est une moyenne (les barres d'erreur donnent l'écart maximal entre les mesures). Les valeurs de référence ont été enregistrées sur des cassures fraîches de fibres « vierges », nues ou revêtues, et de fibres extraites du composite #2. Les nombres d'onde de ces fibres sont très proches et leur moyenne sert de référence. Les largeurs de bande sont très légèrement différentes, ce qui indique une petite évolution des fibres lors de la mise en œuvre, mais l'effet sur les nombres d'onde est inférieur à la précision des mesures. En effet, l'évolution structurale des fibres débute aux alentours de 1 300 à 1 400 °C dans les fibres Hi-Nicalon. Or, c'est à peu près la température à laquelle ont lieu les dépôts CVD de BN/SiC et ensuite, le frittage de la matrice céramique.

On voit que :

$$\Delta \bar{\nu}_{\text{exp}}^{\#1} = 1\,353,65 - 1\,351,70 = 1,95 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta \bar{\nu}_{\text{exp}}^{\#2} = 1\,352,80 - 1\,351,70 = 1,10 \text{ cm}^{-1}$$

La mesure de l'effet thermique nous conduit à :

– pour une fibre insérée dans la matrice :

$$\mathcal{S}^{514,5 \text{ nm}} = -0,55 \text{ cm}^{-1}/\text{mW}$$

– pour une fibre « isolée », dans l'air :

$$\mathcal{S}^{514,5 \text{ nm}} = -1,54 \text{ cm}^{-1}/\text{mW}$$

Nota : du fait de l'absence de thermostat autour de la fibre lors de l'opération de calibrage, l'effet thermique γ est plus important, comme le montre le schéma de la figure 12.

Avec un module d'Young des fibres de $E_f = 270 \text{ GPa}$ et un coefficient $\mathcal{S}_{\text{Hi-Nicalon}}^{\text{C—C}} \approx -3 \text{ cm}^{-1}/\%$, on déduit une compression résiduelle de 100 MPa dans le composite #2 (fibres avec dépôt) et de l'ordre de 950 MPa dans le composite #1 (fibres « nues »). L'incertitude typique est de ($\pm 0,2 \text{ cm}^{-1}$, autrement dit $\pm 0,06 \%$ ou $\pm 170 \text{ MPa}$). L'interphase BN/SiC relaxe les contraintes résiduelles beaucoup mieux que l'interphase dopée au silicium.

Nota : il convient de remarquer que négliger le terme d'échauffement $\Delta \bar{\nu}_{\text{laser}}$ donnerait par exemple une contrainte de 1 600 MPa, au lieu de 950 MPa, dans le composite #1 !

La compression obtenue par microscopie Raman est en accord avec les modélisations faites à partir des coefficients de dilatation thermique respectifs de la fibre Hi-Nicalon et de la matrice celsian. D'un point de vue général, on peut dire que la dilatation du renfort devrait idéalement être plus élevée que celle de la matrice, pour précontraindre celle-ci et en retarder la fissuration. Cependant, les matrices à faible dilatation sont souvent des matériaux à faible compacité et un compromis est recherché pour conserver de bonnes propriétés. Les conditions d'enregistrement mais également la variabilité statistique entre les fibres (lot, diamètre, revêtement, environnement dans le composite, etc.) doivent être considérées.

