



HAL
open science

Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes

Olga A. Maslova

► **To cite this version:**

Olga A. Maslova. Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes. Autre. Université d'Orléans, 2014. Français. NNT : 2014ORLE2036 . tel-01128067

HAL Id: tel-01128067

<https://theses.hal.science/tel-01128067>

Submitted on 9 Mar 2015

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.

ÉCOLE DOCTORALE
[ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS]

CEMHTI, UPR3079 CNRS

THÈSE présentée par :
Olga A. MASLOVA

soutenue le : **20 octobre 2014**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Physique des Matériaux

Spectroscopie et imagerie Raman de matériaux inhomogènes

THÈSE dirigée par :

Patrick SIMON

Directeur de Recherche, directeur de thèse

Mohamed-Ramzi AMMAR

Maître de Conférences, co-encadrant

Guillaume GUIMBRETIERE

Chargé de Recherche, co-encadrant

RAPPORTEURS :

Michel MERMOUX

Directeur de Recherche, CNRS Grenoble

Gérard PANCZER

Professeur, ILM – Université de Lyon

JURY

Isabelle MONOT-LAFFEZ

Professeur, GREMAN, Univ. Tours, *Présidente*

Lionel DESGRANGES

Ingénieur-Chercheur, CEA Cadarache

Guillaume GUIMBRETIERE

Chargé de Recherche, CEMHTI-CNRS

Michel MERMOUX

Directeur de Recherche, LEPMI Grenoble

Gérard PANCZER

Professeur, ILM – Université de Lyon

Marcos A. PIMENTA

Professeur, Univ. Federal de Minas Gerais, Brésil

Patrick SIMON

Directeur de Recherche, CEMHTI-CNRS

Yuri I. YUZYUK

Professeur, Southern Federal University, Russie

A mes chers parents, à mes sœur et grand-mère...

A mes maîtres...

Remerciements

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux: Haute Température et Irradiation (CEMHTI, CNRS, UPR 3079), grâce à une bourse accordée par l'Université d'Orléans, à qui j'exprime ma reconnaissance. Je remercie Monsieur Dominique Massiot et Madame Catherine Bessada, directeurs successifs du CEMHTI, pour leur accueil. Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur Patrick Simon, Directeur de Recherche CNRS au CEMHTI, pour m'avoir accueillie au sein du CEMHTI. Je le remercie également pour les critiques constructives, ainsi que pour les réflexions qu'il a suscitées lors de discussions, sa patience et son soutien durant mon apprentissage du français.

Cette étude a été menée sous la codirection de Messieurs Guillaume Guimbretière, Chargé de Recherche CNRS au CEMHTI, et Mohamed-Ramzi Ammar, Maître de Conférences à l'Université d'Orléans et chercheur au CEMHTI. Je tiens à leur exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir accordé leur confiance, leur disponibilité et leurs encouragements, pour m'avoir fait profiter de leur culture scientifique et pour m'avoir fait bénéficier de leurs connaissances, ainsi que de m'avoir supporté en apprentissage de la langue française.

Je tiens à remercier chaleureusement Madame Isabelle Monot-Laffez, Professeur à l'Université de Tours et chercheur au GREMAN, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury. Je tiens à lui témoigner ma reconnaissance pour les discussions enrichissantes sur les résultats de mes travaux.

J'exprime ma profonde gratitude à Messieurs Michel Mermoux, Directeur de Recherche CNRS au LEPMI, Grenoble, et Gérard Panczer, Professeur à l'Université de Lyon, pour m'avoir fait l'honneur d'accepter l'examen de ce manuscrit, ainsi que pour m'avoir donné des conseils pratiques par rapport à certains aspects du manuscrit.

Que Monsieur Marcos A. Pimenta, Professeur de Universidade Federal de Minas Gerais (Brésil) trouve ici l'expression de ma respectueuse gratitude pour avoir manifesté de l'intérêt pour ce travail en me faisant l'honneur de le juger, ainsi que pour la très belle et constructive discussion durant les journées CarboRaman qui ont été passées à Nouan le Fuzelier juste avant ma soutenance.

Je remercie Monsieur Lionel Desgranges, Ingénieur-Chercheur au CEA Cadarache, pour sa collaboration fructueuse et pour avoir accepté de nous fournir les échantillons des céramiques UO_2 sans lesquels l'accomplissement de ce travail n'aurait pu être possible. Je tiens également à lui exprimer mes remerciements pour avoir participé au jury.

J'adresse un remerciement très cordial à Monsieur Yuri I. Yuzyuk, Professeur à l'Université Fédérale du Sud (Russie), qui m'a proposé de participer à cette aventure très agréable et tellement

importante dans ma vie, ainsi que de son soutien et son aide depuis 8 ans. Je le remercie également d'être venu pour participer au jury.

Je suis reconnaissante à Monsieur Jean-Noël Rouzaud, Directeur de Recherches CNRS à l'Ecole Normale Supérieure, Paris, pour sa collaboration productive dans les travaux sur les nanographites, ainsi que les discussions approfondies des résultats.

Je suis très reconnaissante à Aurélien Canizarès, Ingénieur de Recherche au CEMHTI, et Nicole Raimboux, Assistant Ingénieur au CEMHTI, pour leurs aide et conseils durant les mesures Raman, ainsi que la manipulation avec les échantillons radioactifs.

Je suis reconnaissante à Madame Xavière Iltis, Ingénieur-chercheur au CEA Cadarache, pour les mesures EBSD sur les céramiques UO_2 et sa participation active à l'interprétation des résultats obtenus.

Je remercie Cécile Genevois, Ingénieur de Recherche au CEMHTI, de son aide à l'interprétation des résultats EBSD .

Je remercie également Emmanuel de Bilbao, Maître de Conférences au CEMHTI, pour les discussions enrichissantes sur les calculs numériques qui nous ont permis d'obtenir des résultats de qualité.

Je ne pourrais oublier tout le personnel du CEMHTI : chercheurs, enseignants-chercheurs, ingénieurs, techniciens ainsi que mes collègues thésards et post-doctorants avec qui j'ai passé tant de temps au laboratoire et en dehors, puissent-ils trouver ici l'expression de toute mon amitié.

Enfin, j'attribue ici une mention à mes copains et copines compatriotes et à ma famille. Mes chéries, j'ai bien senti votre soutien, votre aide, votre compréhension, ainsi que votre patience et encouragements durant ces trois ans. Merci d'être toujours à mes côtés. Cette thèse est aussi un peu la vôtre et je vous la dédie.

SOMMAIRE

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION | 13 |
| Chapitre 1 : Dispositifs et protocoles expérimentaux..... | 17 |
| I – La spectroscopie de diffusion Raman..... | 18 |
| I.1. Introduction..... | 18 |
| I.2. Principe de la méthode | 19 |
| I.3. Appareillage..... | 20 |
| I.3.a.- Source laser | 21 |
| I.3.b.- Microscope..... | 22 |
| I.3.c.- Filtre de réjection | 22 |
| I.3.d- Monochromateur..... | 22 |
| I.3.e.- Détecteur..... | 22 |
| I.4. Résolution, profondeur et pénétration..... | 23 |
| I.4.a. Résolution latérale..... | 23 |
| I.4.b. Résolution spatiale | 26 |
| I.4.c. Résolution spectrale | 27 |
| I.5. Structure d'un spectre Raman..... | 27 |
| I.5.a. Intensité Raman..... | 27 |
| I.5.b. Modes Raman..... | 31 |
| I.5.c. Spectre Raman comme source informative du matériau considéré..... | 32 |
| I.6. Critères de choix des matériaux pour les études par spectroscopie Raman | 36 |
| I.7. Conclusions..... | 37 |
| II Imagerie Raman..... | 38 |
| II.1. Principe de l'imagerie Raman..... | 38 |
| II.2. Imagerie en différents modes d'acquisition de données | 39 |
| II.2.a. Imagerie en mode point par point | 39 |
| II.2.b. Imagerie en mode ligne..... | 40 |
| III Diffraction des rayons X | 45 |
| III.1. Principe de la technique | 45 |

| | |
|---|----|
| III.2. Informations obtenues..... | 46 |
| III.3. Limites | 46 |
| IV Diffraction d'électrons rétrodiffusés..... | 47 |
| IV.1. Introduction | 47 |
| IV.2. Description de la méthode..... | 47 |
| IV.3. Orientations cristallines | 50 |
| IV.3.a. Les angles et l'espace d'Euler | 50 |
| IV.3.b. Directions cristallographiques..... | 52 |
| IV.3.c. Les indices de Miller | 53 |
| IV.5. Cartes en EBSD | 54 |
| IV.6. Composante de l'orientation sur tous les angles d'Euler (All-Euler Orientation Component) | 55 |
| IV.7. Extraction des indices de directions cristallographiques de la matrice de rotation | 55 |
| Chapitre 2 : Matériaux et leurs caractéristiques Raman..... | 59 |
| I Les matériaux modèles considérés pour l'étude..... | 60 |
| II Carbones sp^2 | 61 |
| II.1. Introduction | 61 |
| II.2. Structure de carbones sp^2 | 62 |
| II.3. Cokes | 63 |
| II.4. Synthèse du graphite industriel : Carbonisation et graphitisation..... | 63 |
| II.4.a. Procédure de carbonisation | 63 |
| II.4.b. Procédure de graphitisation..... | 65 |
| III Spectroscopie de diffusion Raman dans les carbones sp^2 | 67 |
| III.1. Dispersion des phonons du graphite..... | 67 |
| III.2. Bandes intrinsèques et bandes de défauts | 68 |
| III.3. Le processus de double résonance..... | 71 |
| III.4. Estimation du désordre structural des carbones au moyen des rapports d'intensités des bandes D, D' et G | 74 |
| IV Influence d'un endommagement et d'un recuit sur la structure des carbones. | 75 |

| | |
|--|-----|
| IV.1. Introduction | 75 |
| IV.4. Effet de traitement thermique..... | 76 |
| IV.3. Effet du polissage | 78 |
| V Oxydes d'uranium | 79 |
| V.1. Introduction | 79 |
| V.2. Utilisation des oxydes d'uranium dans les réacteurs nucléaires | 80 |
| V.3. Le dioxyde d'uranium : structure et propriétés | 81 |
| V.4. Sur- et sous-stœchiométrie des oxydes d'uranium | 83 |
| VI Signatures Raman d'UO ₂ vierge et endommagé..... | 84 |
| VI.1. Introduction | 84 |
| VI.2. Spectres Raman d'UO ₂ vierge | 85 |
| VI.3. Spectres Raman d'UO ₂ irradié | 86 |
| VI.3.a. Origine des bandes supplémentaires dans les spectres Raman d'UO ₂ irradié | 88 |
| VII CONCLUSIONS | 89 |
| Chapitre 3 : « BIG DATA Raman » : Structure des données et extraction d'information spectrale..... | 91 |
| I Données Raman volumineuses (Big Raman Data) | 92 |
| I.1. Structure de données en imagerie Raman..... | 92 |
| I.2. Gestion d'ensembles de données Raman | 93 |
| I.3. Extraction de paramètres spectroscopiques d'ensembles de spectres Raman..... | 94 |
| II Mise en œuvre des méthodes d'analyse multivariées..... | 96 |
| II.1. Introduction..... | 96 |
| II.2. Décomposition des données. Analyse en Composantes Principales (ACP). | 97 |
| II.2.a. Notions de variables et individus. | 97 |
| II.2.b. Corrélations entre <i>variables</i> et proximités entre <i>individus</i> | 98 |
| II.2.c. Décomposition des données par ACP. Scores et loadings..... | 99 |
| II.2.d. Interprétation des résultats obtenus par ACP en imagerie Raman | 99 |
| II.3. Conclusions..... | 104 |
| III Méthodes de classification..... | 105 |

| | |
|---|-----|
| III.1. Définition | 105 |
| III.2. Distances et similarités..... | 107 |
| III.3. Choix du critère pour classifier les différents groupes des spectres Raman..... | 108 |
| III.4. Représentation graphique de groupes extraits..... | 109 |
| III.4.a. Nuages | 109 |
| III.4.b. Dendrogrammes..... | 112 |
| III.4.c. Images..... | 115 |
| III.5. CONCLUSIONS | 119 |
| | |
| Chapitre 4 : APPLICATION : TRAITEMENTS DE DONNEES RAMAN ET CORRELATION AVEC D'AUTRES METHODES EXPERIMENTALES..... | 121 |
| I Expériences..... | 122 |
| I.1. Préparation des échantillons..... | 122 |
| I.1.a. Carbones sp^2 | 122 |
| I.1.b. Céramique UO_2 | 122 |
| I.2. Mesures Raman..... | 123 |
| I.2.a. Acquisitions de données ponctuelles | 123 |
| I.2.b. Mesures cartographiques..... | 123 |
| I.3. Mesures via DRX..... | 124 |
| I.4. Mesures via EBSD | 124 |
| II Corrélation entre taille des cristallites (DRX) et largeur à mi-hauteur de la bande G (Raman) les matériaux carbonés..... | 127 |
| II.1. Introduction..... | 127 |
| II.2. Dépendance des spectres Raman en énergie excitation | 128 |
| II.3. Effet du polissage sur les paramètres Raman | 129 |
| II.4. Application de la DRX aux nanographites | 132 |
| II.5. Corrélation entre paramètres Raman et taille des cristallites | 133 |
| II.6. Conclusions..... | 135 |
| III Imagerie Raman en Association avec l'Analyse en Composantes Principales appliquées à l'oxyde d'uranium céramique | 136 |
| III.1. Introduction..... | 137 |

| | |
|--|-----|
| III.2. Traitement de données cartographiques..... | 139 |
| III.3. Reconstruction des cartes avec les paramètres Raman..... | 139 |
| III.4. Résultats et discussion | 139 |
| III.4.a. Visualisation de la surface de l'échantillon | 139 |
| III.4.b. Corrélation entre les deux méthodes numériques d'analyse | 144 |
| III.4.c. Détermination de localisation des scores..... | 145 |
| III.5. Conclusions..... | 151 |
| IV Utilisation de l'EBSB pour quantifier les effets d'orientation cristalline dans les céramiques UO ₂ | 152 |
| IV.1. Application de l'EBSB pour caractériser les matériaux polycristallins..... | 152 |
| IV.2. Intérêt de combiner Raman et EBSB..... | 153 |
| IV.3. Calcul théorique d'intensité de raie T _{2g} à base des angles d'Euler | 154 |
| IV.4. Mesures Raman et EBSB | 155 |
| IV.5. Résultats et discussion | 156 |
| IV.5.a. Résultats d'imagerie Raman..... | 156 |
| IV.5.b. Résultats d'EBSB | 160 |
| IV.5.c. Calculs des intensités de bande T _{2g} à partir des angles d'Euler | 167 |
| IV.6. Conclusions | 175 |
| CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES | 177 |
| Références bibliographiques..... | 181 |

INTRODUCTION

Ces dernières années, l'augmentation de la performance des instruments de spectrométrie de diffusion Raman a permis notamment le développement très important des modes d'imagerie. Ces modes aujourd'hui accessibles sur la quasi-totalité des spectromètres commerciaux ont ainsi ouvert de nouveaux champs d'investigation, rendant aisée la caractérisation d'échantillons inhomogènes : on peut ainsi sonder en deux, voire trois, dimensions des objets de taille macroscopique (à l'échelle du mm ou du cm), tout en gardant une résolution spatiale de l'ordre du micromètre, limitée essentiellement par la diffraction. L'imagerie Raman a ainsi pénétré de nouveaux domaines, académiques comme industriels, et est même parfois mise en œuvre sans considérer explicitement les spectres sous-jacents. On peut ainsi obtenir des images visualisant des inhomogénéités de composition chimique, de qualité cristalline ou encore de contraintes mécaniques. Les possibilités offertes aujourd'hui permettent de mettre en évidence des inhomogénéités dans des objets avec de très faibles contrastes, à tel point que parfois la superposition de deux spectres caractéristiques des différentes zones impliquées ne permet pas de les différencier.

Mais ces nouvelles possibilités d'imagerie ont aussi induit de nouvelles questions à prendre en compte. On pensera en tout premier lieu au volume de données générées : une surface de 1mm^2 , cartographiée avec une résolution spatiale de $1\mu\text{m}$, représente un million de points, chacun de ces points étant un spectre lui-même constitué de quelques centaines de points échantillonnant l'axe des nombres d'ondes. Ces volumes importants doivent être stockés, mais surtout traités : les méthodes d'ajustement à l'aide de fonctions modèles (gaussiennes ou lorentziennes généralement), usuelles en spectroscopie montrent vite leurs limites, en temps de calcul mais aussi en capacité à révéler de faibles contrastes. Il apparaît judicieux, au vu du volume de ces données, d'utiliser des méthodes mathématiques plus élaborées, pour en extraire l'information pertinente, que l'on retrouvera sur de nombreux spectres, et éliminer le bruit.

Parmi ces méthodes, les approches d'analyse multivariée telles que la séparation de sources apparaissent prometteuses. Elles permettent, via un calcul a priori, sans paramètres injectés, d'extraire des formes spectrales caractéristiques de l'objet étudié. On peut ensuite passer de la mathématique à la physicochimie en visant à attribuer les composantes de ces formes spectrales à des spectres et donc des objets réels (molécules, espèces cristallines,

etc....). Ces méthodes, telles que l'analyse en composantes principales, sont déjà très utilisées en chimométrie, mais dans une logique d'analyse d'un grand nombre d'échantillons, de compositions relativement proches. Il s'agit donc ici de les utiliser pour le traitement d'un ensemble de spectres constituant une carte Raman. Les constructeurs Raman ont déjà implantées dans leurs logiciels d'exploitation de spectromètres.

L'objet de cette thèse est de mettre en œuvre ces méthodes à des problématiques particulières, avec des matériaux déjà bien connus, qui peuvent être utilisés comme modèles pour tester les limites, et développer ces approches et tenter d'exploiter au maximum les données d'imagerie Raman obtenues expérimentalement.

Le CEMHTI est reconnu pour ses activités dans le domaine des conditions extrêmes de température et d'irradiation. Des outils originaux ont été développés ces dernières années pour caractériser des matériaux par spectrométrie de diffusion Raman, *in situ* pendant leur irradiation par un faisceau d'ions. Ces instruments permettent d'accéder aux cinétiques d'endommagement par irradiation, cependant leur résolution spatiale ne peut encore égaler celle des spectromètres de laboratoire équipés d'un microscope, les caractérisations *ex situ*, '*post mortem*' gardent donc tout leur intérêt. En particulier, l'imagerie Raman permet de sonder l'homogénéité de l'endommagement créé par un faisceau d'ions, en sondant la surface d'entrée des ions, ou encore de sonder les différents stades de l'endommagement en profondeur, sur une tranche coupée ou clivée perpendiculairement à la surface, ou encore par microscopie confocale.

Les matériaux pour le nucléaire tiennent une grande place dans ces études sous irradiation. Nous nous sommes intéressés à deux grandes familles, l'oxyde d'uranium, combustible des actuelles centrales nucléaires, et une série de carbones, un graphite de composition particulière étant le modérateur des anciennes centrales UNGG en cours de démantèlement, et dont le retraitement fait l'objet de nombreuses études. Pour l'oxyde d'uranium, nous avons considéré des céramiques (à base d'uranium appauvri). Le but initial était de sonder par imagerie Raman l'homogénéité de l'endommagement sur la surface de la céramique, entre grains et au niveau des joints de grain. Comme on le verra, les questions posées par la caractérisation de la céramique vierge de référence ont été plus profondes que prévu, et seule cette étape de la céramique de référence a été abordée dans la thèse. L'inhomogénéité considérée ici est donc celle d'une céramique : cœurs et joints de grains, avec des tailles de grains (dizaine de μm) bien adaptées aux caractéristiques du Raman.

Les carbones présentent une inhomogénéité intrinsèque, mais à une échelle de taille inférieure aux limites de la spectrométrie Raman. Chaque point d'une image Raman ne sera alors qu'une vue moyenne sur un grand nombre de configurations locales. Une autre source d'inhomogénéité apparaît si ces matériaux subissent un polissage, qui donne parfois des résultats de mesures pouvant paraître incohérents. Une approche permettant de résoudre ceci, et de déterminer la taille des domaines cohérents (analogues aux grains constitutifs des céramiques), sera présentée sur une série de carbones nanostructurés traités à différentes températures.

Cette thèse n'est donc pas centrée sur une problématique matériaux, mais sur la méthodologie de traitement de données Raman sur des matériaux inhomogènes, avec deux approches, dédiées respectivement à des matériaux structurés à des échelles supérieures ou inférieures à la résolution spatiale du Raman.

Le mémoire est constitué de quatre chapitres. Le premier présente les approches expérimentales utilisées dans ce travail : spectroscopie et imagerie Raman bien sûr, mais aussi diffraction de rayons X, et diffraction d'électrons rétrodiffusés, ces deux méthodes nous permettront de mieux cerner la structure et la texture des matériaux considérés, et ainsi d'exploiter au maximum nos données Raman.

Le chapitre suivant est consacré aux matériaux considérés dans cette étude, à savoir carbones sp^2 et oxydes d'uranium : structure, propriétés, caractéristiques Raman principales.

Le troisième chapitre est consacré aux méthodes statistiques et multivariées appliquées afin de traiter, classifier et analyser les données Raman de gros volume (analyse en composantes principales, méthodes de classification de données via différentes représentations graphiques). Chaque méthode sera illustrée avec des exemples. Ce chapitre est de type bibliographique mais présente aussi un certain nombre d'approches originales.

