

## Application du couplage MEB / spectroscopie Raman à quelques matériaux industriels et naturels

Anguy Y<sup>(1)</sup>, Gaborieau C<sup>(1)</sup>, Verdet C<sup>(1)</sup>, Battaglia J-L<sup>(1)</sup>, Kusiak A<sup>(1)</sup>, Siriex C<sup>(1)</sup>, Riss J<sup>(1)</sup>, Souley Issiakou M<sup>(1)</sup>, Fabre R<sup>(1)</sup>, Saiyouri N<sup>(1)</sup>, Longo M<sup>(2)</sup>, Sommier A<sup>(1)</sup> et Pradère C<sup>(1)</sup>

- (1) Institut de Mécanique et d'Ingénierie de Bordeaux – I2M, UMR CNRS 5295, Esplanade de Arts et Métiers, 33405 Talence cedex..
- (2) Laboratorio MDM, IMM-CNR, Unità di Agrate Brianza, Via C. Olivetti 2, 20864 Agrate Brianza, (MB), Italie.

Notre communication porte sur l'utilisation conjointe de la spectroscopie optique et de sondes électroniques. On s'intéresse en particulier au couplage spectroscopie Raman / MEB / EDS / WDS. L'exposé 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 quelques applications traitées au sein de notre institut de mécaniciens et de thermiciens.

La première application relève de la microélectronique et a été l'objet du Programme Européen SYNAPSE (*SYnthesis and functionality of chalcogenide NAnostructures for PhaSE change memories*) portant sur le développement de nouvelles générations de nano mémoires à changement de phase. Les mémoires incriminées sont des alliages chalcogènes  $\text{In}_3\text{Sb}_6\text{Te}_7$  déposés par MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) sous forme de nanofilms sur un substrat Si /  $\text{SiO}_2$ . Dans cette application, les caractéristiques de l'alliage mises à profit sont (1) un fort changement de résistivité électrique entre le matériau déposé (sous forme polycristalline et/ou amorphe) et sa forme cristalline à l'issue d'une chauffe au-delà de sa température de cristallisation et (2) une conductivité thermique qui reste faible. Ces deux propriétés physiques fonction de la température ont été mesurées entre 20°C et 550°C par radiométrie photo thermique modulée (conductivité thermique) et par la méthode de Van der Pauw (résistivité électrique). Les variations observées sur cet intervalle de température sont expliquées par des transformations cristallines mises en évidence *in situ* sous un spectromètre Raman muni d'une platine chauffante et couplé à un microscope optique. Les données Raman collectées suggèrent que le matériau déposé (de forte résistivité électrique) est un mixte de  $\text{In}_1\text{Sb}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$  polycristallin et de Te amorphe. A partir de 300°C, la fraction amorphe cristallise progressivement et au-delà de 460°C, l'alliage est dominé par sa forme cristalline  $\text{In}_3\text{Sb}_1\text{Te}_2$  peu résistive (mêlée à d'autres composantes : InTe et/ou InSb). La phase cristalline formée à haute température étant métastable, la caractérisation du matériau recuit (de retour à température ambiante) est une étape clé. On montre que sa résistivité reste faible permettant la lecture de chaque nano cellule via la mesure de sa résistivité à l'aide d'un pulse électrique : forte (resp. faible) résistivité : bit à 0 (resp. 1). Du point de vue cristallin, on retrouve une phase proche du binaire poly cristallin  $\text{In}_1\text{Sb}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$  du matériau dans sa forme *as deposited* combinée à d'autres composantes dont la nature et la formation sont étudiées par diffusion Raman dans le MEB et par WDS ainsi qu'à l'aide d'un essai de chauffe *in situ* dans le MEB.

La seconde application porte sur une étude multi-échelle de la colline de Lascaux où le calcaire a été altéré jusqu'à la formation de karst (grotte de Lascaux) difficile à caractériser. Des mesures géophysiques à l'échelle du terrain (tomographie de résistivité électrique) ont révélé différents niveaux et « structures », en particulier un horizon superficiel peu résistif et un horizon plus profond plus résistif pouvant être la signature d'un gradient d'altération. La nature de ces horizons n'est toutefois pas connue (site sensible sur lequel il est difficile de faire des forages). L'objectif est d'établir des critères pour différencier et caractériser les différents niveaux d'altération, du calcaire jusqu'à des résidus de type sable. Pour ce faire, on s'appuie sur l'analyse microscopique d'échantillons issus d'une trentaine de forages faits dans les années 60 et de sondages à la tarière. La bonne profondeur de champ du MEB combinée à la spectroscopie Raman dans le MEB et à la microanalyse X par sondes électroniques facilitent l'identification des minéraux issus de phénomènes d'altérations complexes.

Dans une troisième application, on s'intéresse aux latérites qui sont des sols intertropicaux riches en argiles et en oxydes de fer et d'aluminium issus du lessivage d'une roche mère, par exemple un granite. L'étude porte sur leur utilisation dans la partie inférieure des corps de chaussées au Niger. L'utilisation de ces sols en construction routière nécessite de connaître leurs caractéristiques géotechniques et mécaniques mesurées par des essais de laboratoire. Les caractéristiques de consolidation et de poinçonnement (indice portant Californien) sont expliquées par des reconstitutions de phases tirées de cartographies X en spectrométrie EDS. On montre en particulier que les oxydes de fer jouent le rôle de liant pour les autres particules (silice et argiles), augmentant la valeur de la portance du matériau. L'intérêt de la diffusion Raman (non affectée par l'ambiance environnante) est qu'elle permet de différencier les différents oxydes (hématite vs. goéthite), cette différenciation étant plus hasardeuse à l'EDS lié entre autres à l'augmentation de la teneur apparente en oxygène en modes pression contrôlée et ESEM (molécules de vapeur d'eau). La possibilité de différencier les oxydes renseigne en outre sur les conditions climatiques en vigueur lors de la formation des latérites.

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