CVD : *chemical vapor deposition*

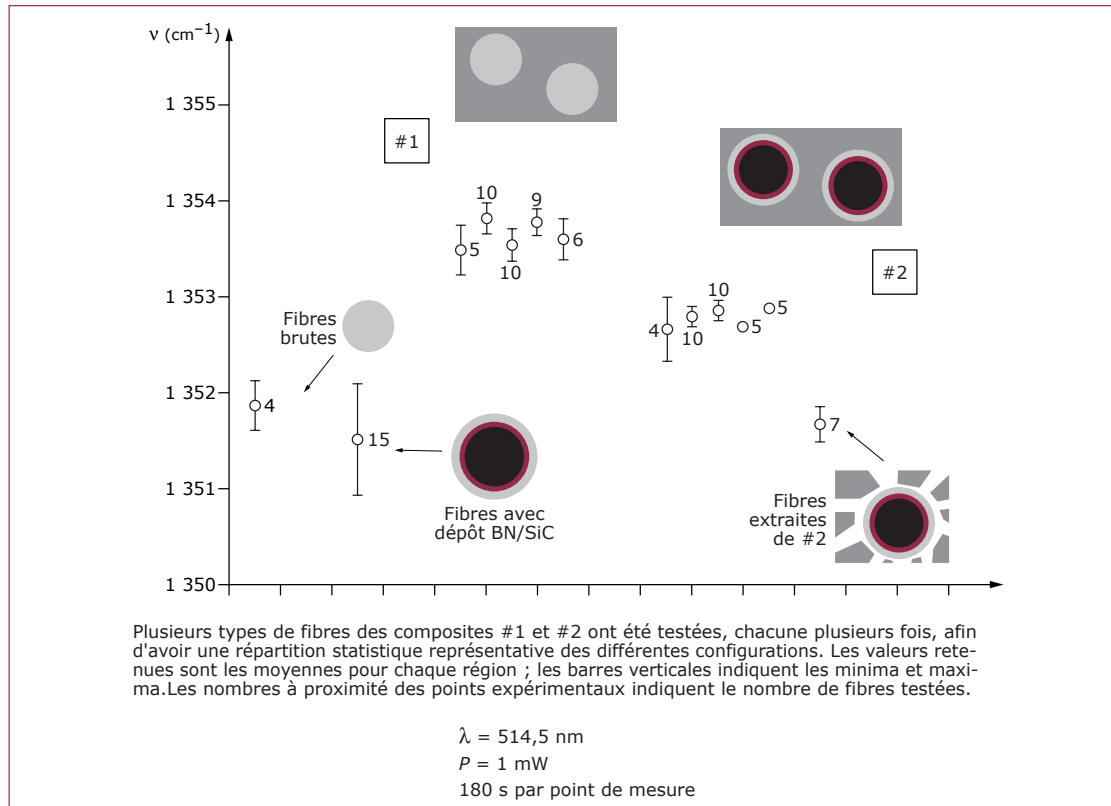


Figure 11 – Nombres d’onde enregistrés sur sections de fibres Hi-Nicalon

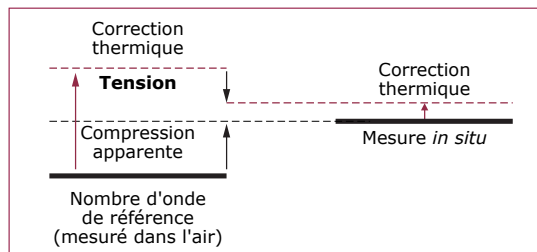


Figure 12 – Nécessité des corrections des effets thermiques et de thermostat

3.3 Analyse macroscopique : comment intégrer la dispersion statistique

Si l’analyse microscopique et l’imagerie d’une zone donnée sont riches d’enseignement, les possibilités d’analyser à différentes échelles en modifiant les conditions optiques de collection doivent être mises à profit. Ainsi, si au lieu d’analyser les fibres individuellement en éclairant et en collectant la lumière Raman avec un objectif de fort grossissement, on utilise un objectif de faible grossissement, des centaines de fibres seront analysées simultanément.

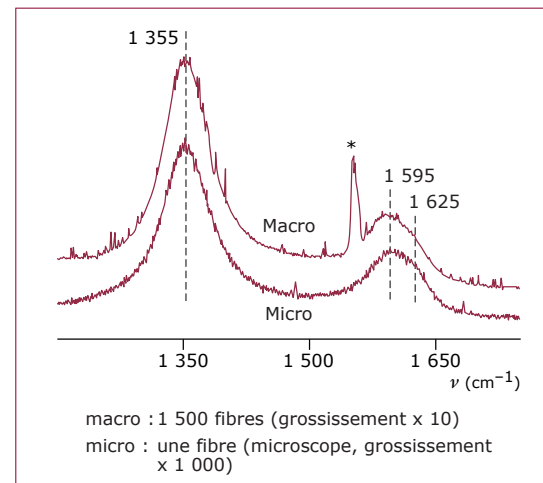


Figure 13 – Comparaison entre l’analyse directe d’une fibre ou d’un ensemble de 1 500 fibres

La figure 13 montre deux spectres du carbone enregistrés à 514,5 nm sur section polie du composite #1, l’un en configuration « macro » (analyse