Le quatrième chapitre rassemble les résultats expérimentaux (mesures et traitement des données). Il est constitué de trois parties. La première porte sur les nanocarbones, avec l'association de la diffraction des rayons X et de la spectrométrie Raman, afin de déterminer un paramètre spectroscopique permettant l'évaluation de la taille des "cristallites" dans ces nanographites sp^2 . Les dimensions sont nanométriques, rendant inopérante l'imagerie Raman. L'enjeu est ici d'établir un paramètre qui soit valable non seulement pour des carbones non polis, mais aussi pour ceux ayant subi un processus de polissage, connu pour altérer notablement le spectre Raman. Le changement en conditions de résonance provoqué par le polissage induit l'augmentation de la bande de défauts (bande *D*) de manière non prédictible

par rapport à la bande intrinsèque du graphite (bande G). Le rapport d'intensités I_D/I_G utilisé depuis plus de 40 ans est ici inopérant, et une alternative sera proposée

La deuxième partie traite de l'analyse détaillée d'une céramique UO_2 par imagerie Raman, afin de sonder d'éventuels contrastes entre grains, ainsi que entre cœurs et joints de grains. L'ensemble des spectres constitutifs des images a été traité par reconstruction à l'aide de lorentziennes, et par analyse en composantes principales. Une approche réciproque de reconstruction des composantes principales à l'aide de lorentziennes permet une compréhension plus fine des données. Les images ainsi obtenues révèlent des détails très fins, peu visibles sur les spectres bruts. L'un des points importants est la mise en évidence d'un fort contraste entre grains. Une partie de celui-ci peut être due à l'orientation des grains de la céramique, c'est pourquoi la troisième partie est une étude par EBSD de la texture et de l'orientation des grains. Les orientations ainsi déterminées permettent de recalculer les cartes Raman, et la comparaison avec les images précédemment obtenues permet de révéler la part de l'orientation et d'autres facteurs (stœchiométrie ou contraintes) dans les contrastes évoqués précédemment.

Les conclusions et perspectives de ce travail seront ensuite présentées, en visant notamment à dresser les directions pouvant améliorer encore les méthodologies présentées ici, et leurs applications et extrapolations à d'autres thématiques matériaux, dans lesquels les mécanismes d'endommagement par irradiation tiennent une grande place.

Chapitre 1 : Dispositifs et protocoles expérimentaux

Ce chapitre présente les méthodes expérimentales utilisées durant la thèse. La présentation commence par les principales méthodes mises en œuvre : la spectroscopie et l'imagerie Raman. Les principes, ainsi que les appareillages et modes d'acquisition de données, sont illustrés en détails. D'autres méthodes telles que la diffraction de rayons X et la diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD) sont également présentées comme des méthodes complémentaires à la spectroscopie et l'imagerie Raman.

I – La spectroscopie de diffusion Raman

Mots clés : spectroscopie Raman, résolution spatiale, résolution spectrale, modes Raman, tenseur Raman, raie Raman, intensité, fréquence, largeur à mi-hauteur, profil gaussien, profil laurentien, fonction de Voigt

I.1. Introduction

La spectroscopie Raman ¹⁻⁴ est une méthode 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. Cette méthode exploite le phénomène physique selon lequel un milieu modifie légèrement la fréquence de la lumière y circulant. Ce décalage en fréquence correspond à un échange d'énergie entre le rayon lumineux et le milieu, et donne des informations sur le substrat lui-même. Prévu en 1922-1923 par Brillouin et Smekal ^{5, 6}, le décalage en fréquence de la lumière diffusée fut observé en 1928 pour les liquides en Inde par Raman et Krishnan ⁷ et quelques mois plus tard en France dans des solides par Rocard ⁸ et Cabannes ⁹ ainsi qu'en Russie par Mandelstam et Landsberg ^{10, 11}. En fait, cette technique ne commença à se développer largement 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 multicanale, permit, 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 instrument de contrôle de process ou de fabrication se développe.

I.2. Principe de la méthode

Le principe de la spectroscopie Raman est relativement simple. Un faisceau de lumière monochromatique produit par un laser continu de fréquence ν_0 , est focalisé sur l'échantillon à analyser. L'énergie E_0 de la radiation incidente est définie par la relation suivante :

$$E_0 = h\nu_0 = h \frac{c}{\lambda_0} \quad (1.1)$$

avec h : constante de Planck (6.63×10^{-34} J·s), ν_0 : fréquence de la radiation incidente, c : vitesse de la lumière dans le vide (3×10^8 m/s) et λ_0 : longueur d'onde de la radiation incidente.

Les photons incidents sont en grande partie transmis, réfléchis ou absorbés et une fraction bien plus faible est diffusée de sorte que :

- une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence ν_0 que la radiation incidente, et dans ce cas on parle de diffusion élastique ou diffusion Rayleigh,
- une partie infime des photons incidents est diffusée avec changement de fréquence. Celle dernière est déterminée comme la diffusion inélastique ou diffusion Raman et représente environ 1 photon Raman pour 10^8 photons incidents (en ordre de grandeur).

La figure 1.1 ci-dessus illustre les mécanismes de diffusion Rayleigh et Raman. Si la fréquence $\nu_0 - \nu$ du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident (ν_0), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon) et on parle de raie Stokes. Si au contraire le photon incident est diffusé à une fréquence $\nu_0 + \nu$, il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon), ce qui correspond à la raie anti-Stokes.

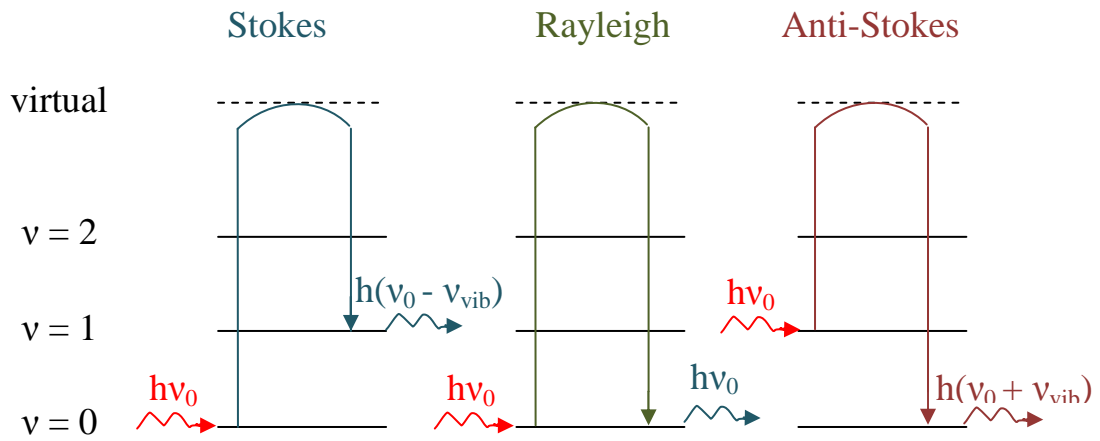


Figure 1.1. Raman and Rayleigh diffusion mechanisms in case of $\nu_0 \gg \nu_{\text{vib}}$.

I.3. Appareillage

Ici, l'appareillage présenté pour les mesures Raman est le système *InVia Reflex Renishaw* (Fig. 1.2) qui fut utilisé dans le cadre de ce travail. Les éléments de base formant ce système sont représentés sur la figure 1.3 et expliqués par la suite.



Figure 1.2. *InVia Reflex Renishaw* Raman system.

I.3.a.- Source laser

Le laser fournit une radiation monochromatique de fréquence stable et connue. Il existe des sources laser dans l'ultraviolet (UV), le visible et le proche infrarouge (NIR) selon la nature de l'échantillon à analyser et le but de l'analyse. Notre système Raman est équipé des lasers fournissant les radiations suivantes :

- Domaine du visible :

457 nm (Ar+, bleu-violet)

488nm (Ar+, bleu)

514nm (Ar+, vert)

633nm (HeNe, rouge)

- Domaine du proche IR :

785nm (diode laser)

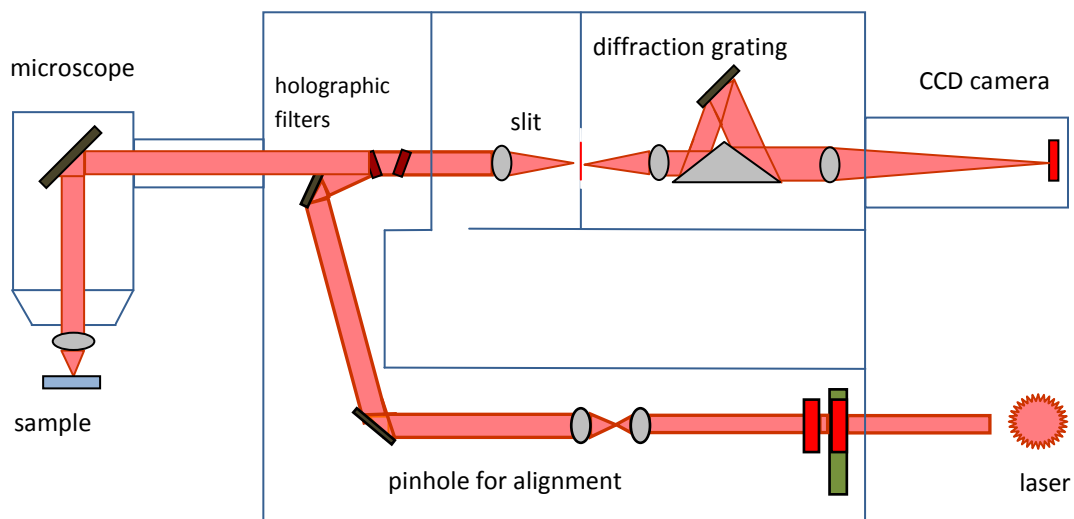


Figure 1.3. Schematic representation of Raman spectrometer (Renishaw).

Le faisceau passe ensuite par une lame $\frac{1}{2}$ onde placée à l'entrée du microscope, fixant la polarisation incidente.

I.3.b.- Microscope

Le microscope focalise le spot laser incident sur la surface de l'échantillon, via l'objectif approprié, puis dirige les photons diffusés vers le spectromètre. Un analyseur permet de fixer la polarisation de l'onde diffusée.

I.3.c.- Filtre de réjection

Le processus Raman étant peu intense, un filtre holographique de type "notch" ou "edge" est utilisé pour séparer le signal Raman du signal Rayleigh beaucoup plus intense.

I.3.d.- Monochromateur

Les photons diffusés entrent dans le monochromateur par une fente (ou trou confocal) permettant de localiser spatialement la lumière (cf. C- résolution spatiale). Un miroir prismatique dirige ensuite les photons sur un réseau holographique de 600, 1200, 1800, ou 2400 traits/mm, dispersant les photons selon leur longueur d'onde (le choix du nombre de traits étant fonction de la longueur d'onde incidente et de la dispersion désirée). Le faisceau est ensuite focalisé par une lentille sur le détecteur.

Certains appareillages disposent de plusieurs monochromateurs, dans le but d'améliorer la résolution spectrale (cf. C- résolution spectrale) et le taux de réjection (c'est à dire la capacité à éliminer la raie Rayleigh).

I.3.e.- Détecteur

Dans notre cas, il s'agit d'un détecteur multicanal ou CCD (Charge Coupled Device) permettant de recueillir simultanément des informations spatiales et spectrales concernant l'échantillon analysé. Son domaine spectral est compris entre 400 nm et 1 μ m.

I.4. Résolution, profondeur et pénétration

La profondeur de pénétration du laser dans l'échantillon est fonction de la longueur d'onde du laser. Ce facteur est à prendre en compte lors de l'analyse d'un échantillon multicouche par exemple.

I.4.a. Résolution latérale

La résolution latérale (R_L)² est définie par la relation :

$$R_L = \frac{1,22\lambda}{NA} \quad (1.2)$$

avec λ : longueur d'onde de la radiation incidente et NA : ouverture numérique de l'objectif.

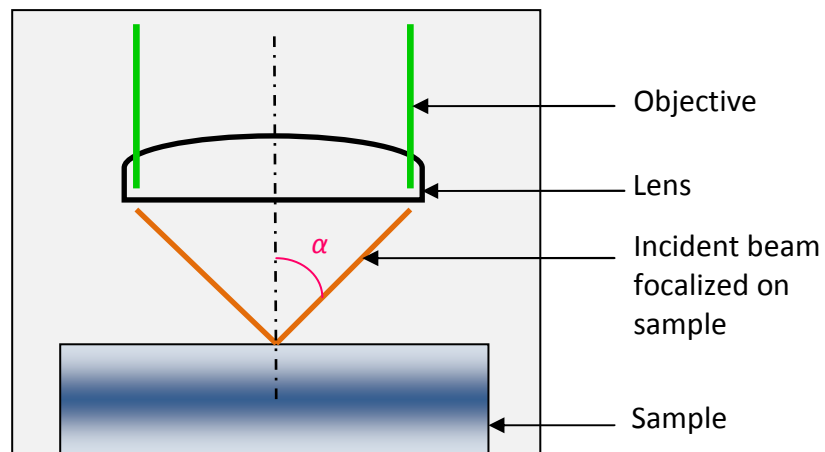


Figure 1.4. A scheme of the laser beam focalization on the sample. Here, α corresponds to a half-aperture angle.

L'ouverture numérique de l'objectif correspond à

$$NA = n \sin \alpha \quad (1.3)$$

avec α : demi-angle au sommet et n : indice du milieu (fig. 1.4).

La résolution latérale, correspondant au diamètre minimum du spot lumineux sur l'échantillon, est donc d'autant meilleure que la longueur d'onde du laser est courte et que l'ouverture numérique de l'objectif est grande.

Pour un échantillon solide transparent, la résolution axiale correspond à deux ou trois fois la résolution latérale. Pour un échantillon solide non transparent, la résolution axiale dépend du coefficient de photoabsorption du matériau.

La résolution latérale peut être évaluée de manière expérimentale, et nous allons montrer un exemple d'estimation de ce paramètre avec nos données Raman pour une plaquette de couches de graphènes sur un substrat silicium. Le choix du silicium vient du fait que c'est un matériau réfléchissant avec très peu de pénétration du faisceau laser, ce qui permet d'obtenir la valeur du diamètre du spot laser à la surface de l'échantillon de manière la plus fiable. Le paramètre obtenu sera valable pour tous les types de matériaux.

Dans cet exemple, les mesures ont été faites en deux régimes d'acquisition des données : normal et confocal, utilisant l'excitatrice laser de 633 nm et l'objectif $\times 50$. La figure 1.5 représente une image optique de la surface du silicium sur lequel sont déposées des couches de graphène, obtenue avec le microscope. Les points rouges formant une ligne indiquent les points d'acquisition des spectres Raman. Dans le cas du régime normal, le nombre des spectres acquis était de 239, et pour le régime confocal, ce nombre était de 213.

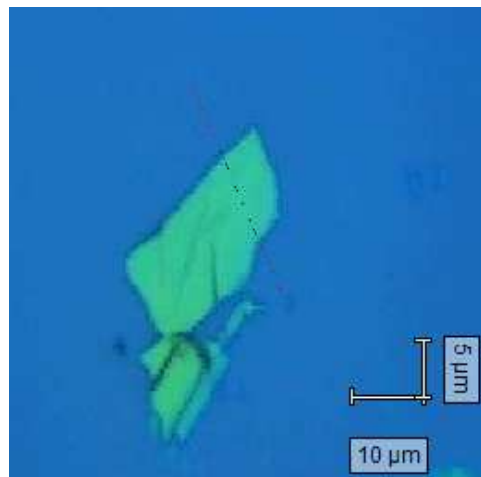


Figure 1.5. Optical image of SiO₂ slab with graphene layers obtained with 50× objective.

L'estimation de la résolution latérale est atteinte via le changement de l'intensité Raman d'une raie caractéristique (par exemple, la raie à 520 cm^{-1} dans le cas du silicium) en chaque point d'acquisition (voir Fig. 1.6). La figure 1.6a montre les courbes de variation d'intensité des raies caractéristiques pour Si (520 cm^{-1}) et le multi-graphène (1580 cm^{-1}), en fonction de la distance le long de la ligne d'acquisition obtenue en régime normal. Comme on le voit, les deux courbes sont symétriques, et peuvent être divisées en cinq régions numérotées de 1 à 5. Les régions 1, 3 et 5 sont d'intensités stables minimales ou maximales, tandis que les régions 2 et 4 mettent en évidence un changement rapide en intensité des bandes. Chacune de ces régions correspond à un groupe de points, dépendant de la distance au multi-graphène, comme indiqué par les ovales sur la figure 1.6b. Ainsi, les intensités de la raie à 520 cm^{-1} sont maximales dans les régions 1 et 5, et, respectivement, l'intensité de la raie 1580 cm^{-1} du graphène est minimale. Plus on est proche du multi-graphène (régions 2 et 4), plus l'intensité à 1580 cm^{-1} augmente, tandis que celle à 520 cm^{-1} diminue de manière rapide. Quand on est sur le multi-graphène (région 3), l'intensité à 1580 cm^{-1} est maximale, et celle à 520 cm^{-1} est minimale.

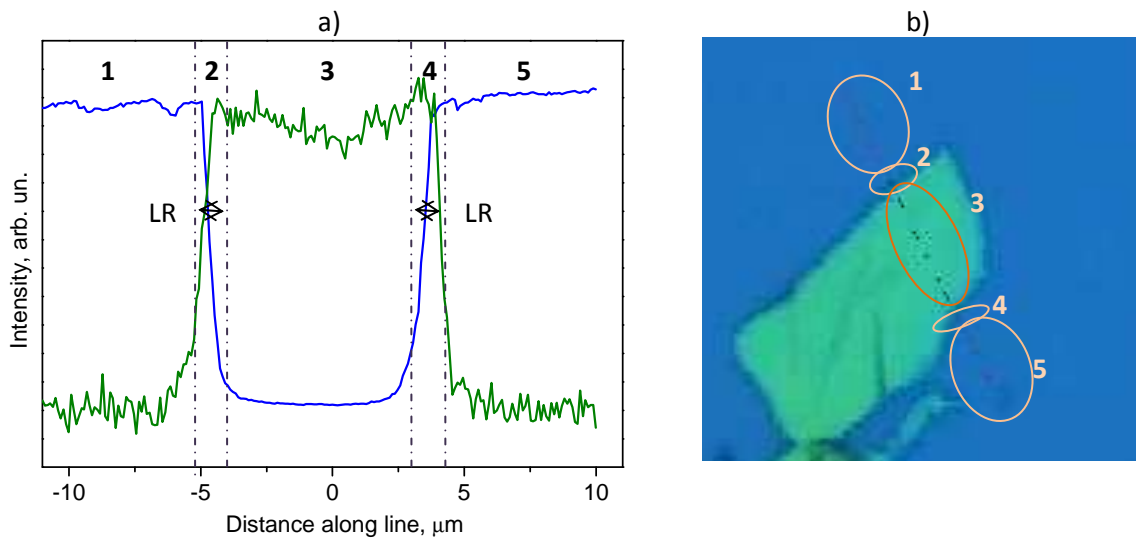


Figure 1.6. a). Change in the intensities of characteristic bands of Si (520 cm^{-1} , blue curve) and multi-graphène (1586 cm^{-1} , green curve) with the distance along the line of data acquisition (normal acquisition regime). b) Optical image from Fig. 1.5 with separation of acquired points in groups depending on distance from the graphène.

La résolution latérale est donc la distance entre les deux lignes ponctuelles correspondant aux extrêmes des courbes de la figure 1.6a. Selon une estimation visuelle, ce paramètre est à peu près de $1 \mu\text{m}$. Pour obtenir une valeur plus précise, nous pouvons considérer les dérivées des deux courbes, leurs tracés vs. la distance le long de la ligne d'acquisition et déterminer les largeurs des pics au moyen d'un ajustement avec un profil gaussien (voir Fig. 1.7). On obtient pour le silicium la largeur du profil de dérivées : $0.81 \mu\text{m}$. Ceci est le paramètre désiré.

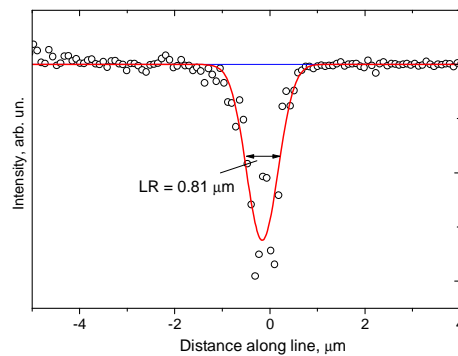


Figure 1.7. 1st derived of the curve for Si in Fig. 1.6a (in black). Red line is the fitted Gaussian profile.

La même procédure a été effectuée pour les données acquises en régime confocal. Dans ce cas, la résolution latérale est de $0.72 \mu\text{m}$, ce qui est un peu moins que la valeur obtenue pour le régime régulier. Compte tenu des incertitudes, on retiendra une résolution de $0.8 \mu\text{m}$ en mode normal et de $0.7 \mu\text{m}$ en mode confocal.

I.4.b. Résolution spatiale

La résolution spatiale ² est liée au volume de pénétration du faisceau laser dans le matériau. Ce paramètre dépend de l'indice de réfraction de l'échantillon et est spécifique pour chaque matériau. Comme dans le cas de la résolution latérale, il peut être amélioré en utilisant un microscope confocal.

I.4.c. Résolution spectrale

La résolution spectrale (RS) ²est inversement proportionnelle à la focale du monochromateur et au nombre de traits du réseau dispersif :

$$RS \propto \frac{1}{FN} \quad (1.4)$$

avec F : focale du monochromateur et N : nombre de traits du réseau.

Dans le cas du Renishaw Invia Reflex, le calcul est un peu plus complexe, car la focalisation de la lumière par un jeu de lentilles dans le spectrographe améliore la résolution calculée par le produit nombre de traits * focale.

I.5. Structure d'un spectre Raman

I.5.a. Intensité Raman

Un spectre Raman présente l'intensité Raman diffusée en fonction de la différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé : si l'on considère les raies Stokes, cette différence est positive, et nulle dans le cas de la diffusion Rayleigh. En pratique, il est d'usage de convertir cette différence de fréquence entre photon incident et photon diffusé en nombre d'ondes (voir Fig. 1.8). Le nombre d'ondes $\bar{\nu}$ est défini par la relation suivante :

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (1.5)$$

avec $\bar{\nu}$: nombre d'ondes (cm^{-1}), λ : longueur d'onde de la radiation (cm), ν : fréquence de la radiation (Hz) et c : vitesse de la lumière dans le vide.

