



HAL
open science

Application de la spectroscopie Raman à l'électrochimie. Vers l'analyse de faibles recouvrements?

Michel Froelicher, Anne Hugot-Le Goff

► To cite this version:

Michel Froelicher, Anne Hugot-Le Goff. Application de la spectroscopie Raman à l'électrochimie. Vers l'analyse de faibles recouvrements?. *Le Vide, Les Couches Minces*, 1983, 216, pp.159-160. hal-04687578

HAL Id: hal-04687578

<https://hal.sorbonne-universite.fr/hal-04687578v1>

Submitted on 27 Sep 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

APPLICATION DE LA SPECTROSCOPIE RAMAN A L'ELECTROCHIMIE. VERS L'ANALYSE DE FAIBLES RECOUVREMENTS ?

M. Froelicher, A. Hugot-Le Goff

Laboratoire "Physique des Liquides et Electrochimie", Groupe de Recherche n°4 du CNRS, associé à l'Université Pierre et Marie Curie, 4 place Jussieu, 75230 PARIS CEDEX 05, France.

Abstract

The potentiality of the Raman Spectroscopy to investigate thin films, grown in electrochemical systems, is examined here. One shows that it is possible to study films having a thickness of about 100 Å with a conventional equipment, and to clearly lower this limit with a multichannel apparatus, and without calling upon a surface enhanced effect or even a resonant Raman effect. Two examples are given ; thermal films of iron oxide and microcrystalline anodic films on titanium.

L'étude de l'exaltation de signaux Raman de molécules adsorbées sur une surface métallique a été l'objet de très nombreux travaux depuis environ 5 ans. L'intérêt présenté par ce phénomène, encore mal compris à bien des égards, ne doit pas faire passer au second plan que l'évolution technologique des spectromètres permet maintenant d'envisager une analyse classique des espèces formées à la surface d'une électrode. L'identification des films fins formés au cours de traitements électrochimiques, par exemple des oxydes apparaissant au cours de la passivité du fer ou des aciers, n'est pas actuellement résolue de façon satisfaisante. Il est essentiel de pouvoir étudier ces films in situ, en cours de réaction, ce qui impose le choix d'une méthode optique. L'ellipsométrie, qui est la méthode sensible par excellence, ne donne, dans le cas d'un composé solide, qu'une identification indirecte par le biais des indices optiques, alors que la spectroscopie Raman permet une identification chimique directe, ainsi éventuellement qu'un certain nombre d'informations d'ordre structural.

Films d'oxyde anodique de titane

Nous avons utilisé un spectromètre DILOR RT 30, muni d'un microscope, pour étudier des films d'oxyde d'épaisseur comprise entre 125 et 1750 Å. On constate que l'intensité du spectre varie approximativement linéairement avec l'épaisseur du film, et que sa structure très large traduit l'état microcristallin du film anodique.

Films d'oxyde formés thermiquement sur le fer

Les échantillons de fer ont été oxydés par chauffage sous atmosphère ambiante, les épaisseurs des films ainsi formés étant estimées par mesure de réflectance : plusieurs microns ($t = 400^\circ\text{C}$), 600 Å ($t = 300^\circ\text{C}$) et entre 100 et 200 Å ($t = 200^\circ\text{C}$). Les spectres obtenus avec le DILOR RT 30 sont comparés avec ceux de monocristaux de Fe_2O_3 (Figure 1) et Fe_3O_4 (Figure 2). On constate sur la Figure 3 que l'échantillon oxydé à la température la plus élevée reproduit essentiellement les caractéristiques de Fe_2O_3 . A 300°C apparaissent des pics de Fe_3O_4 , ce qui traduit une oxydation moins complète du fer ; ce phénomène s'amplifie à 200°C . Ce spectre a été précisé en utilisant un appareil Micromars DILOR, avec détection multicanaux. Le spectre donné Figure 4 a été obtenu en 10 balayages de 10 sec, avec une barrette de 512 diodes. Ici, le gain en sensibilité par rapport au RT 30 a été de 5 environ, mais on constate que l'on est encore loin de la limite de détection. Par ailleurs,

l'intensité des spectres dépend très peu de la longueur d'onde excitatrice, on n'a donc pas à mettre en cause un accroissement de sensibilité dû à un effet Raman résonant. On peut donc raisonnablement donner comme limite de détection : 100 Å, avec un appareillage classique, et probablement une vingtaine d'Å avec un appareillage à détection multicanaux, ce qui permet d'envisager avec optimisme l'extension de cette étude vers les systèmes électrochimiques proprement dits.

Nous remercions vivement le Professeur R. Dupeyrat et Melle M. Masson (DRP, Université Pierre et Marie Curie) qui ont enregistré les spectres Raman.

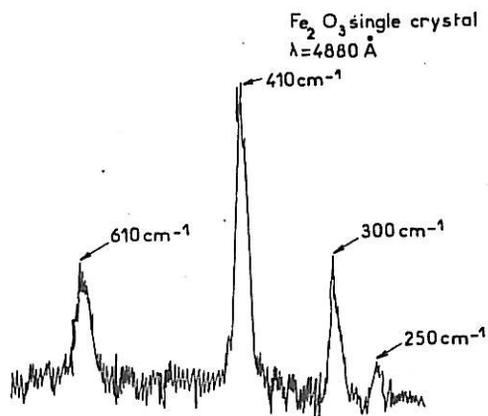


Figure 1

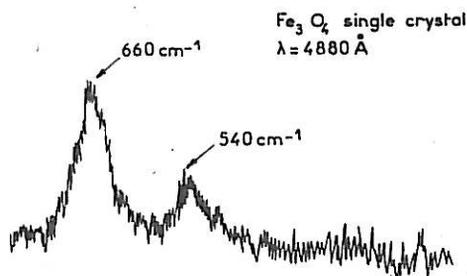


Figure 2

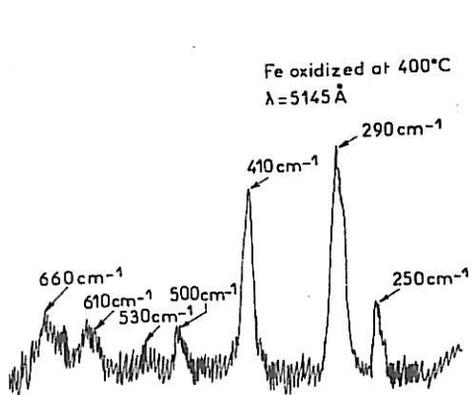


Figure 3

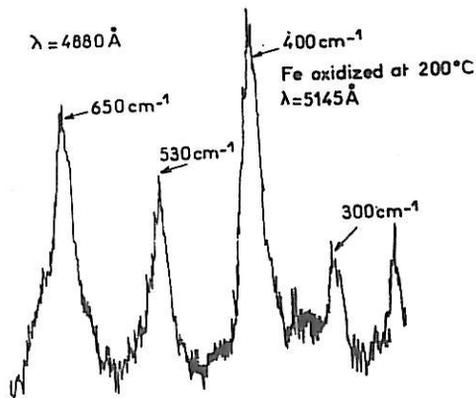


Figure 4