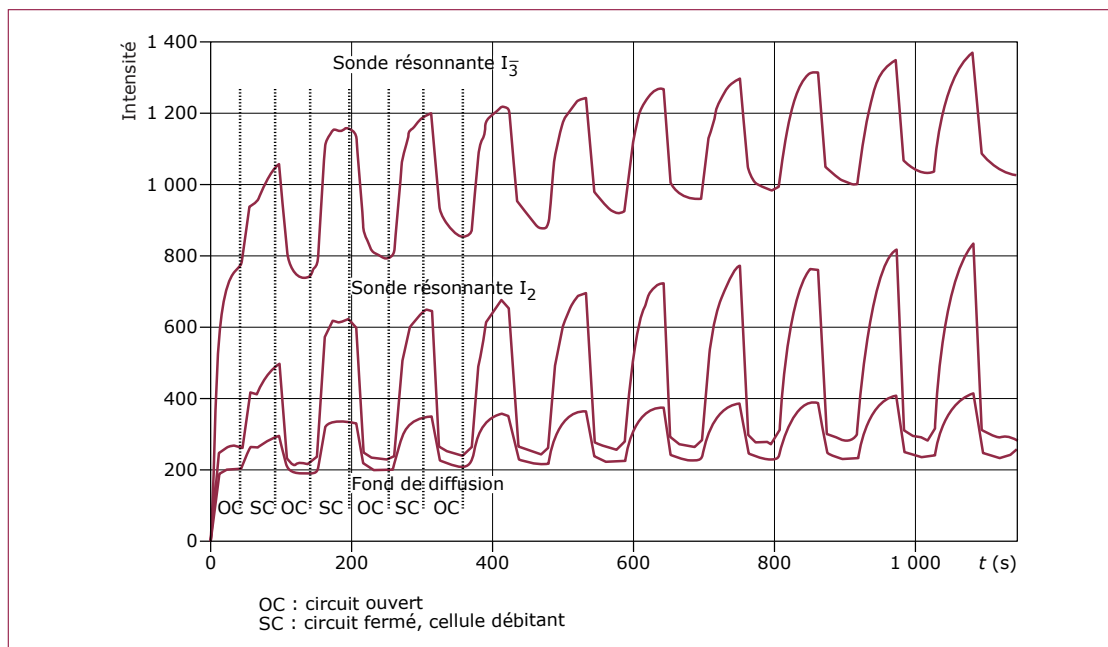


Figure 14 – Mesure en continu de l'intensité du pic Raman des espèces I_3 et I_2 lors de cycles successifs de mise en utilisation du courant fourni par la cellule photovoltaïque de Grätzel

simultanée d'environ 1 500 fibres), l'autre en configuration « micro » (observation d'une fibre unique, sous microscope). Les données extraites de la configuration « macro » sont alors parfaitement représentatives des populations de fibres.

3.4 Études sous sollicitation statique, dynamique, temporelle ou thermique

L'augmentation des vitesses d'acquisition (60 s à 60 min, autrefois typiquement pour un point de mesure selon les phases analysées) d'un facteur 10 à 20 avec les nouveaux spectrographes à filtres *notch* rend possibles les études en fonction de la température ou sous sollicitation statique ou dynamique, directement si l'objet à étudier peut être amené sous l'optique (on peut utiliser des microscopes classiques, verticaux ou horizontaux), ou bien il faut recourir à des liaisons par fibre optique. La précision en nombre d'onde et la stabilité des lasers de ces systèmes étant encore inférieures à celles des spectromètres à réseaux, tous les systèmes ne sont pas analysables en dynamique. La figure 14 montre un exemple d'une étude dynamique du fonctionnement d'une cellule solaire comme celle représentée dans la figure 3c.

4. Conclusion

Les principaux handicaps des spectromètres Raman disparaissent. La durée d'acquisition, hier encore d'une dizaine d'heures pour l'analyse d'une surface de quelques dizaines de points de mesure de côté, a été fortement réduite et les progrès des

micro-ordinateurs permettent de développer des outils efficaces d'extraction des paramètres pertinents. La réalisation d'images calculées, construites à partir de chaque point de mesure, n'a plus rien à voir avec les tentatives d'imagerie optique « directe » des années 1980. Les données de calibration deviennent disponibles pour de nombreuses phases, ce qui allège le travail nécessaire pour passer d'une image qualitative à une mesure quantitative. On peut penser que de plus en plus de systèmes pourront être étudiés *in situ*, soit en mode statique, soit selon des séquences dynamiques. Les exemples utilisés ne sont pas exclusifs.