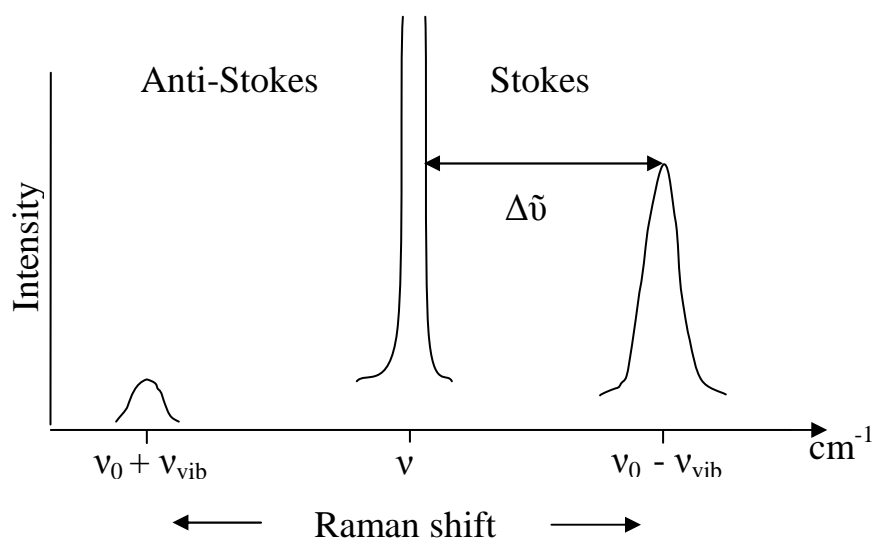


Figure 1.8. Stokes and anti-Stokes lines in the Raman spectrum

Lorsque la matière fournit de l'énergie, l'intensité des pics est proportionnelle à la population des niveaux vibrationnels et est donc dépendante de la température (côté anti-Stokes). Pour cette raison, on utilise 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'ondes absolus.

Il s'ensuit que pour un composé transparent (sans aucune bande d'absorption), le 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 ($2n$, $3n\dots$) ou de combinaison ($n_1 + n_2$) habituellement invisibles.

L'intensité des bandes Raman du cristal dépend de la morphologie d'un tenseur Raman, en plus de la fréquence du faisceau laser incident et de la température. L'intensité Raman peut être rationalisée selon l'approche proposée par Loudon ¹ : Les règles de sélection de Loudon permettent d'établir les variations angulaires de diffusion Raman observée pour tous types de vibration d'un réseau dans un cristal possédant une quelconque symétrie ^{1, 12}. La théorie des groupes permet ensuite une détermination des composantes des tenseurs Raman autorisés dans les différents groupes ¹³. Les analyses Raman quantitatives

impliquent la détermination des éléments des tenseurs Raman qui sont donc indispensables pour lier l'activité Raman à la fois aux propriétés chimiques et cristallographiques du cristal étudié ¹⁴.

A cause des interactions intermoléculaires, la symétrie d'une molécule est généralement abaissée si elle est intégrée dans un cristal. Les changements de symétrie peuvent alors lever des dégénérescences de modes ou activer les vibrations inactives en Raman. De plus, les spectres Raman d'un cristal possèdent des modes de réseau de translations et de rotations ².

Les différentes branches de phonons en fonction du vecteur d'onde d'un cristal correspondent aux différentes symétries de vibrations et sont caractérisées par les représentations irréductibles du groupe ponctuel du réseau cristallin ¹⁵. Donc, les règles de sélection pour les phonons activés en Raman peuvent être déterminées au moyen des méthodes de théorie des groupes standards ¹³. De plus, l'intensité Raman va dépendre aussi de l'orientation des directions d'illumination (faisceau incident) et d'observation (faisceau diffusé) par rapport aux axes principaux du cristal). Alors, les spectres Raman polarisés peuvent fournir une compréhension physique des propriétés de symétrie des vibrations normales. Selon les notations de Porto ^{16, 17}, un spectre est défini par quatre symboles : $i(kl)j$ (propagation incidente suivant i , polarisation incidente suivant k , polarisation diffusée suivant l et propagation diffusée suivant j). Les symboles à l'extérieur des parenthèses se réfèrent aux directions de propagation de la lumière, tandis que les symboles à l'intérieur des parenthèses se réfèrent aux directions de polarisation du vecteur champ électrique.

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 :

$$I_R = I_0 K \nu_0^4 |e_i R e_s|^2 d\Omega \quad (1.6)$$

avec R : tenseur de polarisabilité, e_i et e_s : vecteurs propres définissant les directions de polarisation incidente et diffusée, $d\Omega$: angle solide de collection.

Donc, en simplifiant l'expression (1.6), les intensités Raman relatives des modes optiques choisis peuvent être décrites par la suite ¹⁵:

$$I \propto |e_i R e_s|^2 \quad (1.7)$$

où I est l'intensité Raman diffusée. Pour une polarisation donnée de la lumière incidente, les géométries en polarisations parallèle et perpendiculaire sont normalement possibles pour la lumière diffusée, et il existe plusieurs configurations, comme par exemple $z(yy)z$, $z(yx)z$, $y(zz)y$, et $y(zx)y$. Donc, dans une certaine configuration, les vecteurs de polarisation pourraient être exprimés dans les coordonnées Cartésiennes suivant :

$$e_{i\ xyz}^{\parallel} = (1\ 0\ 0) ;$$

$$e_{s\ xyz}^{\parallel} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} ;$$

$$e_{s\ xyz}^{\perp} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \\ 0 \end{pmatrix} ;$$

où les indices i et s se réfèrent aux lumières incidente et diffusée, respectivement, et les indices \parallel et \perp se réfèrent aux configurations parallèle et perpendiculaire, respectivement. R est un tenseur Raman symétrique de rang 2 dans un espace à 3 dimensions, analogue donc à une matrice 3x3, et est déterminé par la relation

$$R = M T M^{-1} \quad (1.8)$$

avec M matrice de transformation des coordonnées du cristal aux coordonnées expérimentales (définie dans la partie IV.3.a de ce chapitre) et M^{-1} qui est la matrice inversée. T est une matrice

$$\begin{bmatrix} xx & xy & xz \\ yx & yy & yz \\ zx & zy & zz \end{bmatrix}$$

caractérisant un mode Raman.

I.5.b. Modes Raman

La symétrie de la matière détermine donc la symétrie du tenseur R et l'activité des modes Raman («modes normaux» du centre de la zone de Brillouin), ce qui est à l'origine du nombre de pics observés dans le spectre. 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 plus exactement chacun de ses polymorphes, aura un spectre différent et le spectre sera sensible à la structure 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 en général suffisamment définis pour une analyse efficace.

I.5.c. Spectre Raman comme source informative du matériau considéré

I.5.c.i. Paramètres de raie Raman

La figure 1.9 résume les informations principales qui peuvent être obtenues dans un spectre Raman, via les paramètres des raies. Ce sont des informations «chimiques» sur la nature des phases présentes et leur structure, et des informations «physiques» venant de l'état de contrainte mécanique, de l'état électrique, des gradients thermiques, etc. ⁴.

La position de raie ω_c est due à la fréquence vibrationnelle d'une molécule isolée, mais peut aussi dépendre des interactions avec l'environnement. Dans le cas de la présence de contraintes externes (température, pression, ...), la raie correspondante change sa position de $\Delta\omega$. La hauteur (I) dépend du nombre de molécules présentes (concentration). La largeur de raie est normalement rapportées comme la largeur totale à mi-hauteur (ou *full width at half maximum* (FWHM) en anglais) et reliée au degré de perfection de la structure du matériau : plus il y a de défauts, plus ce paramètre augmente. La largeur est le paramètre le plus négligé en spectroscopie, mais il est le plus riche en contenu d'information. Toutes les dynamiques (les pertes de mouvement et d'énergie) affectent la largeur de raie, et plusieurs théories expliquent l'influence des différents environnements sur ce paramètre. La largeur de raie est inversement proportionnelle au temps de vie effectif τ . Les pertes rapides de l'excitation (τ court) aboutissent aux pics larges, tandis que le τ longue fournit les pics étroits. Les collisions entre molécules peuvent aussi augmenter les taux de pertes en énergie et conduisent à l'élargissement des pics.

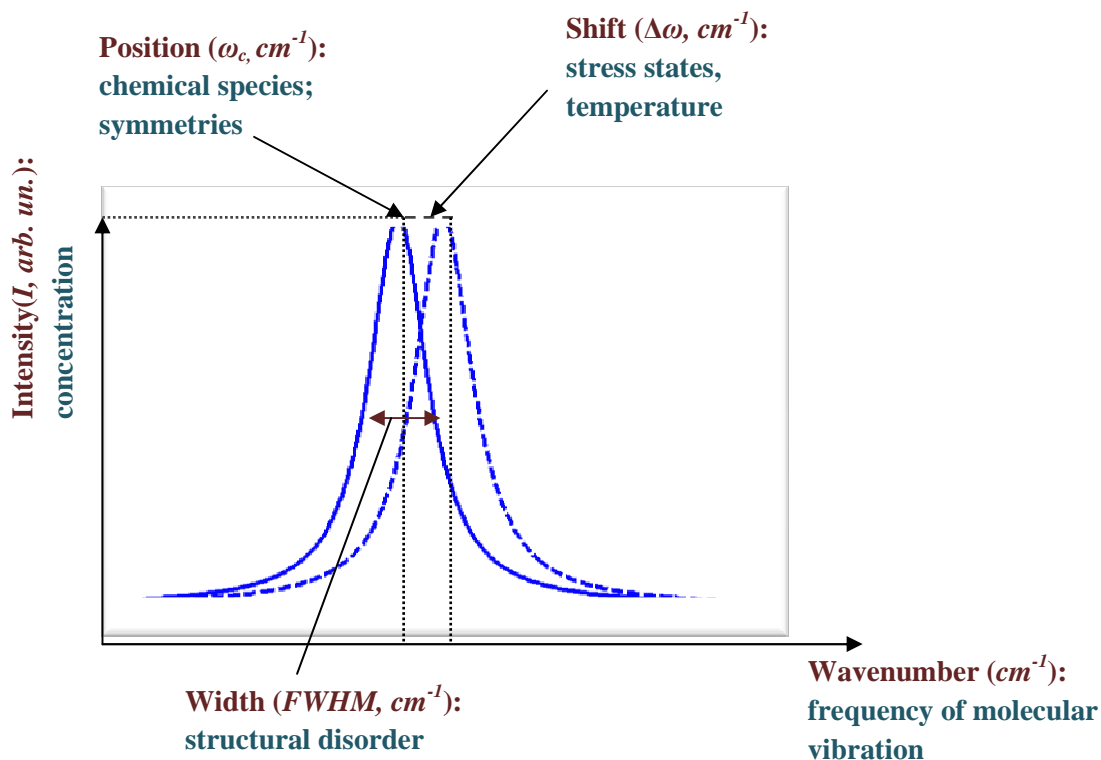


Figure 1.9. Qualitative and quantitative information available from a Raman band.

1.5.c.ii. Profil d'une raie Raman

En plus des paramètres qualitatifs discutés dans la partie précédente, une information importante sur la matière est contenue dans le profil de raie Raman qui peut le plus souvent être décrit mathématiquement par trois fonctions : Lorentz, Gauss et Voigt ¹⁸. Normalement, le choix du profil correct se fait à l'aide des procédures d'ajustement des spectres au moyen des différents logiciels scientifiques permettant cette option, et on choisit ainsi le profil calculé le plus proche de l'expérimental. Cependant, les aspects théoriques doivent aussi être pris en compte quand on réfléchit sur la forme des raies expérimentales.

La théorie quantique dit que les molécules possèdent des niveaux énergétiques bien déterminés. Les transitions entre ces niveaux fournis par l'absorption ou émission de l'énergie apparaissent par ailleurs dans les intervalles (quanta) de façon non continue, ce qui conduit à la formation du spectre vibrationnel. Donc, l'absorption de l'énergie par une molécule isolée passant de l'état fondamental au premier état excité apparaît à une fréquence bien déterminée.

Cependant, chaque molécule interagit avec son environnement de manière légèrement différente et vibre à une fréquence légèrement différente. La forme de raie observée dans le spectre vibrationnel va donc dépendre de la somme des contributions de ces molécules individuelles.

Les molécules excitées retournent rapidement vers l'état fondamental - pour les vibrations, après quelques picosecondes (10-12 sec). Cette relaxation s'appelle *le temps de vie* (ou *le temps de corrélation de l'amplitude*) τ_a . Initialement, toutes les molécules excitées font des vibrations en phase (en cohérence), avec le temps de cohérence τ_c . Le temps de vie effectif est une combinaison de deux composantes, τ_c et τ_a . Selon ¹⁹, il existe deux cas intéressants aux limites quand $\tau_c \gg \tau_a$ ou $\tau_c \ll \tau_a$. Rappelons que la forme de raie totale dépend de la somme de toutes les vibrations individuelles, et la fréquence de vibration exacte d'une molécule particulière est contrôlée par son environnement. Dans le premier cas, quand $\tau_c \gg \tau_a$, la molécule excitée va se relaxer avant que l'incohérence ne devienne notable. C'est le cas pour les solides et la forme de raie prend la courbe de cloche ou profile *Gaussien*. Ce profil est répandu en statistique, avec son centre non pointu et ses ailes qui descendent de manière relativement rapide et correspond à l'expression :

$$I_G(\omega) = I_0 \exp^{-\frac{(\omega-\omega_c)^2}{2FWHM^2}} \quad (1.9)$$

Dans le deuxième cas, $\tau_c \ll \tau_a$, l'incohérence se fixe rapidement, alors que le déphasage est le canal de perte d'énergie dominant. Cette situation est typique pour les gaz où les rotations et collisions apparaissent rapidement. Ici, la forme de courbe est Lorentzienne (grâce à la relaxation de population vibrationnelle exponentielle) qui est pointu au centre, mais a des ailes longues :

$$I_L(\omega) = \frac{4I_0}{\pi} \frac{FWHM}{16(\omega-\omega_c)^2 + FWHM^2} \quad (1.10)$$

Les liquides existent entre ces deux limites, où les interactions limitent les mouvements très rapides, mais les molécules ne sont pas immobiles. Il en résulte que deux temps de vie peuvent être proches et la forme de courbe a des traits à la fois de Gaussienne et Lorentzienne. Le modèle le plus simple pour cela inclut le profil combinant linéairement *Gaussien* et *Lorentzien* (G-L), représenté comme $A \cdot G + (1-A) \cdot L$ avec A (le paramètre

variable en ajustement) étant la fraction de Gaussien ($0 \leq A \leq 1$). La combinaison plus complexe des lignes Gaussiennes et Lorentziennes est le profil de *Voigt*, où ces deux caractères sont convolués. La forme fonctionnelle pour le profil de Voigt permet aux termes Gaussien et Lorentzien d'avoir des largeurs de raies différentes

$$I_V(\omega) = I_0 \frac{2\ln 2}{\pi^2} \frac{FWHM_L}{FWHM_G^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp^{-t^2}}{\left(\sqrt{\ln 2} \frac{FWHM_L}{FWHM_G}\right)^2 + \left(\sqrt{\ln 2} \frac{\omega - \omega_C}{FWHM_G} - t\right)^2} dt \quad (1.11)$$

Comme on le voit dans cette dernière équation, par rapport aux profils de Lorentz et Gauss, le profil de Voigt inclut quatre paramètres (intensité, position et deux largeurs appartenant aux profils Lorentzien et Gaussien).

Dans le cas des matériaux avec une structure parfaitement ordonnée, la fonction de Lorentz est plus utilisée que celle de Gauss. Inversement, plus le matériau est désordonné, plus le profil Gaussien contribue à la forme du pic, et il est alors utile d'utiliser la fonction de Voigt, ce qui permet d'estimer les parts relatifs des profils Lorentzien et Gaussien.

De plus, dans ces trois équations, les paramètres I_0 sont associés aux intensités intégrées et non pas aux hauteurs de raie. En analysant les spectres Raman, on utilise plutôt l'aire du pic comme paramètre fiable plutôt que la hauteur, car le profil est la somme de toutes les contributions individuelles. Dans certains cas de figure, la hauteur du pic peut être changée par le mécanisme d'élargissement, mais pas l'aire, car le nombre total des molécules reste constant.

I.6. Critères de choix des matériaux pour les études par spectroscopie Raman

Malgré l'efficacité de la spectroscopie Raman classique pour de nombreux matériaux, quelques limitations existent². Par exemple, la fluorescence d'un matériau ou la présence d'impuretés obscurcissent de manière significative le diagnostic Raman. Une autre limitation vient des matériaux opaques, lesquels absorbent la lumière monochromatique sans produire de décalage Raman détectable. En fait, ces matériaux ont une tendance à présenter une instabilité thermique à la source d'excitation laser. Finalement, certains matériaux ne montrent aucun signal Raman. C'est le cas en général des métaux et alliages. Cependant, afin de surmonter ces limites, des moyens spéciaux sont utilisés pour modifier la spectroscopie Raman classique. Il s'agit notamment des méthodes Raman non classiques : la spectroscopie Raman résonnante (Resonance Raman spectroscopy), et le SERS (surface-enhanced Raman spectroscopy)²⁰.

I.7. Conclusions

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 micromètres.

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). 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 le système 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.

II Imagerie Raman

Mots clés : imagerie Raman, imagerie en mode point par point, imagerie en ligne.

II.1. Principe de l'imagerie Raman

La spectroscopie Raman offre des informations détaillées sur la composition et la structure locale des matériaux. De plus, la distribution spatiale de ses différents constituants peut être sondée par l'imagerie Raman dont le principe est montré à la figure 1.10. ².

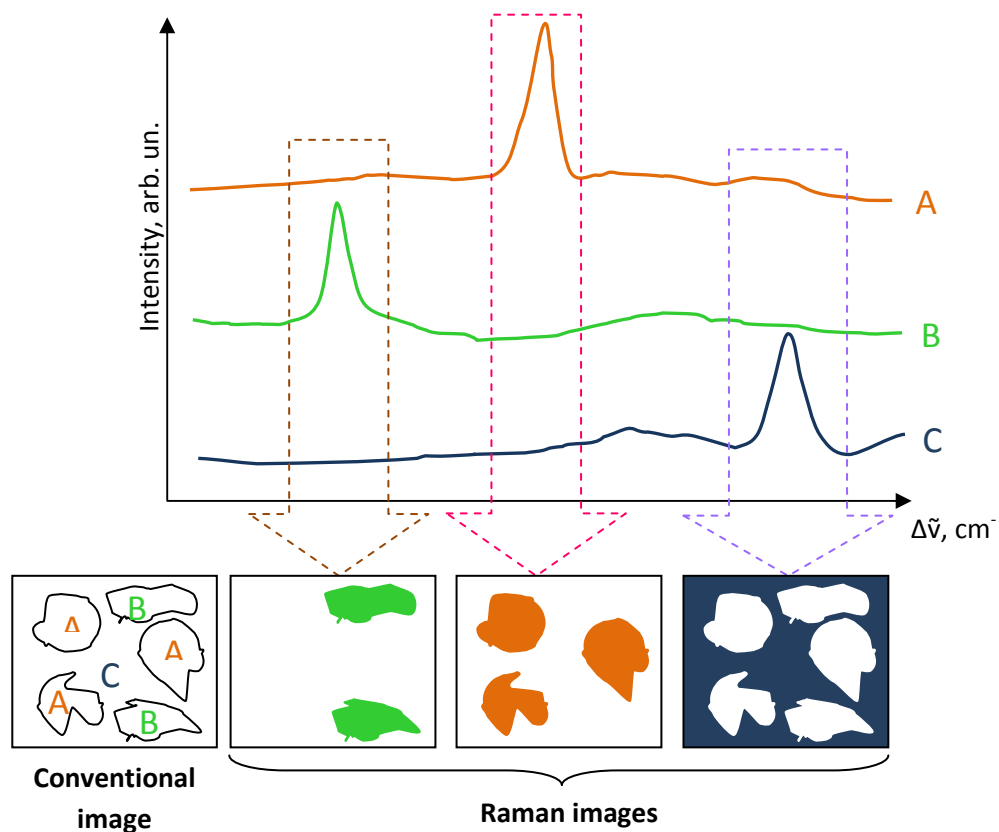


Figure 1.10. Principle of Raman imaging.

Avec cette technique d'imagerie, une zone d'intérêt est sélectionnée à la surface de l'échantillon visualisé grâce à une caméra vidéo. La zone à analyser est ensuite divisée en pixels de taille définie. Le laser est alors focalisé sur le premier pixel et le spectre Raman correspondant est enregistré. L'échantillon, étant monté sur une platine motorisée, est déplacé

de façon à ce que le laser soit focalisé sur le deuxième pixel, où un autre spectre Raman est collecté, etc... Il y a donc à la fin de l'analyse autant de spectres que de pixels, la durée de l'expérience dépend notamment du nombre de pixels défini au départ, ainsi que le temps d'acquisition d'un spectre.

Il existe communément deux modes d'imagerie Raman: le mode point-par-point et le mode en ligne. Chacun de ceux sera présenté par la suite.

II.2. Imagerie en différents modes d'acquisition de données

II.2.a. Imagerie en mode point par point

Le mode d'imagerie point par point permet d'accumuler séquentiellement les spectres à partir d'une série de positions de l'échantillon et ensuite les analyser pour produire les images montrant les variations des principaux paramètres spectraux ²¹. Par exemple, une image de la variation de la position d'une bande peut indiquer les changements des contraintes dans l'échantillon.. L'exactitude et la répétabilité sont cruciales pour avoir les acquisitions des images Raman bien précises. Outre le déplacement dans le plan xy avec un pas de déplacement qui peut aller jusqu'à 0.1 μm , le mouvement selon l'axe z (l'axe optique) est aussi motorisé, permettant ainsi de focaliser l'échantillon facilement et rapidement et maintenir automatiquement le focus optimal pendant les mesures dans cette configuration. Cela permet aussi d'offrir la possibilité de contrôler le profil en profondeur Raman, et l'acquisition des spectres en différentes profondeurs.

Il existe deux méthodes d'acquisition réalisées selon cette configuration : en Raster ou en Serpent (la fig. 1.11).

a)

b)

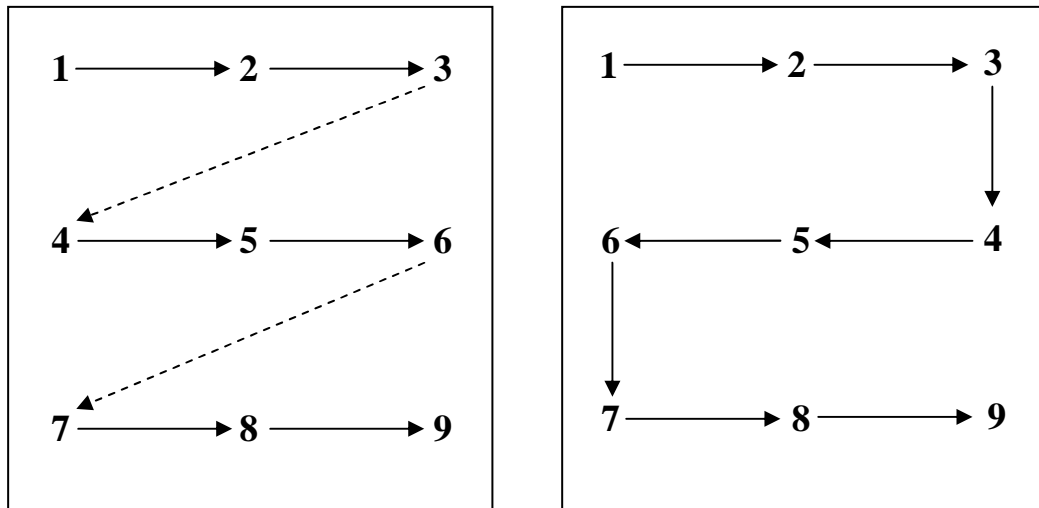


Figure 1.11. (a) Raster and (b) Snake methods of data acquisition.

La résolution spatiale obtenue avec l'imagerie en mode point par point est contrôlée par la précision de la platine motorisée et par la confocalité du microscope Raman. Généralement, les systèmes Raman utilisent la combinaison de deux ouvertures : la fente d'entrée dans le spectromètre et la largeur d'image capturée sur la caméra CCD. De cette manière, la lumière provenant uniquement d'une petite région de l'échantillon est donc analysée, et le volume sondé dépend du coefficient d'absorption du matériau et la longueur d'onde du laser. Renishaw a développé un nouveau mode basé sur le même principe sous le nom de « Streamline HR ». Ce mode a la particularité de travailler avec une confocalité maximale et d'être nettement plus rapide en raison de l'élimination de temps mort entre chaque spectre, via un processus particulier de lecture du registre CCD.

II.2.b. Imagerie en mode ligne

Selon cette configuration le mode de d'illumination de l'échantillon par le laser est sous forme d'une ligne. Le principe de cette méthode d'imagerie est montré sur la figure. 1.12²¹. La ligne est formée par des lentilles cylindriques dans le microscope Raman. La longueur de la ligne laser est inversement proportionnelle au grossissement des lentilles de l'objectif et normalement égale à 50 μm pour l'objectif $\times 50$.

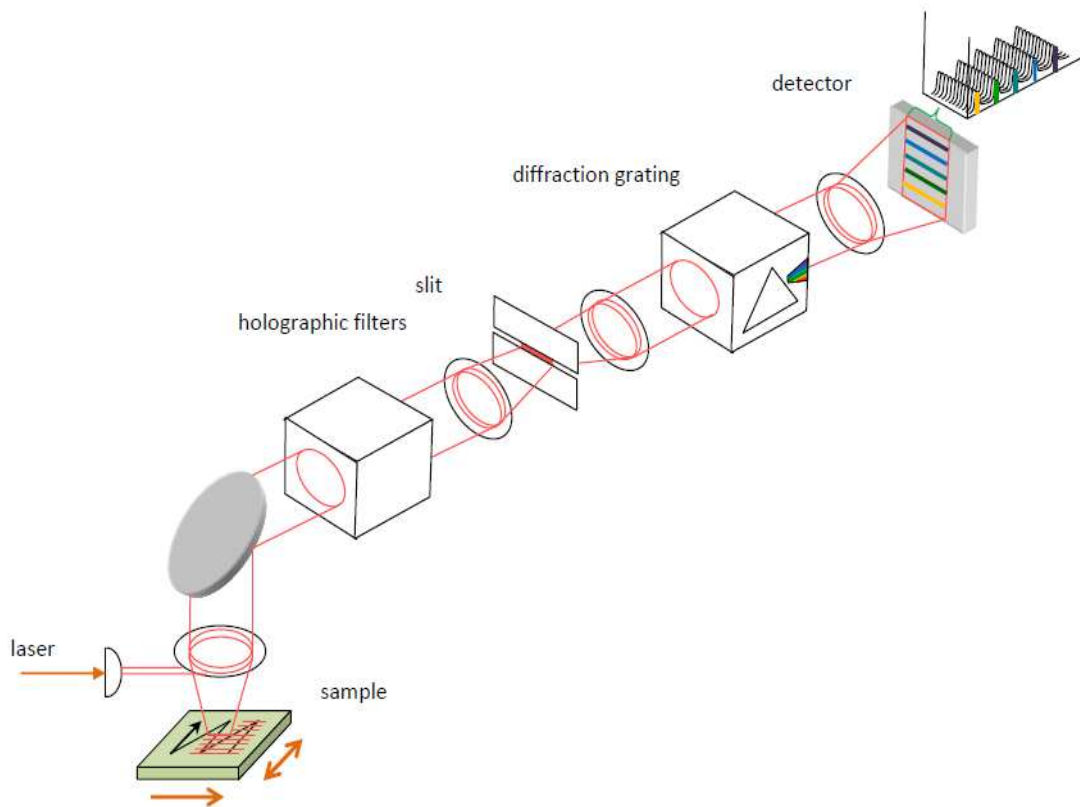


Figure 1.12. A scheme of the linear focus imaging.

La lumière diffusée de la ligne est visualisée à travers la fente du système Raman pour produire les séries de spectres parallèles sur le détecteur. Chacun de spectres correspond à la position particulière de cette ligne. L'information spatiale est finalement obtenue par une combinaison de mouvements d'image sur la caméra CCD.

La ligne formée se déplace sur la surface de l'échantillon comme montré sur la figure 1.12.

Ici, le déplacement et l'illumination d'échantillon, ainsi que la lecture de données sont réalisés simultanément, plutôt qu'en séries, offrant une grande rapidité à la méthode. voir la fig. 1.13).

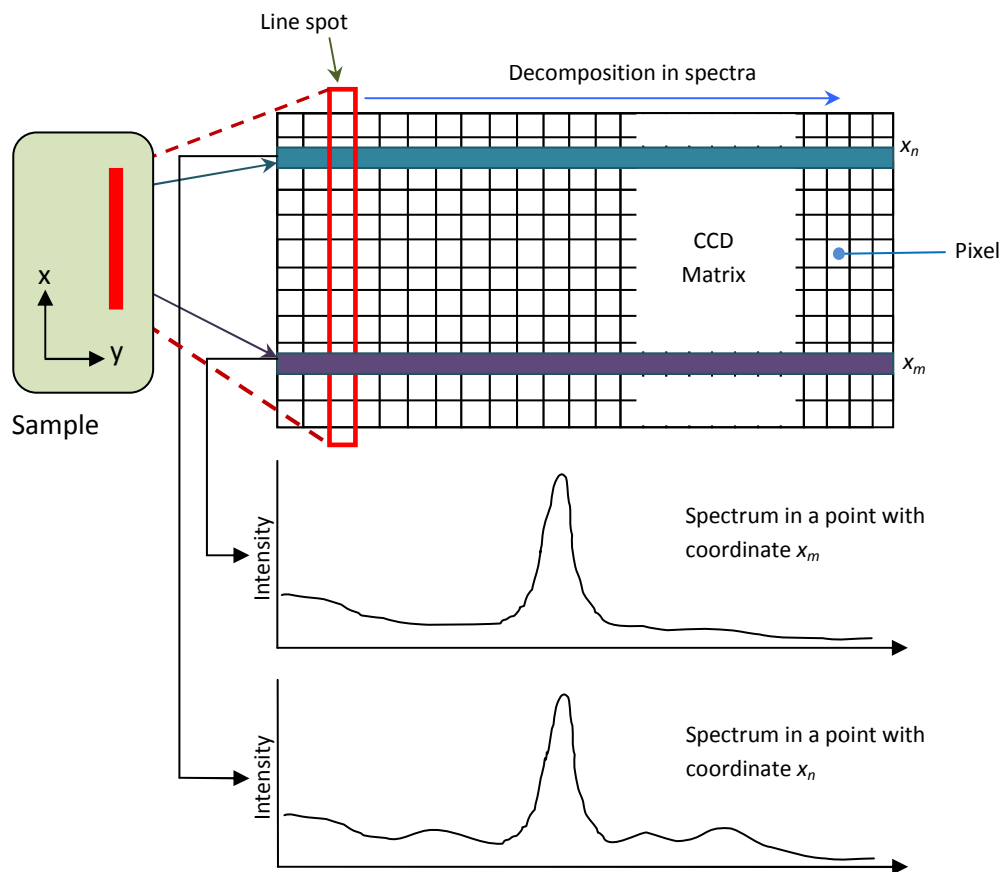


Figure 1.13. Linear focus imaging within a sample surface.

En termes de comparaison de cette configuration avec celle opérant en point par point, il importe de rappeler que cette dernière fonctionne de manière séquentielle avec une perte de temps considérable au niveau de l'ouverture et la fermeture de l'obturateur de détection, la lecture de données, le déplacement de l'échantillon. Ces opérations séquentielles peuvent être répétées plusieurs milliers de fois (voir la fig. 1.14). En imagerie en mode ligne, le système ouvre l'obturateur une fois, en début de l'expérience, et le ferme une fois en fin de manipulation. Entre ces deux opérations, le déplacement d'échantillon, la collection de la lumière et la lecture de données se réalisent en continu et en parallèle.

De plus, les systèmes d'illumination point par point sont aussi souvent limités en raison de l'endommagement ou la modification de la zone sondée par le laser qui apporte une densité de puissance extrêmement élevée. La géométrie d'illumination d'échantillon en mode

ligne répartie cette densité de puissance sur une large zone évitant toute éventuelle photodégradation de l'échantillon.

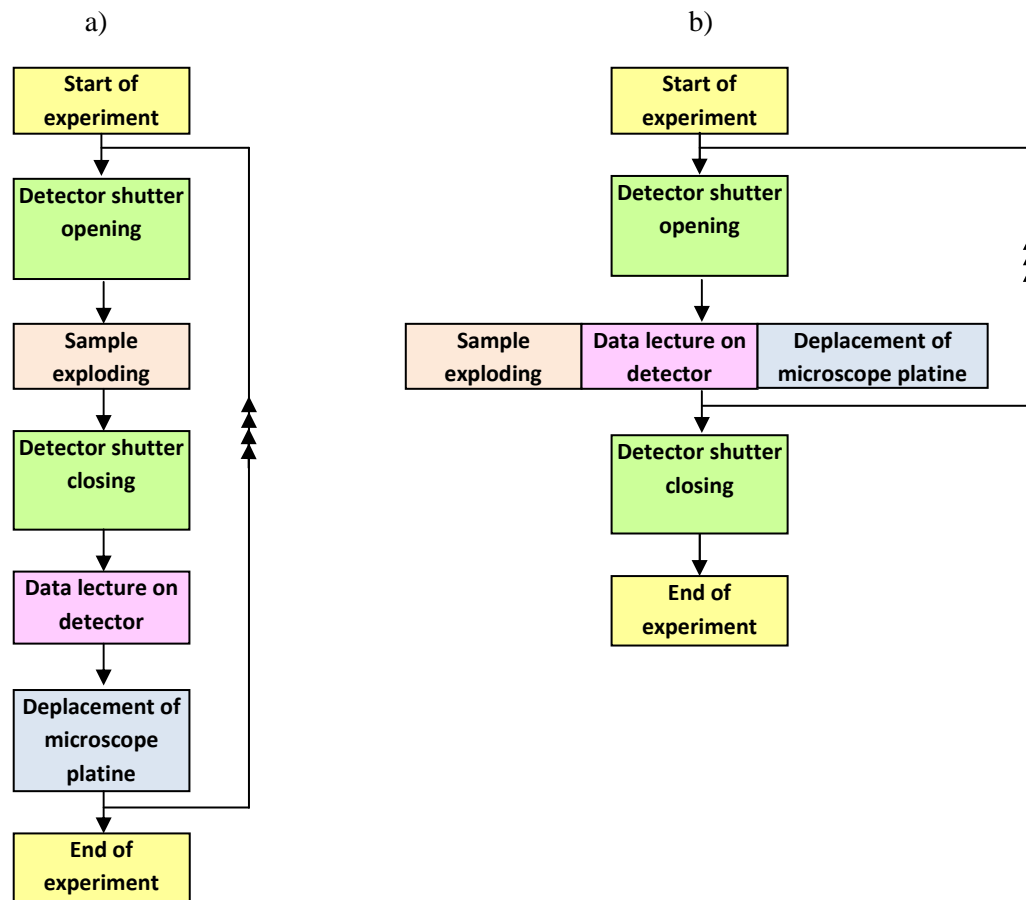


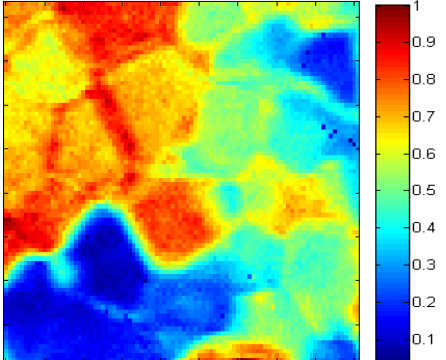
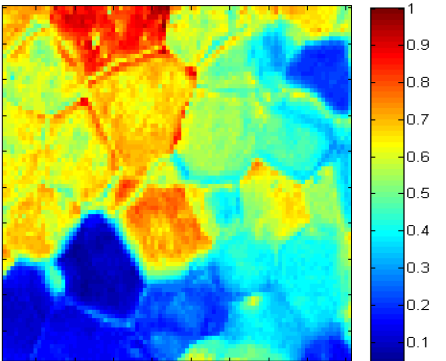
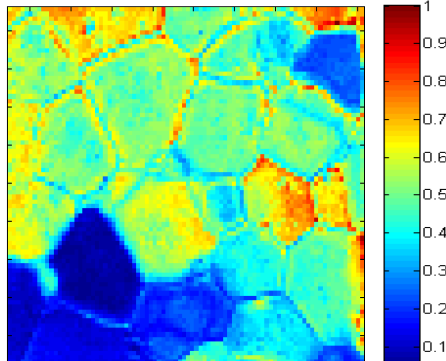
Figure 1.14. Data acquisition under the imaging (a) in point-by-point and (b) in line.

Dans le cadre de ce travail, les différents modes d'imagerie décrits ci-dessus ont été testés sur une céramique de dioxyde d'uranium (UO_2) vierge comme nous pouvons le voir sur le Tableau 1. Les spectres ont été obtenus avec un faisceau laser de 633 nm.

Comme on peut le voir, le mode **point-par-point** fournit des contrastes entre les grains ainsi que leurs inhomogénéités. L'image obtenue avec le mode **ligne** montre plus de contrastes en couleurs entre les grains, mais, malgré la rapidité de méthode (la carte a été faite dans 19 heures pour le temps d'acquisition de 150 s), on perd évidemment la résolution. Enfin, l'image obtenue avec le mode **en Streamline HR** montre la bonne qualité à la fois en contrastes entre les grains et les joints grâce à bonne résolution spatiale. De plus, comme on

l'avait parlé ci-dessus, la rapidité de ce mode d'acquisition de données est bien évidente, particulièrement par rapport au mode **point-par-point**.

Table 1.1. Comparison of different Raman imaging regimes. Here, the images were reconstructed with the intensity values of the intrinsic band of the material UO_2

| Regime | Parameters of manipulation | | | Obtained images |
|----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|--|
| | Step of platine displacement | Acquisition time for 1 spectrum | Total duration of manipulation | |
| Linear focus (regular mode) | 0.1 μm (in axes x and y) | 150 s | 19 h |  |
| Point-by-point (regular mode) | 0.1 μm (in axes x and y) | 3 s | 6 h 40 h |  |
| Streamline HR (confocal mode) | 0.1 μm (in axes x and y) | 10 s | 13 h |  |

III Diffraction des rayons X

Mots clés : diffraction des rayons X, taille des cristallites.

La diffraction des rayons X (XRD) est une des techniques de base pour l'analyse structurale des matériaux ^{22, 23}.

III.1. Principe de la technique

Cette technique est décrite par de nombreux auteurs ²⁴. La préparation de l'échantillon pour ce type d'analyse structurale consiste à utiliser une poudre aplatie dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. Ensuite, on envoie des rayons X sur cet échantillon selon un angle θ , et un détecteur mesure l'intensité des rayons X selon l'angle 2θ . Les tubes à rayons X fonctionnent de la manière suivante : dans une enceinte de verre où règne un vide poussé, des électrons sont émis par un filament dans lequel circule un courant électrique. Ceux-ci sont accélérés vers l'anode par un champ électrique créé par une différence de potentiel élevée (généralement de 10 à 150 kV). Ces électrons entrent en collision avec la cible que constitue le métal de l'anode. Des rayons X sont alors produits par deux mécanismes distincts. D'une part, les électrons, se déplaçant à une vitesse très élevée, ont une énergie cinétique suffisante pour perturber les couches électroniques internes des atomes de la cible. Ces atomes, dans un état excités, vont alors émettre des rayons X en retournant à leur état fondamental. D'autre part, le ralentissement des électrons dans la matière produit un rayonnement de freinage comportant des rayons X. L'interaction des électrons rapides avec la matière se traduit globalement par un ralentissement des électrons, et l'énergie cinétique perdue se manifeste sous différentes formes. Une fraction importante de cette énergie (99 %) est convertie en chaleur et augmente l'énergie interne de la substance. Le reste (1%) est rayonné hors de la substance sous forme de photons X.

La cible, formée de métal de numéro atomique élevé ($Z > 30$), la plupart du temps du tungstène (W), est enchâssée dans un bloc de cuivre pour faciliter son refroidissement. Selon la puissance du tube, une circulation forcée de l'air ou de l'eau assure l'évacuation de la chaleur.

III.2. Informations obtenues

La DRX est une méthode permettant de détecter les phases structurales dans un matériau en se basant sur la position des pics. Selon l'information extraite d'un diffractogramme, non seulement les phases pures peuvent être distinguées, mais les impuretés présentes peuvent être mis en évidence. Elle permet aussi de reconnaître des produits ayant la même composition chimique brute, mais une forme de cristallisation différente, par exemple de distinguer les différentes silices (qui ont toutes la même formule brute SiO_2 : quartz, cristobalite...), les différents aciers (acier ferritique, austénite...) ou les différentes alumines (qui ont toutes la même formule brute Al_2O_3 : corindon/alumine α , γ , δ , θ ...).

Un autre atout de la DRX est la possibilité d'évaluer la taille des cristallites. Cela va être utilisé dans le cadre de ce travail pour déterminer la taille des cristallites des carbones sp^2 nanostructurés anisotropes le long des axes a ou c (L_a et L_c , respectivement). Le paramètre L_a se détermine à partir de la réflexion 11(0) à l'aide de la relation de Scherrer $L_a = K\lambda/\beta\cos\theta$, où $K = 1.84$, λ est la longueur d'onde des rayons X, θ est la position de la réflexion (l'angle de diffraction en rad) et β est la largeur à mi-hauteur du pic 11(0) en unité 2θ (rad). Le paramètre L_c s'estime par la même relation sauf que $K = 0.89$ et β est la largeur à mi-hauteur du pic 00(l).

III.3. Limites

La DRX ne fonctionne que sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, polymères semi-cristallins, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères amorphes, verres). Toutefois, la matière amorphe diffuse les rayons X, et elle peut être partiellement cristallisée, et dans ce cas, la technique peut donc se révéler utile.

IV Diffraction d'électrons rétrodiffusés

Mots clés : EBSD, orientation cristalline, angles d'Euler, directions cristallographiques, indices de Miller, matrice de rotation

IV.1. Introduction

Le terme " Diffraction d'électrons rétrodiffusés " ("electron backscattering diffraction" en anglais ou EBSD) est une technique souvent associée à la microscopie électronique à balayage (MEB) ²⁵. Cette technique fournit une information quantitative microstructurale sur la nature cristallographique des métaux, minéraux, semi-conducteurs et céramiques - en général, des matériaux cristallins inorganiques. Cela permet de déterminer la taille des grains, le caractère de joint de grain, l'orientation des grains, la texture et l'identification de phase de l'échantillon sous le faisceau. La limite de la résolution nominale angulaire est de $\approx 0.5^\circ$, et la résolution spatiale est reliée à la résolution du MEB, mais pour les systèmes modernes « MEB à émission de champ » (MEB-FEG), des grains de 20 nm peuvent être mesurés avec une précision raisonnable. La taille de l'échantillon macroscopique dépend de la capacité de la plateforme et de la caméra associée au MEB pour orienter l'échantillon à 70° d'inclinaison à la distance appropriée, normalement, dans l'intervalle de 5 à 30 mm.

IV.2. Description de la méthode

L'EBS est opéré sur un échantillon poli (ou couche-mince) déposée à un angle d'environ 20° par rapport au faisceau d'électrons incidents (Fig. 1.15). Avec une tension de 10-30 kV et un courant du faisceau incident de l'ordre de 1-50 nA, la pénétration du faisceau électronique est très faible (<50 nm) la diffraction des électrons provient d'un point situé à la surface de l'échantillon²⁵.

Avec ce faisceau stationnaire, une image EBSD émane sphériquement de ce point. Quand le faisceau primaire interagit avec le réseau cristallin (Fig. 1.16), les électrons rétrodiffusés à faibles énergies sont acheminés et sont soumis à des différences de trajet ce qui fournit des interférences constructives et destructives. Si l'écran de phosphore est placé à

courte distance de l'échantillon incliné, dans le trajet des électrons diffractés, une image de diffraction peut être observée. La résolution spatiale de cette technique est régie par le MEB, comme en imagerie conventionnelle basée sur des électrons rétrodiffusés. Pour l'imagerie à haute résolution sur les nanograins, les systèmes MEB à émission de champ sont nécessaires.

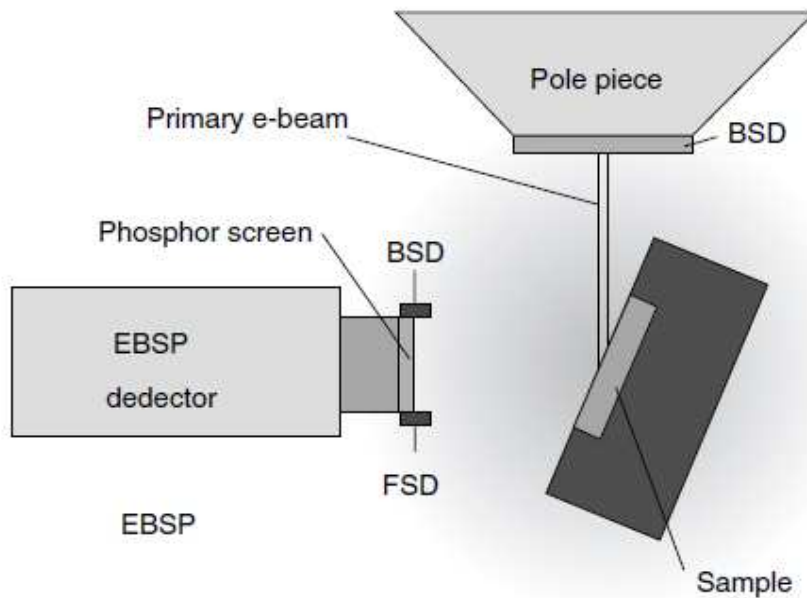


Figure 1.15. Schematic arrangement of sample orientation in SEM. ²⁶ Here, EBSP is the electron backscatter pattern; BSD is the back-scatter detector; FSD is the forward-scatter detector.