De nombreux exemples en microélectronique sont cités dans le numéro spécial du *Journal of Raman Spectroscopy*, 30 (10), 1999, intitulé « Special Issue on Raman Micro-Spectrometry of Materials ».

Bibliographie

Articles et ouvrages de référence

BEYERLEIN (L.J.), AMER (M.S.), SCHADLER (L.S.) et PHOENIX (S.L.). – *New Methodology for Determining in-situ Fibre, Matrix and Interfaces Stresses in Damaged Multifiber Composites*. Science and Engineering Composites Materials, 7 (1-2), 151-204, 1998.

COLOMBAN (Ph.) et CORSET (J.). – *Special Issue on Raman micro-Spectrometry of Materials*. J. Raman Spectroscopy, 30 (10), 1999.

COLOMBAN (Ph.). – *La Micro-spectrométrie Raman, outil d'analyse des composites et multimatériaux – État de l'art et perspectives*. Compte-Rendus des Douzièmes Journées Nationales des Composites (JNC-12), Cachan, 15-17 nov., vol. 1, 501-510, AMAC, Paris.

- DE WOLF (I.). – *Stress Measurements in Si Microelectronics Devices using Raman Spectroscopy*. J. Raman Spectroscopy, 30 (10), 877-883, 1999.
- GOUADEC (G.), COLOMBAN (Ph.) et BANSAL (N.P.). – *Raman study of Hi-Nicalon-Fiber-Reinforced Celsian Composites. I : Distribution and Nanostructure of Different Phases. II : Residual Stress in Fibers*. J. Am. Ceram. Soc., 84 (5), 1129-35, 1136-42, 2001.
- LAVRENCIC-STANGAR (U.), OREL (B.), COLOMBAN (Ph.), STATHATOS (E.) et LIANOS (P.). – *In-situ Resonance Raman Microspectroscopy of a Solid-State Dye-Sensitized Photo-electrochemical Cell*. J. New Materials for Electrochemical Systems, sous presse, 2002.
- TURRELL (G.) et CORSET (J.). – *Raman Microscopy – Developments and Applications*. Academic Press, Londres, 1996.
- COLOMBAN (Ph.). – *Matériaux composites du troisième millénaire. Analyse spectrométrique Raman de fibres céramiques*. CNRS Info, n° 392, avr. 2001.
<http://www.cnrs.fr/Cnrspresse/n392/html/n392a08.htm>
- GOUADEC (G.), COLOMBAN (Ph.) et BANSAL (N.P.). – *Raman Study of Uncoated and p-BN/SiC-Coated Hi-Nicalon Fiber Reinforced Celsian Matrix Composites. Part 1 : Distribution and Nanostructure of Different Phases*. NASA/TM-2000-210349, août 2000.
<ftp://ftp-letrs.lerc.nasa.gov/users/GLTRS/reports/2000/TM-2000-210349.pdf>
- GOUADEC (G.), COLOMBAN (Ph.) et BANSAL (N.P.). – *Raman Study of Uncoated and p-BN/SiC-Coated Hi-Nicalon Fiber Reinforced Celsian Matrix Composites. Part 2 : Residual Stress in the Fibers*. NASA/TM-2000-210456, sept. 2000.
<ftp://ftp-letrs.lerc.nasa.gov/users/GLTRS/reports/2000/TM-2000-210456.pdf>

Dans les Techniques de l'Ingénieur

- BARBILLAT (J.), BOUGEARD (D.), BUNTINX (G.), DELHAYE (M.), DHAMELINCOURT (P.) et FILLAUX (F.). – *Spectrométrie Raman*. [P 2 865], traité Analyse et Caractérisation, 1999.

Liste des mots clés

Cellule
Céramique
Cérine § 1
Composant
Composite
Émail § 1
Fibre
Fibre § 3
Grätzel
Imagerie
Matériau
Microspectrométrie
Nafion § 1

Nitrure § 2
Pérovskite § 1
Porcelaine § 1
PTFE § 1
Quartz § 1
Raman
SiC § 1
Spectrométrie
Titanate § 1
Zircone § 1
CVD
chemical vapor deposition
HIP
pressage hydrostatique à haute température
PVD
physical vapor deposition

Situation de la fiche

N° de traité : 750
N° de rubrique : 50
N° de sous-rubrique : 01
N° de volume : < >
N° de la fiche doc :