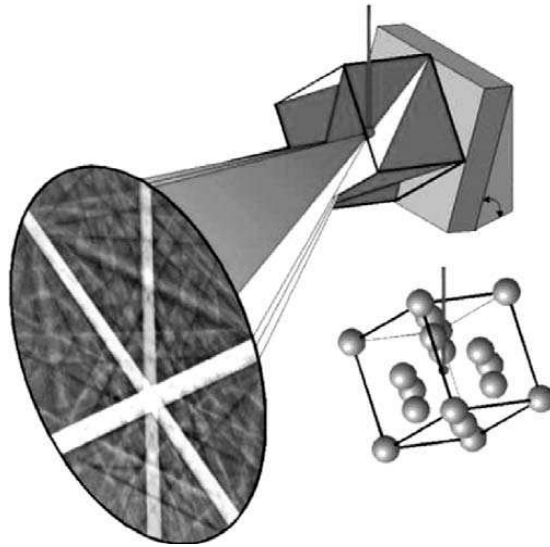


Figure 1.16. Interaction of electrons with crystalline matter.²⁶

L'EBSP (electron backscatter pattern) détecteur est fixé à un port libre sur la camera du MEB. Idéalement, le port serait orthogonal à l'axe d'inclinaison de la plateforme de manière à ce que l'échantillon puisse facilement s'incliner vers le détecteur à $\approx 70^\circ$, bien que d'autres orientations soient aussi possibles. Typiquement, le port permettra au détecteur d'avoir une distance nominale de ~ 20 mm, car les échantillons hautement inclinés nécessitent des distances modérées. Pour les petits échantillons, des plus courtes distances peuvent être utilisées si le détecteur EBSP et le port MEB permettent cette géométrie, avec les lentilles d'objectif. Les détecteurs spéciaux sont disponibles pour les positions du port moins favorables.

IV.3. Orientations cristallines

Pour décrire une orientation cristallographique, il est nécessaire de relier le référentiel échantillon au référentiel cristal. On définit alors une relation matricielle qui lie ces deux repères par l'intermédiaire d'une matrice de rotation M . Cette matrice peut être décrite de différentes manières en utilisant les indices de Miller, les angles d'Euler ou le vecteur de Rodrigues. Différents modes de représentation sont alors disponibles quelle que soit la méthode expérimentale employée pour mesurer les orientations.

IV.3.a. Les angles et l'espace d'Euler

L'orientation cristalline est enregistrée utilisant la convention des angles d'Euler. Trois angles d'Euler décrivent un ensemble minimal de rotations qui peuvent porter une orientation en coïncidence avec une autre. Pendant les mesures, c'est une relation entre le détecteur EBSD et le point particulier sur l'échantillon étant mesuré sous le faisceau. Il existe plusieurs notations, mais celle de Bunge est la plus générale. Trois angles d'Euler, qui sont φ_1 , Φ , φ_2 , représentent les rotations successives suivantes permettant de relier le référentiel échantillon au référentiel cristal :

1. Une rotation φ_1 autour de l'axe Z
2. une rotation Φ autour du nouvel axe X'
3. une rotation φ_2 autour du nouvel axe Z'' .

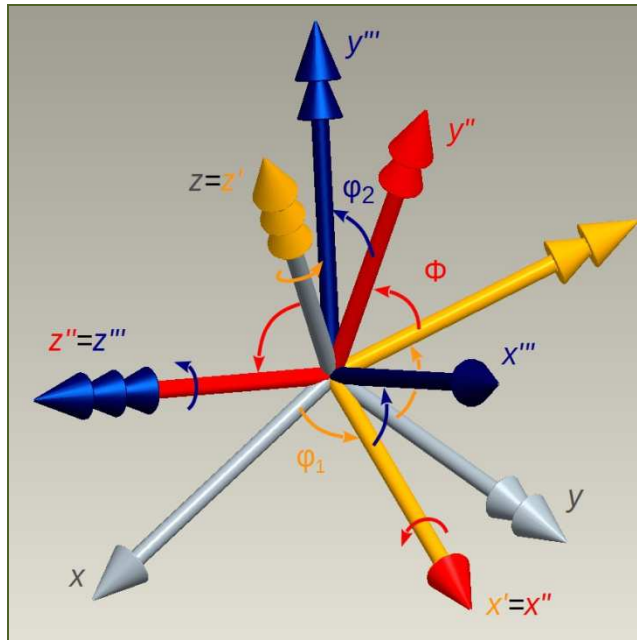


Figure 1.18. Rotations of Euler's angles according to Bunge convention.

Ces trois rotations sont définies par les matrices suivantes :

$$R_{\varphi_1} = \begin{pmatrix} \cos\varphi_1 & \sin\varphi_1 & 0 \\ -\sin\varphi_1 & \cos\varphi_1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}, R_{\varphi} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos\varphi & \sin\varphi \\ 0 & -\sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix}, R_{\varphi_2} = \begin{pmatrix} \cos\varphi_2 & \sin\varphi_2 & 0 \\ -\sin\varphi_2 & \cos\varphi_2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

La conséquence de ces rotations permet alors de définir un nouveau repère décrit par la matrice de rotation :

$$M = R_{\varphi_2} R_{\varphi} R_{\varphi_1} = \begin{pmatrix} \cos\varphi_1 \cos\varphi_2 - \sin\varphi_1 \sin\varphi_2 \cos\varphi & \sin\varphi_1 \cos\varphi_2 + \cos\varphi_1 \sin\varphi_2 \cos\varphi & \sin\varphi_2 \sin\varphi \\ -\cos\varphi_1 \sin\varphi_2 - \sin\varphi_1 \cos\varphi_2 \cos\varphi & -\sin\varphi_1 \sin\varphi_2 + \cos\varphi_1 \cos\varphi_2 \cos\varphi & \cos\varphi_2 \sin\varphi \\ \sin\varphi_1 \sin\varphi & -\cos\varphi_1 \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix}$$

(1.12)

IV.3.b. Directions cristallographiques

On se place dans le repère du réseau défini par 3 vecteurs \vec{e}_x , \vec{e}_y et \vec{e}_z , l'origine du repère étant un nœud choisi arbitrairement ²⁷. Une direction $[uvw]$ est une direction passant par l'origine et le point de coordonnées u, v, w . Elle est simplement définie par la relation : $[uvw] = u \cdot \vec{e}_x + v \cdot \vec{e}_y + w \cdot \vec{e}_z$. Les rangées atomiques parallèles à la rangée passant par l'origine reçoivent la même notation $[uvw]$ que celle-ci car elles sont dotées des mêmes propriétés. La figure 1.19 représente quelques directions indexées dans une maille cubique.

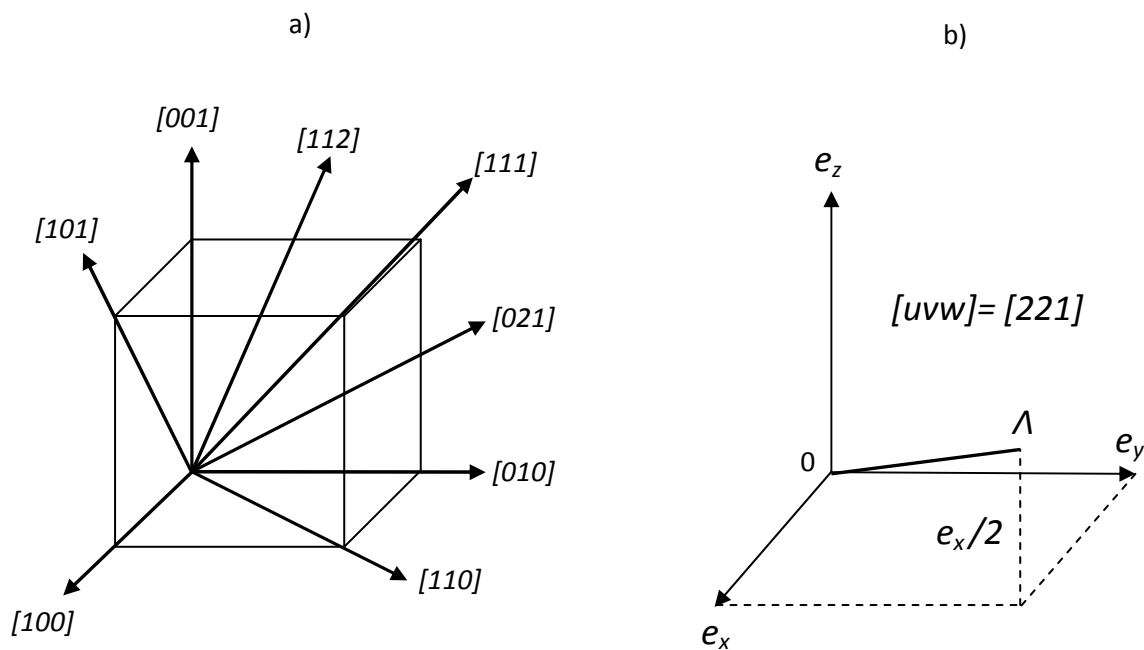


Figure 1.19. Indexation of crystallographic directions with Miller indexes.

Les indices u, v et w sont trois entiers (Fig. 1.19b) sans dénominateur commun car, par exemple, la rangée $[224]$ est identique à la rangée $[112]$. On note qu'un indice est négatif en plaçant un signe moins au dessus. Une direction particulière $[uvw]$ appartient à la famille de directions $\langle uvw \rangle$. Ainsi, la famille de direction $\langle 110 \rangle$ comprend, dans un système cubique, les directions équivalentes $[\bar{1}10]$, $[10\bar{1}]$, $[01\bar{1}]$, $[110]$, $[101]$ et $[011]$. Dans le système cubique, ($e_x = e_y = e_z$), les directions équivalentes sont déterminées par permutation des indices u, v et w .

IV.3.c. Les indices de Miller

Trois nœuds non colinéaires définissent un plan. En raison de la périodicité du réseau, ces nœuds se présentent régulièrement par translation et donnent naissance à une famille de plans réticulaires parallèles entre eux et équidistants. Cette famille est désignée par les indices de Miller h, k et l ²⁷.

Soit un trièdre Ox, Oy et Oz et un plan quelconque qui le coupe aux points X, Y et Z , permettant de définir sur les axes les vecteurs $\overrightarrow{OX}, \overrightarrow{OY}$ et \overrightarrow{OZ} tels que $OX = a/h, OY = b/k, OZ = c/l$. Ce plan sera noté (hkl) avec des indices entiers. Quand un indice est nul, le plan est parallèle à l'axe correspondant car son intersection avec cet axe est projetée à l'infini. Le plan (223) est représenté sur la Fig. 1.20.

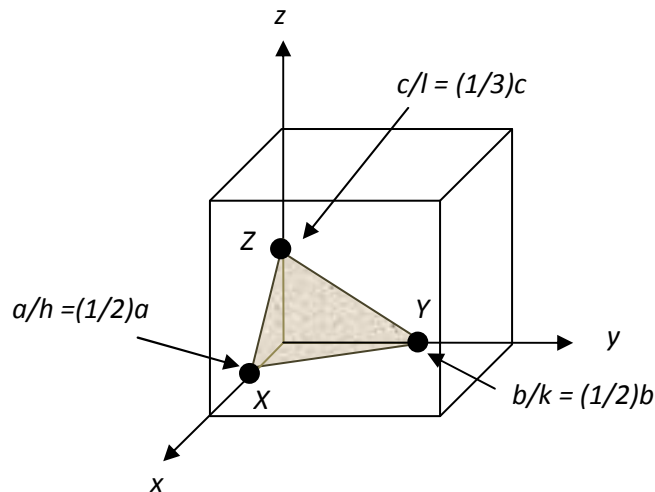


Figure 1.20. Schematization of a (223) plane with the points $(a/2, 0, 0)$, $(b/2, 0, 0)$ and $(c/3, 0, 0)$.

Remarquons, que dans la structure cubique un plan (par exemple (100)) et la normale $([100])$ à ce plan ont les mêmes indices.

IV.5. Cartes en EBSD

Comme avec le MEB conventionnel et les techniques d'imagerie optique, les cartes en EBSD peuvent être utilisées pour transmettre visuellement le caractère basique de la microstructure du matériau avec l'information en 2D sur la taille et la forme des grains ²⁶. Cependant, parce que la phase, ainsi que l'orientation sur chaque pixel de la carte sont aussi connues, le logiciel pour la gestion des données en EBSD peut générer des informations supplémentaires visuelles et analytiques, dont l'orientation (texture) préférentielle globale, distribution des grains dans les orientations spécifiques, la distribution des phases, l'état de contrainte et les variations locales en contraintes résiduelles, ainsi que le caractère et la distribution des joints des grains.

Les cartes en EBSD sont composées des " composantes ", visualisées en échelles de couleur. Les propriétés tracées peuvent être extraites des propriétés dérivées de l'EBSB sur le pixel lui-même, les propriétés du groupe local des pixels auquel le pixel en question appartient (tel qu'un grain dans une céramique).

Les composantes les plus souvent utilisées sont la qualité cristallographique (via l'intensité diffractée), les joints des grains, et les composantes reliées à la texture telles que l'orientation ²⁶. Les autres sont utilisées quand le matériau le nécessite, par exemple, les composantes pour visualiser l'état de contrainte. Les composantes basiques sont décrites plus en détail par la suite.

IV.6. Composante de l'orientation sur tous les angles d'Euler (All-Euler Orientation Component)

La composante sur tous les angles d'Euler (AE) est une carte d'orientation (orientation map ou OM)) utilisant une échelle de couleurs basée sur les angles d'Euler ²⁶. Ici, la valeur de chaque angle d'Euler est représentée (rouge, vert et bleu pour les angles ϕ_1 , Φ , ϕ_2 , respectivement), et tous les trois sont combinés en couleur RGB. Généralement, les couleurs similaires indiquent les orientations similaires, donc, l'OM en niveaux d'AE est fréquemment utilisée comme une représentation de la microstructure. Cependant, il n'est pas intuitif de comprendre les relations entre les couleurs spécifiques et leur orientations correspondantes, et la composante AE est un sujet pour l'effet "panoramique". Il a lieu quand un ou plusieurs angles d'Euler sont proches des limites, faisant changer les composantes R, G, ou B entre minimum ou maximum, et montrant des fluctuations de couleurs là où seuls des changements très légers existent. A cause de ceci, certains chercheurs préfèrent une autre visualisation, à base de figure de pôles inverses. Cependant, tous ces schémas de couleurs ont leurs avantages et leurs inconvénients.

IV.7. Extraction des indices de directions cristallographiques de la matrice de rotation

Afin de décrire l'orientation d'un grain dans un tôle polycristalline, la notation d'orientation cristallographique a été introduite ²⁷. Cette problématique d'une tôle laminée a été pour beaucoup dans le développement de l'EBSD pour déterminer une texture. Avec ceci, le repère échantillon (DL, DT, DN) (Direction de Laminage, Direction Transverse, Direction Normale au plan de laminage (DL, DT)) est couramment utilisé. Ainsi, une orientation $\{hkl\}\langle uvw \rangle$ sera repérée dans la tôle par : - le plan cristallographique $\{hkl\}$ parallèle au plan du laminage ;

- la direction cristallographique $\langle uvw \rangle$ parallèle à la direction de laminage.

On notera que le plan $\{hkl\}$ et la direction $[uvw]$ sont perpendiculaires.

La Figure 1.22 illustre l'orientation de deux cristallites élémentaires de maille cubique dans une tôle laminée.

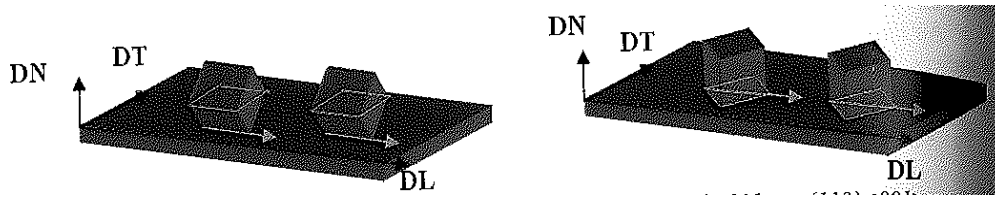


Figure 1.22. Cubic elementary crystallites of $\{110\}\langle 001\rangle$ and $\{100\}\langle 011\rangle$ orientations

27

Les coordonnées de direction cristallographique, ainsi que les indices de Miller peuvent être déterminées à partir des termes de la matrice de rotation du système cristallographique M définie par l'Equation 1.12 au dessus. Selon ²⁷, dans cette matrice la première colonne contient les indices u , v et w , tandis que la troisième colonne permet de calculer les indices h , k et l . Les lignes de cette matrices sont attribuées aux cosinus directeurs (voir Fig. 1.23) pour trois axes cristallins $[100]$, $[010]$, $[001]$ exprimés dans le système des coordonnées de l'échantillon ²⁷.

$$M = R_{\varphi_2} R_{\varphi} R_{\varphi_1} = \begin{pmatrix} \cos\varphi_1 \cos\varphi_2 - \sin\varphi_1 \sin\varphi_2 \cos\varphi & \sin\varphi_1 \cos\varphi_2 + \cos\varphi_1 \sin\varphi_2 \cos\varphi & \sin\varphi_2 \sin\varphi \\ -\cos\varphi_1 \sin\varphi_2 - \sin\varphi_1 \cos\varphi_2 \cos\varphi & -\sin\varphi_1 \sin\varphi_2 + \cos\varphi_1 \cos\varphi_2 \cos\varphi & \cos\varphi_2 \sin\varphi \\ \sin\varphi_1 \sin\varphi & -\cos\varphi_1 \sin\varphi & \cos\varphi \end{pmatrix}$$

$[uvw]$
direction
macroscopique
 (hkl)
plan
cristallographique

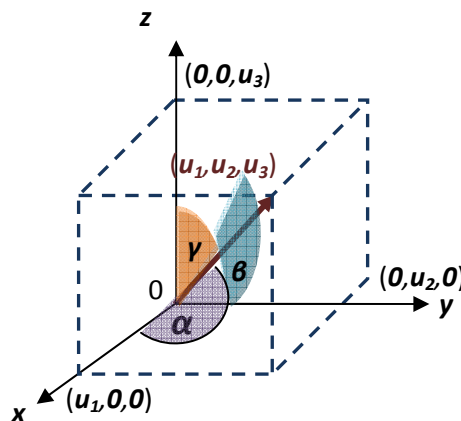


Figure 1.23. Direction cosine determined in Cartesian coordinate system by (u_1, u_2, u_3) . Here, α , β , and γ are the angles that a vector (u_1, u_2, u_3) does with the axes x , y and z , respectively.

Comme ceci, l'extraction des neuf cosinus directeurs de la matrice 1.12 permet de visualiser graphiquement les plans cristallographiques en trois dimensions du système des

coordonnées Cartésien et associer chaque ensemble des angles d'Euler à une direction spécifique.

Chapitre 2 : Matériaux et leurs caractéristiques Raman

Dans ce chapitre, nous présentons les matériaux choisis pour cette étude : le dioxyde d'uranium et les nanocarbones sp^2 . Ces deux types de matériaux sont très intéressants en termes de sensibilité de leurs structures aux influences externes (mécaniques, chimiques, thermiques, etc.) qui donnent naissance à des modifications notables dans leurs spectres Raman. Ils constituent à la fois des structures modèles, et des matériaux utilisés dans de nombreux domaines : nucléaire, catalyse, etc... Par exemple, l'oxyde d'uranium est un combustible des actuelles centrales nucléaires, et des carbones sp^2 représentent un graphite de composition particulière étant le modérateur des anciennes centrales UNGG en cours de démantèlement. Pour l'oxyde d'uranium, nous avons considéré des céramiques (à base d'uranium appauvri). Le but initial est de sonder par imagerie Raman l'homogénéité de l'endommagement sur la surface de la céramique, entre grains et au niveau des joints de grain. Les carbones présentent une inhomogénéité intrinsèque, mais à une échelle de taille inférieure aux limites de la spectrométrie Raman. Chaque point d'une image Raman ne sera alors qu'une vue moyenne sur un grand nombre de configurations locales. Une autre source d'inhomogénéité apparaît si ces matériaux subissent un polissage, qui donne parfois des résultats de mesures pouvant paraître incohérents. Une approche permettant de résoudre ceci, et de déterminer la taille des domaines cohérents (analogues aux grains constitutifs des céramiques), sera présentée sur une série de carbones nanostructurés traités à différentes températures.

Mots clés : carbones sp^2 , cokes, coke de pétrole, coke d'anthracène, coke de brai, gilsonite, graphite industriel, bande G, bande D, polissage, oxyde d'uranium, , sur- et sous-stoechiométrie, bande T_{2g} , irradiation, bandes de défauts.

I Les matériaux modèles considérés pour l'étude

Bien que n'étant pas l'un des facteurs de motivation au début de notre étude, les matériaux étudiés dans ce travail sont d'importance majeure pour le secteur industriel du nucléaire, ainsi que bien d'autres applications (polymères, catalyse, réfracteurs, lubrifiants, etc...) pour les matériaux carbonés. Nous avons choisi différents nanographites (coke d'anthracène, coke de pétrole, coke de brai, ainsi que gilsonite et graphite naturel) dont certains sont utilisés pour fabriquer le graphite industriel qui constituait les modérateurs dans les réacteurs nucléaires de première génération. L'autre matériau modèle étudié, UO_2 est un composant majeur du combustible nucléaire de la filière française actuelle.

Les matériaux carbonés et les oxydes d'uranium sont intéressants pour des études fondamentales à cause de la sensibilité de leur structure aux influences externes telles que des traitements mécaniques (polissage), chimiques, thermiques et sous irradiation²⁸⁻⁴⁷. Les changements dans le réseau cristallin après les facteurs externes ci-dessus induisent une réponse Raman spécifique qui permet de distinguer les domaines vierges de régions endommagées à la surface de l'échantillon. Dans le cas de ces deux types de matériaux, la spectroscopie Raman est donc un outil utile pour mettre en évidence les changements structuraux tels que ceux apparaissant durant les conditions extrêmes présentes dans les réacteurs nucléaires et donc fournir des informations importantes sur les étapes de la vie du matériau considéré.

II Carbones sp^2

II.1. Introduction

Le carbone est présent sur Terre depuis la formation de celle-ci et se trouve à l'état naturel dans toutes les espèces vivantes animales et végétales. Leur décomposition donne plusieurs spécimens tels que la tourbe, le pétrole, le gaz naturel, etc. Cet élément est la base de certains minéraux naturels à teneur plus ou moins élevée : anthracite, graphite, diamant, etc..., et même un grand nombre de météorites ⁴⁸. Le carbone est intéressant à la fois pour la recherche académique et industrielle grâce à ses propriétés physico-chimiques inhabituelles ainsi que ses variétés allotropiques permettant la formation à la fois des formes naturelles (le graphite, le diamant et la lonsdaléite), et celles synthétiques (les nanotubes, les fullerènes, le carbone vitreux et la nanomousse) ⁴⁸. Ce matériau est utilisé dans une large variété d'applications industrielles, suivant ses formes. Nous pouvons citer par exemple :

- les cokes (métallurgie, sidérurgie) ;
- le carbone graphité (électrodes) ;
- les pyrocarbones (aéronautique, réfractaires industriels) ;
- les charbons actifs (traitement de purification d'eau, médicaments, huiles, colorants, etc.) ;
- le noir de carbone (imprimerie, pneumatiques) ;
- les diamants naturels (joaillerie) et synthétiques (électronique, usinage) ;
- le graphite artificiel ultrapur (industrie nucléaire).

II.2. Structure de carbones sp^2

La structure cristalline du graphite (carbone sp^2 parfait) est constituée de monocouches d'atomes de carbone formant un réseau en nid d'abeille où des feuillets de graphène sont séparés d'environ 0,335 nm selon l'axe c (voir la fig. 2.1). Dans chaque couche, les atomes de carbone sont fortement liés par des liaisons covalentes de type σ pour ses 3 électrons sp^2 , et des liaisons covalentes de type π pour son autre électron p . Ces liaisons π sont des liaisons conjuguées avec les trois atomes voisins, et les électrons π sont très mobiles. Cela explique la grande conductivité électrique et thermique, ainsi que la couleur noire du graphite. Entre les feuillets, les liaisons sont faibles de type van der Waals, ce qui favorise son clivage et sa faible dureté.

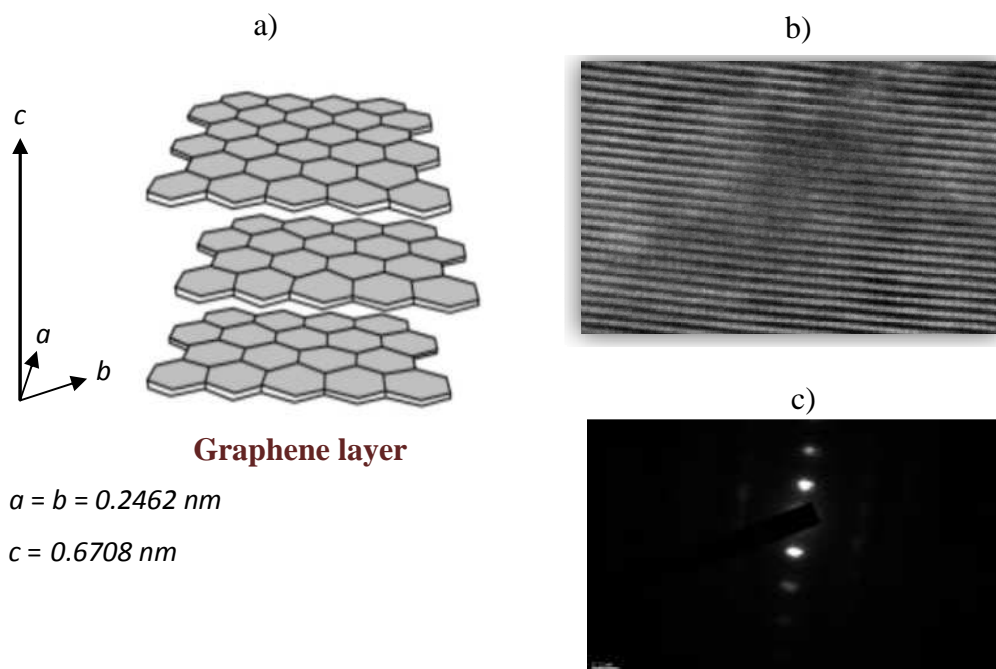


Figure 2.1. a) Structure of graphite constructed of graphene layers. b) Transmission Electron Microscopy image and c) Electron diffraction pattern of HOPG (highly-oriented pyrolytic graphite).

II.3. Cokes

Les cokes de pétrole s'utilisent pour fabriquer le graphite industriel et proviennent du craquage des résidus de distillation du pétrole selon le procédé "delayed coking"⁴⁹.

Le coke de brai s'utilise comme matière première dans la synthèse du graphite nucléaire. C'est un résidu de la distillation du goudron de houille riche en molécules aromatiques qui sont la maille de base du graphène. La gilsonite est une autre variété de carbone qu'on trouve à l'état naturel en Amérique du Nord. Pour finir, l'anthracène $C_{14}H_{10}$ est un hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) comprenant trois noyaux benzéniques.

II.4. Synthèse du graphite industriel : Carbonisation et graphitisation.

L'organisation multi-échelles, et notamment la structure des carbones dépend largement de leur histoire thermique⁵⁰. En général, deux domaines peuvent être distingués : l'un de basse température (< 1200°C) correspondant à une carbonisation, l'autre de haute température (jusqu'à 3000°C) dit de graphitisation ; i.e., la transformation de carbone amorphe en graphite.

II.4.a. Procédure de carbonisation

La procédure de carbonisation consiste à enrichir chimiquement le carbone par élimination des hétéroatomes, à une aromatisation (formation de feuillets de carbones hybridés sp^2) permettant la formation d'USB (Unité Structurale de Base) formées de l'empilement turbostratique de quelques feuillets de dimensions nanométriques (feuillets de 4 à 10 cycles aromatiques, empilés par 2 ou 3 plans de graphènes) qui sont initialement orientées aléatoirement les uns par rapport aux autres sans qu'il y ait croissance cristalline.⁵¹

En cas de carbonisation industrielle (par exemple fabrication de cokes sidérurgiques à partir de charbons), le précurseur est chauffé à 1000°C sous atmosphère inerte et avec une vitesse de chauffe moyenne de l'ordre de 5°C/min. Tous ces précurseurs (charbons de bas rang, roches-mère de pétrole immatures, etc.) ont pour caractéristique commune que les USB sont distribuées au hasard du fait de la présence de groupements fonctionnels (hydrogénés, oxygénés, soufrés et azotés) qui relient les USB entre elles et des molécules placées entre ces

USB⁵⁰. Pour les précurseurs hydrogénés et légèrement oxygénés, le départ des hydrocarbures liquides atteint son maximum entre 400 et 500°C et une phase plastique peut se former. Vers 500°C qui correspond à la fin du départ des hydrocarbures liquides, le matériau se resolidifie et un semi-coke de nanostructure poreuse est obtenu. Chaque domaine forme une paroi de pore, et la porosité du matériau est due à la désorientation de ces domaines (fig. 2.2).

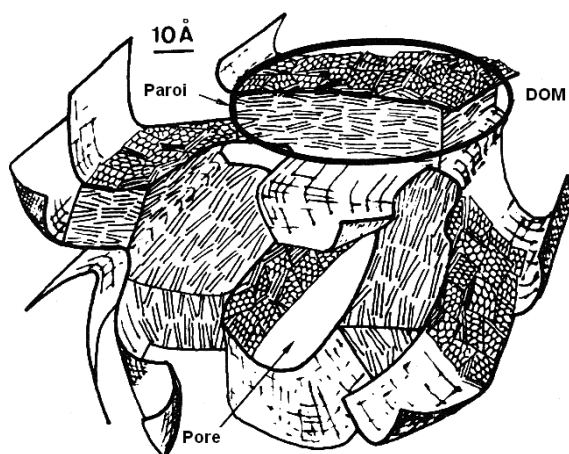


Figure 2.2. Wrinkled-paper model of a coke nanostructure. Here, each wall of pore is constituted of a domain of molecular orientation (DMO)^{52, 53}.

Selon⁵⁴, la taille de ces domaines, ainsi que la porosité de ce semi-coke, dépend de la nature et de la concentration des groupements chimiques dans le précurseur. Les atomes d'oxygène, notamment ceux formant des ponts éther, empêchent la réorientation en parallèle des USB et la formation de grands domaines. A l'inverse, l'hydrogène qui est localisé soit en bordure des USB (C-H aromatiques principalement, C-H aliphatiques), soit au sein de petites molécules hydrocarbonées présente entre les USB, forment un milieu suspensif agissant comme lubrifiant, ce qui favorise la mobilité des USB et leur mise en parallèle pour former des domaines étendus⁵⁰. De plus, lorsque le rapport atomique O/H du précurseur passe de 0,3 à 0,03, la taille des domaines, et donc des pores varie de quelques nanomètres (nanostructure microporeuse) à plusieurs centaines de micromètres (nanostructure et texture lamellaires). Lors de la poursuite de la pyrolyse (vers 1000°C), seuls des hydrocarbures gazeux issus de petits groupements fonctionnels greffés en bordure d'USB sont éliminés. Comme ceci, on obtient un coke, qui n'est pratiquement constitué que de carbone. La nanostructure n'est pas

forcement modifiée (la dimension des domaines reste à peu près constante), tandis que la structure n'évolue que très peu (très légère croissance de la taille des USB).

II.4.b. Procédure de graphitisation

La synthèse de graphite s'effectue par chauffage par effet Joule à 3000°C de certains carbones capables de se transformer ainsi en graphite ⁵⁰. Dans ce cas, on parle de carbones graphitisables. De tels carbones sont caractérisés par des précurseurs quasiment dépourvus d'oxygène réticulant et conduisant donc à des coques de nanostructure lamellaire (taille des domaines : de plusieurs dizaines à plusieurs centaines de nanomètres) ⁵⁰. Des modifications cristallines s'opèrent permettant d'obtenir un graphite "parfait" se caractérisant par une distance de l'ordre de 3,35 Å entre les plans de graphènes. De plus, il se produit une perte de masse de 3 à 5 %, une augmentation d'environ 2 % de la densité apparente, une diminution de 10 à 15 % de résistance à la rupture et des modifications de la résistivité électrique ^{55 49}.

La figure 2.3 représente les étapes de l'évolution de la structure du coke d'anthracène en température. Dans une première étape, on observe une nanostructure lamellaire (USB parallèles au sein de grands volumes). Dans un deuxième stade, les USB se rapprochent de sorte qu'elles s'empilent face à face pour former des colonnes fléchies séparées par des USB restées en travers et formant des cales. Dans un troisième stade ($T > 1500^\circ\text{C}$), les colonnes fléchies coalescées donnent les couches aromatiques continues mais distordues, qui deviennent planes grâce au départ des défauts situés dans le plan moyen de la couche. Cet étape est caractérisée par la formation de carbone turbostratique ⁴⁹. Les couches aromatiques s'aplanissent et forment des domaines cohérents de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres. Cependant, la distance interfeuillet d_{002} (3,367 Å) ⁵⁶ n'atteint pas celle du graphite naturel (3,35 Å).

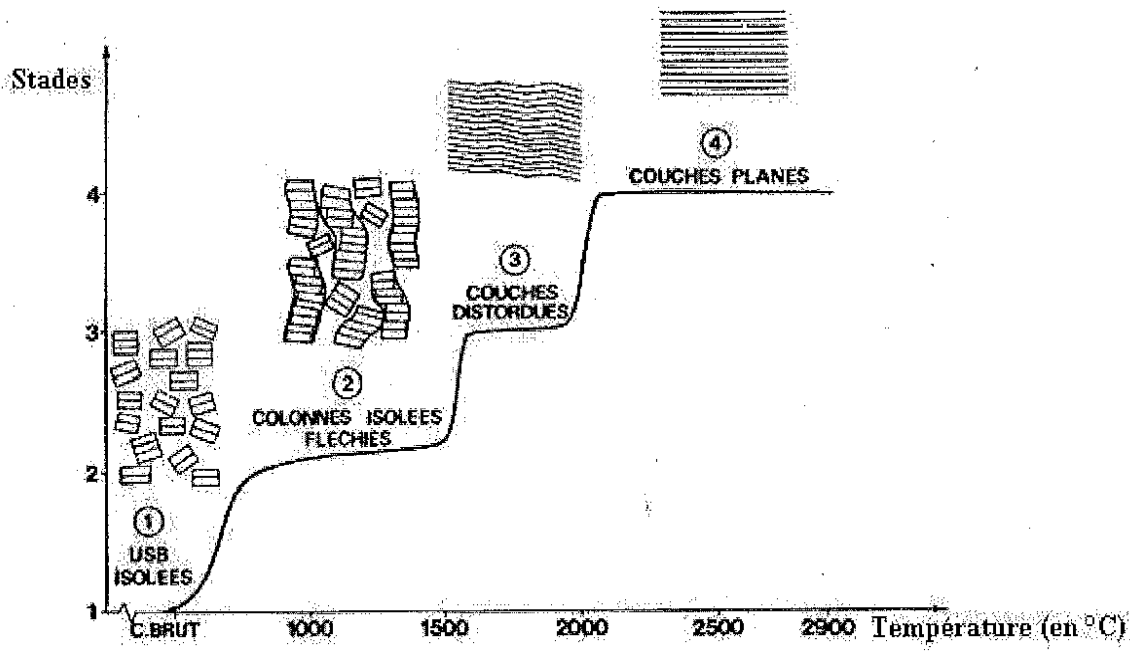


Figure 2.3. Stages of the structural evolution in the carbon during carbonization and graphitization⁴⁹.

III Spectroscopie de diffusion Raman dans les carbones sp^2

III.1. Dispersion des phonons du graphite

Pour interpréter les spectres Raman, une compréhension de la dispersion des phonons dans le graphène est essentielle⁵⁷. Dans ce matériau bidimensionnel, il y a deux atomes de carbones par maille, et donc six branches de dispersion de phonons (voir la fig. 2.4), dont trois sont acoustiques (A), et les trois autres correspondent aux modes optiques (O). Pour les trois modes acoustiques et les trois modes optiques, un représente le mode hors plan (*out-of-plane* (o) en anglais) et les deux autres sont les modes dans le plan (*in-plane* (i) en anglais), l'un longitudinal (L) et l'autre transversal (i)T). Les modes LO et iTO sont dégénérés au point Γ . Les fréquences des phonons ont été observées dans le graphite par diffusion inélastique des rayons X⁵⁸. La théorie de groupes nous informe que le mode dégénéré LO et iTO (de symétrie E_{2g}) au point Γ est actif en Raman, tandis que le mode oTO (de symétrie A_{2u}) est actif en infrarouge.^{59, 60}

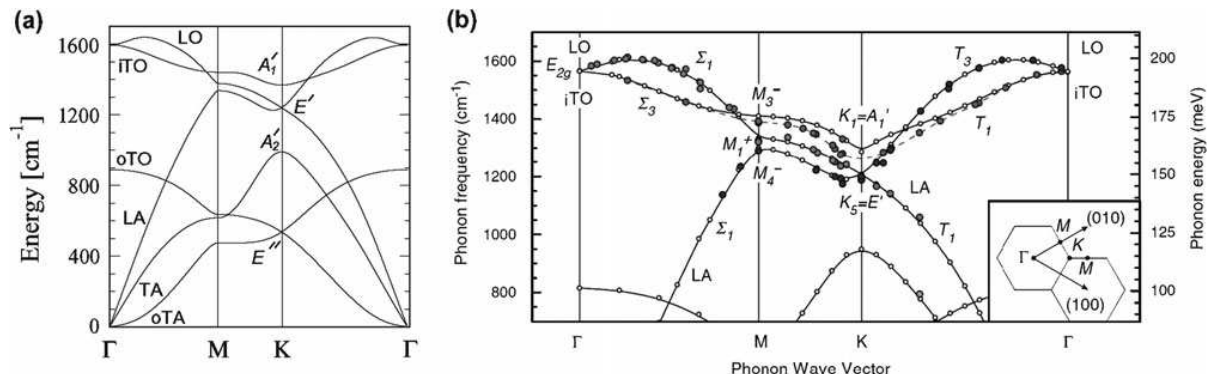


Figure 2.4. (a) Calculated phonon dispersion relations of graphene. LO, iTO, oTO, LA, TA and oTA are phonon modes at the Γ point and A'_1 , E' , A'_2 , and E'' are irreducible representations for phonon modes at the K point. (b) Inelastic X-ray measurements of phonon dispersion relations of graphite.⁵⁷

La dégénérescence des phonons LO et iTO disparaît à l'intérieur de la première zone de Brillouin (ZB) du graphène. Comme on peut le constater le long la ligne Γ -K sur la fig. 2.4,

les branches LO et iTO auront les symétries T3 et T1, respectivement, tandis que les symétries de ces branches le long la ligne Γ -M sont respectivement S1 et S3.

Au point K, le phonon de la branche iTO est non dégénéré et correspond à la symétrie A'_1 . Enfin, pour décrire correctement la dispersion des branches LO et TO proche des points Γ et K, il est très important de considérer le couplage entre les électrons et les phonons⁵⁷ conduisant à un effet intéressant connu sous le nom d'anomalie de Kohn⁶¹. Cette anomalie est responsable du ramollissement des phonons des points Γ et K sélectionnés, augmentant alors la dispersion des phonons proche de ces points dans la ZB. Comme ce sera montré par la suite, les traits Raman importants activés par les défauts sont dus à ces phonons et leurs propriétés reflètent l'anomalie de Kohn.

III.2. Bandes intrinsèques et bandes de défauts

Le spectre Raman du carbone graphitique est connu pour fournir des informations structurales détaillées, ce qui fait de la spectroscopie Raman un outil très fréquemment utilisé ces quatre dernières décennies pour l'étude des matériaux carbonés. Historiquement, elle a joué un rôle important pour la caractérisation du graphite pyrolytique, des fibres de carbonés⁶², des carbonés vitreux, des mousses graphitiques à base de brai^{63, 64}, des rubans nanographitiques⁴⁶, des nanotubes carbonés^{59, 65}, des fullerènes^{66, 67} et du graphène^{42, 68}.

Par exemple, le graphite ordonné de type HOPG est caractérisé par une seule bande située à 1580 cm^{-1} (la bande *G*) au premier ordre du spectre Raman (voir la fig. 2.5a). Cette bande correspond à un mode de vibration doublement dégénéré de symétrie E_{2g} provenant du centre de la ZB et est permise par les règles de sélection Raman pour tous les carbonés sp^2 .

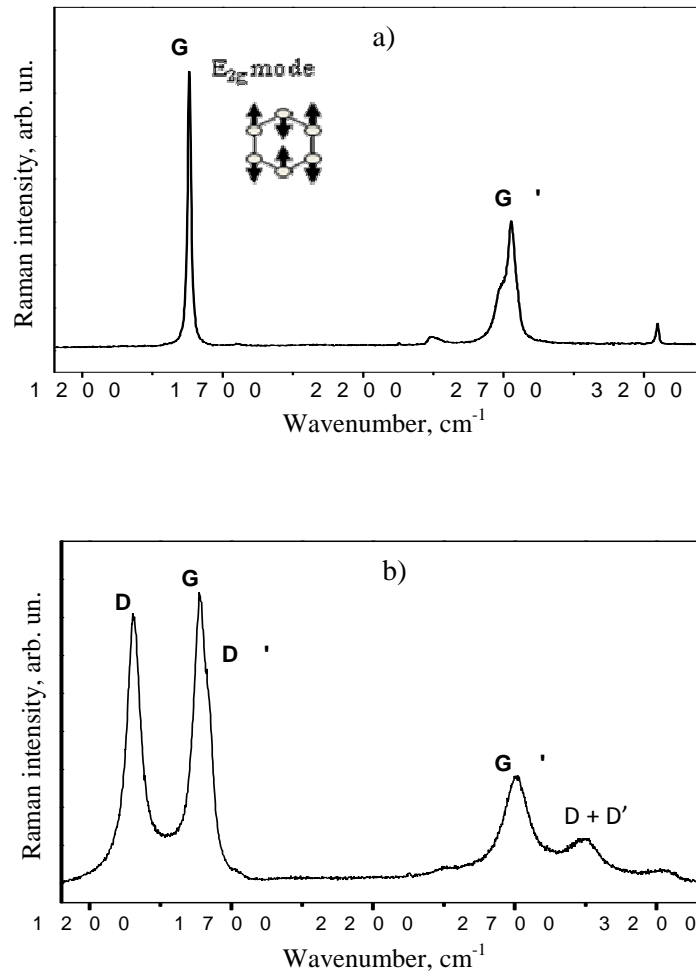


Figure 2.5. Raman spectra of a) HOPG and b) graphite with defects.

Cependant, l'introduction du désordre au sein de la structure (dopage, bordures, défauts,...) rompt la symétrie du cristal et active certains modes de vibration qui devraient être silencieux. Ces bandes Raman supplémentaires de premier ordre s'appellent les bandes de défauts : l'une, dite *D*, s'observe à $\sim 1200\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$ et l'autre, dite *D'*, se situe à $\sim 1600\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$ (voir la fig. 2.5b). La bande *D* correspond au mode de respiration ("breathing mode" en anglais) de symétrie A'_1 impliquant les phonons situés en bordure de la ZB (aux alentours du point K). La bande *D'* est associée aux vibrations du réseau proches du centre de zone de Brillouin.

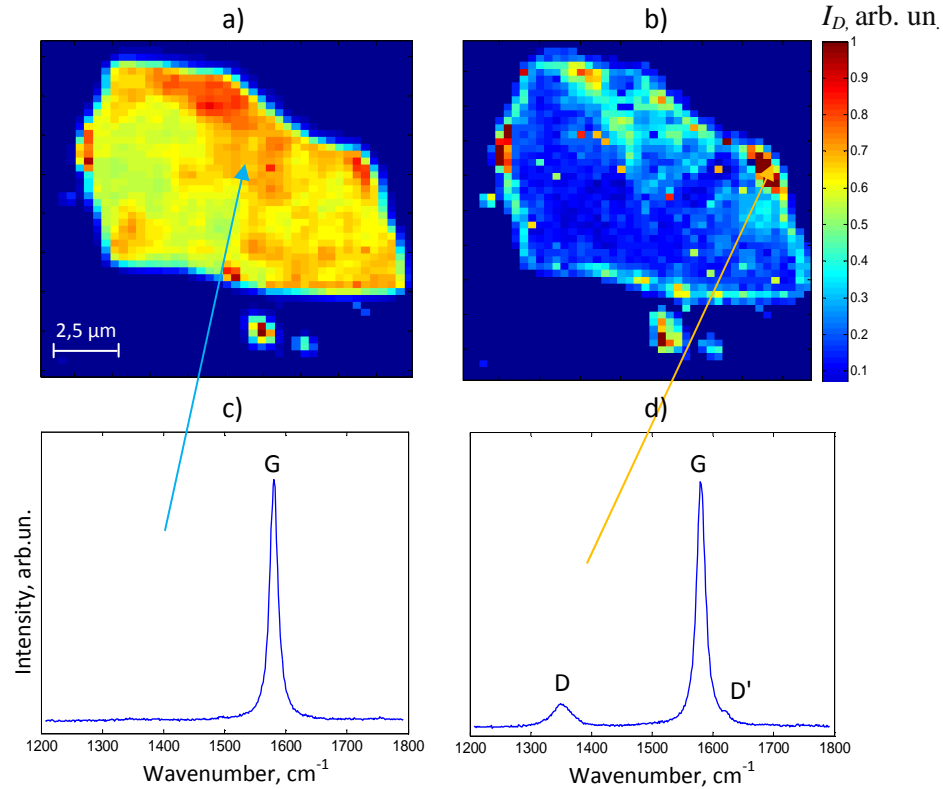


Figure 2.6. a) G band and b) D band Raman images of an HOPG flake on a Si substrate. c) and d) e Raman spectra obtained in regions shown with the blue and orange arrows, respectively. Ar ($\lambda = 514.5$ nm) excitation laser wavelength was used

L'activation de la bande D induite par le désordre est clairement observée sur la figure 2.6 qui montre deux cartographies Raman d'un morceau de HOPG déposé sur un substrat de silicium. Ici, la figure 2.6a montre la distribution spatiale de l'intensité de la bande G, tandis que la fig. 2.6b représente la distribution de l'intensité de la bande D. Les figures 2.6c et 2.6d montrent les spectres Raman, l'un à l'intérieur du morceau de HOPG et l'autre au niveau des bordures des feuillets. Il est évident que l'intensité de la bande G est presque uniforme sur toute la surface de l'échantillon, tandis que la bande D est localisée au niveau des ruptures de symétrie par translation. Comme on le voit aussi, la bande D est accompagnée de la bande D' dans le spectre au niveau des bords de l'échantillon.

Le deuxième ordre du spectre Raman de HOPG est caractérisé par la présence d'une bande relativement intense située à 2700 cm^{-1} ($E_L=2.41\text{ eV}$, $\lambda_L = 514.5\text{ nm}$) (la fig. 2.5a). Cette bande nommée G' (ou 2D) a été citée par Nemanich et Solin^{69, 70} et correspond à

l'harmonique de la bande D, mais par rapport à cette dernière, sa présence est permise par les règles de sélections Raman pour le carbone sp^2 . De plus, l'origine de ces deux bandes est due au même processus physique connu sous le nom du processus de double résonance qui sera discuté dans la partie suivante. Nous observons également l'apparition d'une bande supplémentaire à $\sim 2950 \text{ cm}^{-1}$ (la fig. 2.5b) associée au mode de combinaison D+D' aussi induit par le désordre.

III.3. Le processus de double résonance

La première tentative d'expliquer l'origine et le comportement dispersif en fréquence des bandes D et G' a été présenté par Baranov et al.⁷¹ qui ont proposé que les bandes D et G' dans le graphite soient activées par un processus de double résonance (DR). Ce concept a été ensuite développé par Thomsen et Reich⁷² en 2000 qui ont non seulement calculé la section efficace de diffusion pour le mécanisme de DR activant la bande D, mais ont aussi montré que les vecteurs d'onde q des phonons associés à la bande D (mesurés au point K) pourront se coupler préférentiellement aux états électroniques de vecteurs d'onde k (mesurés au point K') de façon à ce que $q = 2k$. Saito et al.⁷³ ont généralisé le concept de DR pour la bande D dans le graphite et ont montré que cela peut être utilisé pour sonder toutes les branches des phonons proches des points Γ et K de la zone de Brillouin (ZB). La bande D est activée par un processus de DR interbandes, impliquant les états électroniques autour de deux points K non équivalents dans la ZB, tandis que la bande D' apparaissant dans le spectre Raman à $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ provient du processus de DR intrabande, impliquant les états électroniques autour du même point K.

Le schéma du processus de DR pour les carbones sp^2 est présenté sur la Fig. 2.7. Selon ce processus, un électron (1) absorbe un photon à l'état k , puis (2) diffuse à l'état $k+q$, ensuite (3) il rétrodiffuse vers l'état k et (4) enfin émet un photon en se recombinant avec un trou à l'état k . Alors, deux conditions résonantes pour trois états intermédiaires doivent être satisfaites, où l'état intermédiaire $k+q$ est toujours un état électronique réel. Dans le cas des bandes D et D', deux processus de diffusion consistent à une diffusion élastique par les défauts du cristal et une diffusion inélastique par l'émission ou l'absorption d'un phonon, comme on le voit sur la Fig. 2.7. Ici, il faut dire que, dans les carbones sp^2 , la DR peut être mise en jeu même en cas de l'absence de défauts dans la structure. Il s'agit aussi de deux événements de diffusion, mais les deux sont inélastiques, impliquant deux phonons de

vecteurs d'onde opposés. Ce processus donne naissance à la bande G'. En résumé, les bandes D et D' sont considérées comme activées par la DR mettant en jeu un phonon, tandis que la bande G' est le résultat de la DR avec deux phonons⁷⁴.

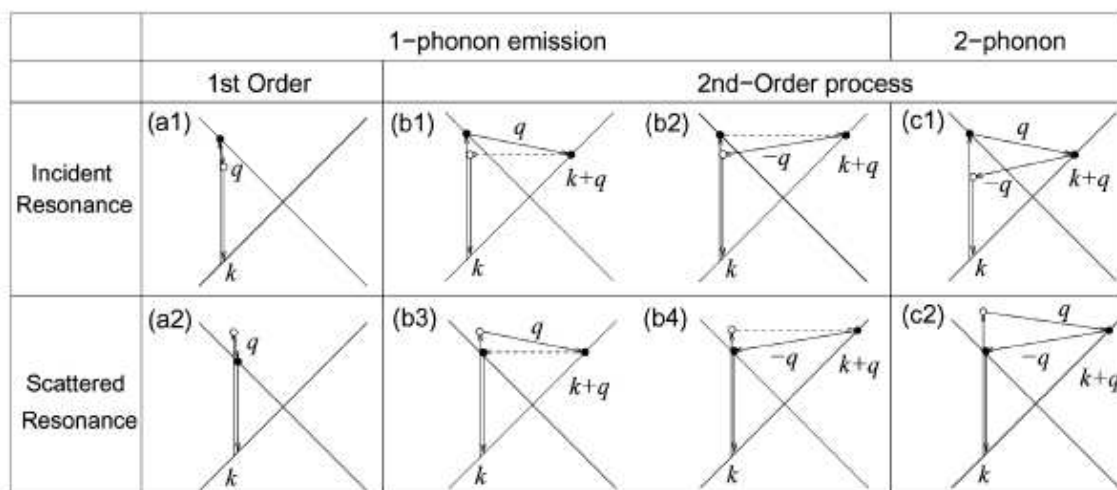


Figure 2.7. (a) First-order and (b) one-phonon second-order, (c) two-phonon second order resonance Raman spectral processes. (top) incident photon resonance and (bottom) scattered photon resonance conditions. For one-phonon, second-order transitions, one of the two scattering events is an elastic scattering event (dashed lines). Resonance points are shown as solid circles.⁵⁷

Selon⁵⁹, la structure électronique du graphène proche du niveau de Fermi est linéaire en vecteur d'onde k qui est schématisé par les lignes solides croisées sur la Fig. 2.7. Le point de croisement correspond à l'énergie de Fermi localisée au point K. Selon⁵⁹ le vecteur q correspondant aux phonons augmente avec l'augmentation de k , Donc, par le changement de l'énergie laser, on peut observer l'énergie de phonon $\hbar\omega(q)$ le long des branches de dispersion des phonons (Fig. 2.7). Cet effet a été observé expérimentalement comme la dispersion de l'énergie de phonon en fonction de E_{laser} ⁵⁹. Un système laser accordable peut directement mettre en évidence le comportement dispersif des bandes D, D' et G' dans le spectre Raman.

Il est à noter que la DR décrite ci-dessus considère uniquement la diffusion des électrons par les phonons. Cependant, ce processus peut aussi se produire par la diffusion des trous. Les spectres Raman de graphène ont été calculés par Venezuela et al.⁷⁵ en se basant sur la théorie de la DR, et dans le cadre de son travail, les électrons et les trous ont été pris en compte pour simuler le processus de diffusion (voir Fig. 2.8). Les résultats obtenus montrent

que les processus de DR dominants sont ceux où les électrons et les trous sont tous les deux impliqués dans la diffusion à cause des interférences quantiques destructives qui détruisent les processus impliquant seulement les électrons ou les trous. De plus, ces mêmes auteurs montrent que les phonons les plus dominants appartiennent à la direction $K \rightarrow \Gamma$ (les phonons intérieurs), et non pas à celle de $K \rightarrow M$ (les phonons extérieurs).

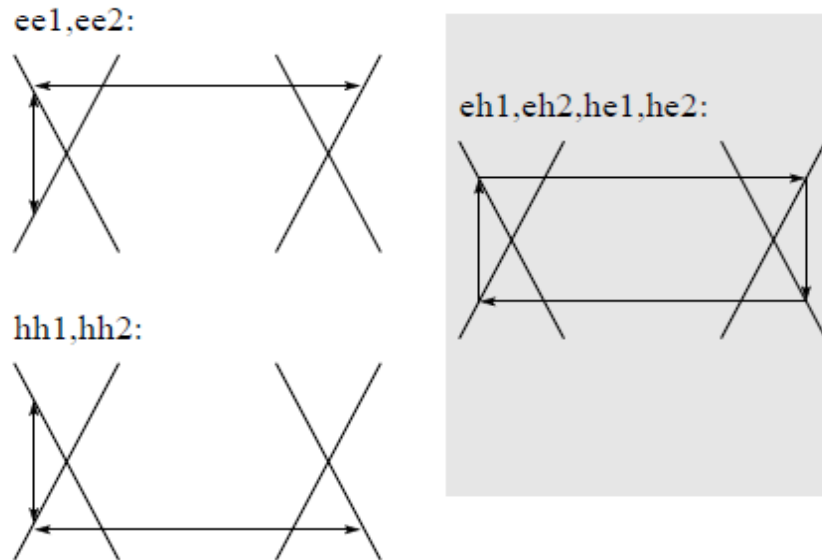


Figure 2.8. The DR process adapted from ⁷⁵. The crosses represent the electronic dispersion near the conic region. The vertical arrows represent the electron/hole (e/h) creation and recombination. The horizontal arrows represent the scattering with a defect or with a phonon. For simplicity only the processes involving a phonon with momentum along the K-M line are shown.

III.4. Estimation du désordre structural des carbones au moyen des rapports d'intensités des bandes D, D' et G

L'estimation du désordre structural des carbones sp^2 par spectroscopie Raman suscite un grand intérêt chez plusieurs spécialistes dans le monde. Les premiers essais ont été rapportés en 1970 par Tuinstra et Koenig ⁷⁶ qui ont proposé un paramètre basé sur le rapport d'intensités des bandes D et G (I_D/I_G) pour évaluer la taille de cristallites dans le plan (L_a) pour les carbones désordonnés. Il est connu que le paramètre I_D/I_G est sensible au degré d'ordre structural : plus la structure du matériau est ordonnée, plus ce paramètre diminue, et vice-versa. Après ce travail novateur, le rapport (I_D/I_G) a été largement utilisé pour estimer L_a , ainsi que le degré de désordre dans les carbones sp^2 .

IV Influence d'un endommagement et d'un recuit sur la structure des carbones.

IV.1. Introduction

Le carbone est connu pour sa sensibilité aux différents types de sollicitations externes tels que les sollicitations thermiques (à hautes températures ou pyrolyse), mécaniques (polissage) ou par irradiation. Ces sollicitations induisent des évolutions structurales importantes. Dans les cas d'irradiation et de polissage, les défauts sont introduits dans la structure du carbone (voir la Fig. 2.9), tandis qu'à contrario la pyrolyse réduit la quantité de défauts et favorise l'augmentation de la taille des cristallites.

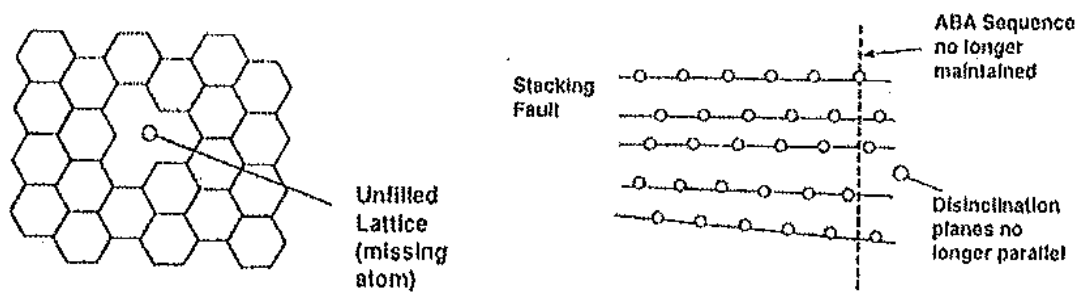


Figure 2.9. Scheme of the imperfections (holes, defects in ABA sequence, declinations) that can be found in the crystallites of graphite ⁷⁷

IV.4. Effet de traitement thermique

Le traitement thermique permet non seulement de réduire significativement le nombre des défauts présents dans les carbones sp^2 , mais aussi de contrôler la taille des cristallites. Par l'augmentation de la température de traitement dans la gamme 1000-2900 ° C, nous pouvons augmenter généralement la taille des cristallites le long des plans de graphène (L_a).

La figure 2.10 montre les images TEM (transmission electron microscopy) des cristallites ⁷⁸ provenant de réflexions (001), ainsi que les spectres Raman des échantillons pyrolysés à 1600, 2000 et 2900°C, chacun correspondant à différents degrés de désordre, utilisant une source laser avec $\lambda = 514.5$ nm ($E_\lambda = 2.41$ eV). Les zones périphériques lumineuses sur les images TEM correspondent aux franges de moiré. C'est grâce au fait que deux cristaux légèrement tournés et orientés normalement au faisceau d'électrons incident, donnent naissance à deux faisceaux 11(0) assez proches l'un de l'autre pour interférer, et donc les franges de moiré apparaissent, tandis que le cristal qui ne satisfait pas la condition de Bragg reste sombre. L'évolution de la taille des cristallites et le rapport d'intensités I_D/I_G avec l'augmentation de la température de traitement peuvent être mis en évidence ^{43, 76}. Effectivement, les images TEM montrent une bonne homogénéité structurale des échantillons traités thermiquement. A 2900 °C, le coke d'anthracène est caractérisé par des cristallites larges, comme le montre l'image TEM et la faible bande de défauts sur le spectre Raman.

a)

b)

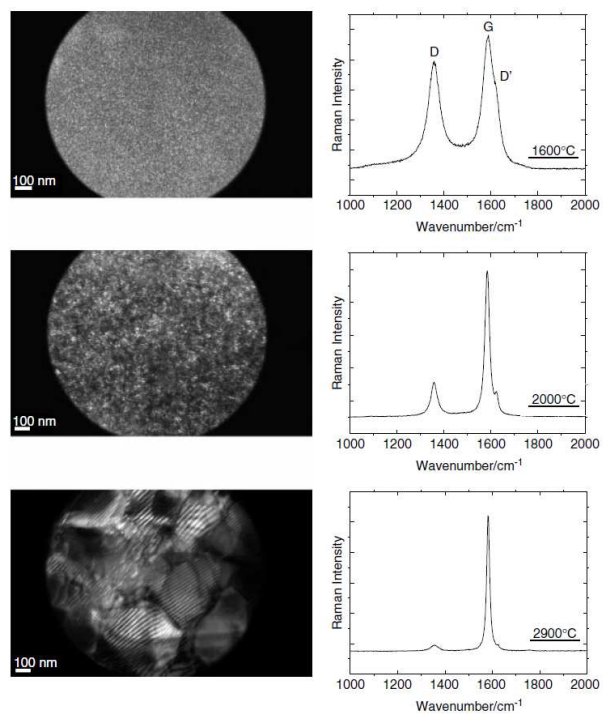


Figure 2.10. a) TEM images of the anthracene-based coke heated at varying temperatures 1600, 2000 and 2900°C, and b) their relative Raman spectra recorded with a laser excitation energy of 2.41 eV⁴⁰.

IV.3. Effet du polissage

Le processus du polissage des matériaux carbonés apparaît dans certains cas une étape indispensable avant leur caractérisation par spectroscopie Raman. Le polissage permet par exemple de distinguer les différents constituants de carbones dans les composites carbone-carbone ou de détecter les carbones extraterrestres (phases de carbone présentes dans les météorites) parmi les phases opaques métalliques.^{39, 40} Cependant, de telles préparations de l'échantillon carboné modifient considérablement le spectre Raman. La figure 2.11 illustre les cartographies Raman de la surface d'un échantillon à base de fer (montré par la couleur bleue foncée) contenant des inclusions de coke d'anthracène traité thermiquement à 1200°C. Les cartographies sont reconstruites avec la largeur de la bande G ($FWHM_G$) et le rapport d'intensités I_D/I_G . On voit clairement que l'évolution de I_D/I_G est inhomogène en couleur, tandis que l'évolution de $FWHM_G$ reste quasiment homogène en couleur jaune, montrant la stabilité de la largeur de la bande G même après le traitement mécanique.

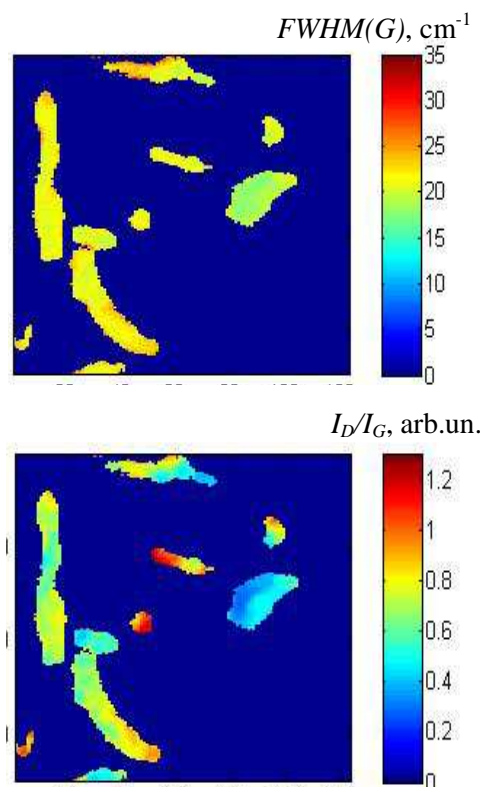


Figure 2.11. Raman maps of the D and G band parameters. Upper part : FWHM of G-band, lower part : I_D/I_G ratio.

V Oxydes d'uranium

V.1. Introduction

L'oxyde d'uranium désigne l'un des oxydes de l'élément uranium. Il peut s'agir :

- du **dioxyde d'uranium** ou *oxyde d'uranium IV* de formule chimique UO_2 ;
- du **trioxyde d'uranium** ou *oxyde d'uranium VI* de formule chimique UO_3 ;
- du **tétraoxyde d'uranium** ou *peroxyde d'uranium* de formule chimique UO_4 également appelé *peroxyde d'uranyle* (et alors écrit UO_2O_2) ;
- de l'**octaoxyde de triuranium** de formule chimique U_3O_8 ,

Parmi ces formes d'oxydes d'uranium, les plus répandues sont les solides U_3O_8 et UO_2 . Le deuxième est le plus stable des composés d'uranium et le plus fréquemment trouvé dans la nature. Le dioxyde UO_2 est communément utilisé dans le combustible des réacteurs nucléaires. En raison de leur stabilité, ces oxydes sont aussi généralement choisis pour l'entreposage ou le stockage de l'uranium.

V.2. Utilisation des oxydes d'uranium dans les réacteurs nucléaires

Dans le domaine de l'énergie nucléaire, les oxydes d'uranium s'utilisent fréquemment pour la préparation des pastilles (cylindres d'environ 0,8 cm de diamètre et d'une dizaine de grammes) qui constituent l'élément de base du combustible nucléaire dans les réacteurs à eau légère (réacteurs à eau sous pression ou réacteurs à eau bouillante). Ces pastilles en céramique sont très résistantes aux hautes températures (plus de 2000°C). Elles sont introduites dans de longs tubes métalliques (ou gaines) de 4 mètres de long bouchés à leurs deux extrémités, pour former « un crayon » contenant environ 300 pastilles. Les crayons sont regroupés dans une structure métallique de section carrée pour constituer un assemblage de combustible (voir la Fig. 2.12). Chaque assemblage dans le cœur du réacteur comporte environ 250 crayons.



Figure 2.12. The pellets of the nuclear fuels.

V.3. Le dioxyde d'uranium : structure et propriétés

Le dioxyde d'uranium est un solide noir dont la maille cristalline est constituée d'atomes d'uranium en sous-réseau cubique à faces centrées et d'atomes d'oxygène en sous-réseau cubique, l'ensemble correspondant au groupe ponctuel O_h ⁷⁹ (voir la Fig. 2.13). C'est le constituant naturel de la pechblende, qui est le principal minéral d'uranium. Le dioxyde d'uranium a la même structure cristalline que la fluorine CaF_2 , qui est également celle des dioxydes de neptunium et de plutonium.

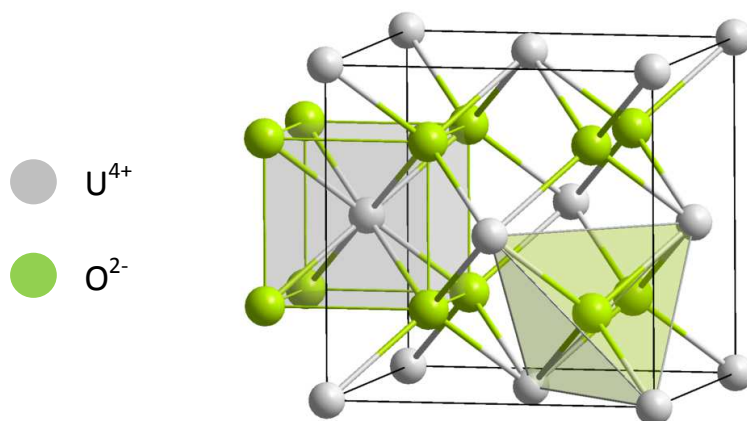


Figure 2.13. Structure of uranium dioxide.

Le dioxyde d'uranium est un matériau semi-conducteur aux propriétés particulièrement intéressantes⁸⁰ :

- sa largeur de bande interdite est de 1,3 eV, intermédiaire entre celles du silicium et de l'arséniure de gallium GaAs, proche de l'optimum d'efficacité pour l'absorption du rayonnement solaire ;
- sa constante diélectrique est voisine de 22, contre seulement 11,2 pour le silicium et 14,1 pour le GaAs, ce qui rend possible la réalisation de circuits intégrés ayant une plus forte densité d'intégration qu'avec Si et GaAs ;
- son coefficient Seebeck à température ambiante est de l'ordre de 750 $\mu\text{V}/\text{K}$, près du triple de celui de la plupart des matériaux étudiés pour les applications thermoélectriques ;

- tout comme l'octaoxyde de triuranium U_3O_8 , le dioxyde d'uranium UO_2 est une céramique résistante aux températures élevées, jusqu'à 2 300 °C, ce qui le rend apte à servir pour des applications à haute température ;

- le dioxyde d'uranium a également une bonne tenue aux radiations, ce qui permet de l'utiliser pour réaliser des composants électroniques durcis aux radiations.

L'une des propriétés remarquables du dioxyde d'uranium est sa très faible conductivité thermique qui conduit à devoir limiter le diamètre des crayons combustibles de façon à plafonner la valeur de la température de cœur des crayons. Elle peut aussi engendrer des surchauffes locales au cœur du combustible nucléaire.

Les propriétés électriques du dioxyde d'uranium sont très sensibles à sa stœchiométrie. Ainsi, la conductivité électrique de $UO_{1,994}$ est inférieure de plusieurs ordres de grandeur à celle de $UO_{2,001}$. Ceci, avec la difficulté à maîtriser le dopage de ce matériau, constitue un obstacle au développement du dioxyde d'uranium comme matériau semi-conducteur.

V.4. Sur- et sous-stœchiométrie des oxydes d'uranium

En détails, différentes configurations stœchiométriques sont présentées dans la thèse de Pizzi ⁸¹. Ici, nous nous limitons juste aux aspects généraux : la non-stœchiométrie constitue une propriété particulière d' UO_2 . Les formes UO_{2+x} peuvent exister à haute température en solution solide avec $-0.4 < x < +0.3$ selon Manara et Renker ³¹. Néanmoins, la symétrie cubique et la structure fluorine sont préservées jusqu'à $x = 0.25$, même à température ambiante, où les atomes d'oxygène en excès ont tendance à se regrouper et former une composition U_4O_9 de groupe spatial $\overline{I43d}$, sans affecter la symétrie du sous-réseau uranium. Dans le cas des oxydes sous-stœchiométriques ($x < 0$), les lacunes d'oxygène sont prépondérantes, tandis que dans la région sur-stœchiométrique ($x > 0$) les atomes d'oxygène en excès se placent sur les sites interstitiels octaédriques. Cette propriété est due à la présence de la couche électronique 5f partiellement remplie dans l'uranium, et à la possibilité de l'atome U de changer facilement de valence : +3, +4, +5, ou +6 ³¹. Quelques structures cristallines pour $x > 0$ sont visualisées sur la Fig. 2.14.

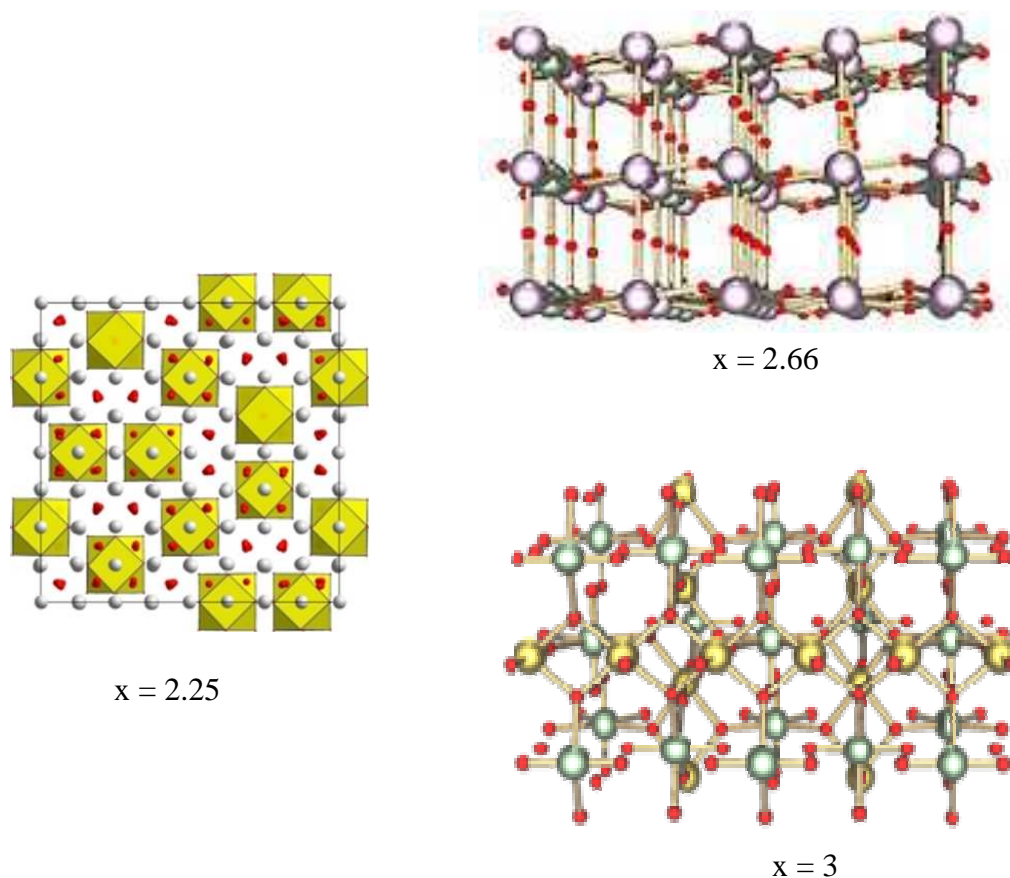


Figure 2.14. Crystalline structures of the uranium oxides UO_x depending on x .

VI Signatures Raman d'UO₂ vierge et endommagé

VI.1. Introduction

Les premières publications sur les oxydes d'uranium sont parues dans les années 50 et décrivaient les modifications cristallines sur la base de données cristallographiques obtenues par DRX ^{82 83 84}. Les premiers rapports sur des études de matériaux à base d'uranium au moyen de méthodes spectroscopiques concernaient la spectroscopie infrarouge sur les sels d'uranyles ⁸⁵. Cela permit d'établir les pics d'absorption venant du groupe UO₂²⁺. Cependant, personne n'avait réussi à corréler les spectres observés avec les distances U-O ou à calculer les constantes de force. Ce qui a été établi par Jones ^{86, 87} qui, en discutant les spectres vibrationnels des complexes uranyles, a réussi à calculer la distance U-O de quelques composants contenant l'ion uranyle, ainsi que ses constantes de forces. Parmi les plus anciennes publications consacrées aux études détaillées des systèmes UO_x, on peut citer celle de Hoekstra et al. ^{88, 89} qui ont passé en revue les méthodes de préparation pour UO₃, ayant décrit certaines des propriétés des phases de trioxyde et indiqué quelques relations de phases entre UO₃ et U₃O₈.

Les oxydes d'uranium de différentes stœchiométries ont été étudiés par plusieurs groupes scientifiques depuis des dizaines d'années. Comme exemple, on peut citer le papier consacré à la caractérisation des systèmes uranium- oxygène au moyen de la spectroscopie infrarouge ⁹⁰, dans lequel les systèmes UO_{2+x}, x = 0, 0,05, 0,08, 0,18, 0,25 et 0,67 ont été examinés avec pour but de distinguer les solutions solides de l'oxygène dans UO₂ du mélange UO₂-UO_{2.25}.

Les premiers papiers sur les études des systèmes oxydes d'uranium par spectroscopie Raman ont été publiés dans les années 70. ⁹¹ Plus tard, Schoenes ⁹² a extensivement étudié l'oxyde d'uranium par plusieurs techniques spectroscopiques. Cependant, le problème de cette époque était que quasiment personne ne pouvait envisager d'interprétation satisfaisante pour le spectre Raman complet de cet oxyde. Selon l'information présente dans les rapports publiés à la fin des années 80, Graves ⁹³ était le premier auteur qui a réussi à associer correctement les raies observées dans les spectres Raman polarisés des monocristaux d'UO₂ aux composantes du tenseur de diffusion. De plus, il a fait aussi des mesures Raman sur des frittés

d'UO₂ poly-cristallin implantés avec des ions krypton afin de détecter la présence de défauts induits par irradiation dans ce système.

VI.2. Spectres Raman d'UO₂ vierge

Selon la structure cubique avec le groupe ponctuel O_h , la théorie des groupes prédit pour UO₂ stœchiométrique un mode Raman (T_{2g}) et un mode infrarouge (T_{1u})⁹⁴. Le tenseur de diffusion Raman T_{2g} a la forme suivante :

$$T_{2g} = \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} \quad (3.2)$$

Dans le spectre Raman d'UO₂, la bande associée au phonon T_{2g} est positionnée à 445 cm⁻¹ (voir la Fig. 2.15).

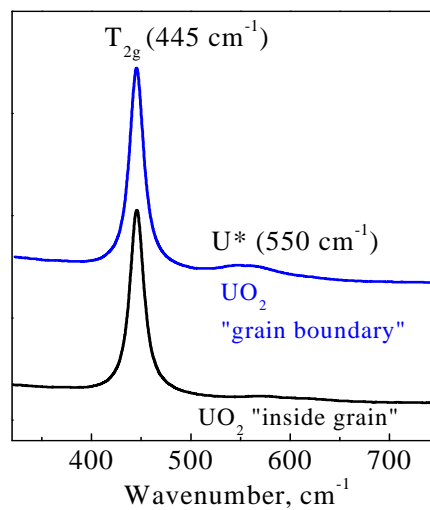


Figure 2.15. Raman spectrum of UO₂ pristine ceramic.

Donc, théoriquement le spectre Raman d'UO₂ monocristal doit être constitué d'une seule raie T_{2g} . Dans la céramique, on s'attend à ce que l'intensité de la raie Raman dépende des orientations relatives des polarisations des faisceaux laser incident et Raman diffusé avec les axes cristallographiques^{14, 95}. Dans le cas d'une céramique UO₂ une raie supplémentaire à

$\sim 550 \text{ cm}^{-1}$, large et faible en intensité, d'origine inconnue (nommée la bande U*), est également observée au niveau des joints de grains^{30, 38}.

VI.3. Spectres Raman d' UO_2 irradié

Pendant le cycle de vie du combustible nucléaire, la désintégration alpha des actinides induit des " défauts " à différentes échelles (électronique, atomique et mésoscopique). La compréhension des liens entre création et évolution de ces défauts reste un des points-clés scientifiques concernant la connaissance de l'endommagement dans l' UO_2 . Malheureusement, l'étude expérimentale de l'évolution d' UO_2 sous irradiation est compliquée de par l'utilisation limitée de la caractérisation *in situ*. Récemment, un setup Raman couplé avec un accélérateur cyclotron permettant des mesures *in situ* a été développé au laboratoire CEMHTI (voir la fig. 2.16). Cet équipement permet la surveillance en temps réel des changements structuraux induits par l'irradiation de l'échantillon.

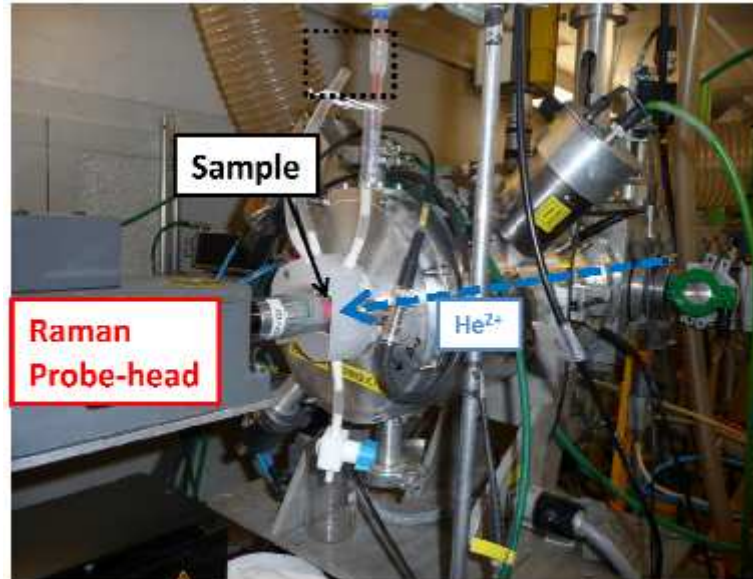


Figure 2.16. The *in situ* Raman probe-head “at work” in the cyclotron irradiation chamber of CEMHTI.

Le plus souvent, les caractérisations Raman des échantillons ayant subi un endommagement par irradiation, sont faites *post mortem* (Fig. 2.17).

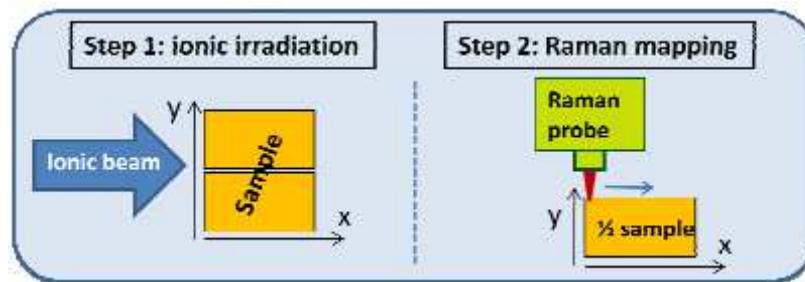


Figure 3.17. Experimental procedure for a *post mortem* high resolution Raman mapping.

La figure 2.18 montre les spectres Raman enregistrés sur la céramique d' UO_2 irradiée avec des ions He^{2+} de ≈ 25 MeV (en *a*, fluence de 1.6×10^{16} He/cm^2) et celle ayant subi une altération par radiolyse de l'eau 38 (en *b*). Dans les deux cas, on voit clairement l'apparition de trois bandes supplémentaires (U_1 , U_2 , U_3) dans la gamme $450\text{-}700\text{ cm}^{-1}$. Dans le cas de la radiolyse, des pics supplémentaires sont observés dans la gamme $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$.

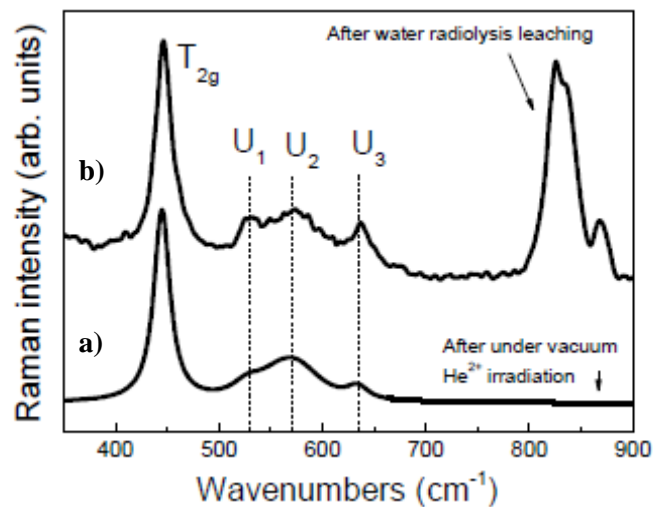


Figure 2.18. Typical Raman spectra of UO_2 a) previously irradiated (bottom) and b) after leaching (top) 38 .

VI.3.a. Origine des bandes supplémentaires dans les spectres Raman d' UO_2 irradié

Le triplet (U1, U2, U3) sur la fig.2.18 est la signature des modifications structurales dans UO_2 . Les bandes de défauts sont nommées ainsi par Guimbretière et al.¹¹ qui relient leur apparition à un dépôt d'énergie lors de l'irradiation ionique de l'échantillon : U2 (575 cm^{-1}) serait dû à l'activation du mode LO interdit en diffusion Raman dans la structure fluorine idéale⁹⁶, tandis que U3 (634 cm^{-1}) serait dû au défaut sur-stœchiométrique (UO_{2+x}) de symétrie cuboctaédrique comme présente dans la structure cristalline d' $\text{UO}_{2,25}$ non irradié³³. L'association du pic U1 (530 cm^{-1}) est moins évidente. Guimbretière et al.³⁸ supposent que cette signature peut être due aux défauts locaux sous-stœchiométriques (UO_{2-x}), car les défauts sur-stœchiométriques UO_{2+x} observés à travers la raie U3 doivent être compensés par des défauts sous-stœchiométriques.

Cependant, les bandes U2 et U3 ont déjà été observées lors d'études focalisées sur les changements en stœchiométrie des échantillons UO_{2+x} ⁹⁷⁻¹⁰⁰ et $(\text{U,Pu})\text{O}_{2-x}$ ¹⁰¹, tandis que la raie U1 a été observée dans les spécimens SIMFUEL et a été alors associée à la phase oxyde dopante¹⁰². Par ailleurs, toutes ces bandes ont été régulièrement observées dans les systèmes d' UO_2 chimiquement modifiés, mais sans avoir subi d'irradiation. Cependant, selon l'observation de Guimbretière et al.³⁸, ces bandes augmentent simultanément avec le transfert d'énergie des ions et pénétration de He^{2+} : d'une part, les bandes de défauts peuvent provenir de réorganisations structurales locales faisant intervenir les lacunes et interstitiels d'U et O induits par l'irradiation, et d'autre part peuvent provenir de modes Raman activés par un abaissement de la symétrie induit par l'He implanté.

L'apparition des bandes dans la gamme $800-900 \text{ cm}^{-1}$ dans le cas d' UO_2 ayant subi la radiolyse s'explique par la création de couche modifiée formée de studtite et schoepite^{32, 36}.

VII CONCLUSIONS

Les matériaux étudiés étant les objets de cette partie - les dioxydes d'uranium et les nanographites sont introduits. On a discuté les propriétés structurales et physico-chimiques et les signatures Raman en se basant sur les données bibliographiques. Ces connaissances seront mises à profit par la suite dans la partie expérimentale. Ces matériaux ont pour point commun d'avoir déjà été très étudiés, la bibliographie citée ici n'est qu'une petite partie de la littérature existant sur le sujet. Ils sont donc déjà très connus et ainsi constituent des matériaux modèles idéalement placés pour tester les approches de traitement de données que nous allons aborder dans le chapitre suivant.

Chapitre 3 : « BIG DATA Raman » : Structure des données et extraction d'information spectrale

Dans ce chapitre, la gestion des données Raman volumineuses, y compris les données acquises pendant la cartographie Raman, est présentée. La présentation commence par la description de la structure des données cartographiques en hypercubes spectraux. Ensuite, on présente la façon de gérer des données volumineuses en employant des méthodes qui permettent d'extraire les paramètres spectroscopiques (intensité, position et largeur des raies) au moyen de fonctions d'ajustement des profils spectraux et de méthodes d'analyse statistiques. Parmi ces dernières, l'analyse en composantes principales (ACP) et les méthodes de classification sont discutées en détails, et pour expliquer le fonctionnement de chacune de ces méthodes, nous utiliserons nos données expérimentales traitées au moyen du code RAMA. Ce dernier a été écrit durant la thèse sur la plateforme MATLAB et est dédié à la gestion des données Raman volumineuses. RAMA permet ainsi le traitement des données cartographiques Raman par ajustement avec les fonctions spectroscopiques usuelles ainsi que par ACP. Il permet également de visualiser les résultats de ce traitement.

Mots clés : hypercubes spectraux, représentation cartographique des surfaces des matériaux, routine RAMA, gestion des données, paramètres spectroscopiques, ACP, méthodes de classification, distances et similarités, représentation des données en nuages, dendrogrammes.

I Données Raman volumineuses (Big Raman Data)

I.1. Structure de données en imagerie Raman

Un jeu de données acquises en imagerie Raman est constitué de l'ensemble des spectres enregistrés en chaque point du maillage choisi à la surface de l'échantillon. Chaque spectre, étant une intensité en fonction du nombre d'ondes, est discrétisé et numériquement stocké comme un vecteur à deux dimensions, de longueur m déterminée par le nombre de ses éléments, ou intensités dans la gamme spectrale x_s ($s = 1 : m$). Par conséquent, l'image Raman forme un hypercube de dimension 4 ($h \times l \times m$), où h et l sont respectivement les dimensions spatiales x et y de la surface mesurée (la fig. 3.1). Chaque spectre dans cet hypercube peut être représenté comme un parallélépipède carré et formé par les nombres d'ondes à ces coordonnées (x,y) (en bleu, la fig.3.1). Pour les valeurs h des coordonnées x et valeurs l des coordonnées y , le nombre total des spectres enregistrés égale $n = h \times l$.

La visualisation la plus simple de l'image spectroscopique consiste à choisir l'intensité Raman pour un nombre d'ondes particulier et à tracer sa valeur en chaque point (x,y) de l'échantillon (i.e., une image avec les couleurs correspondant aux valeurs de l'intensité). Une analyse plus avancée consiste à remplacer l'intensité Raman par un autre paramètre issu des données spectroscopiques (position ou largeur de raie, pondération spectrale d'un spectre de référence, score obtenu par ACP, etc...).

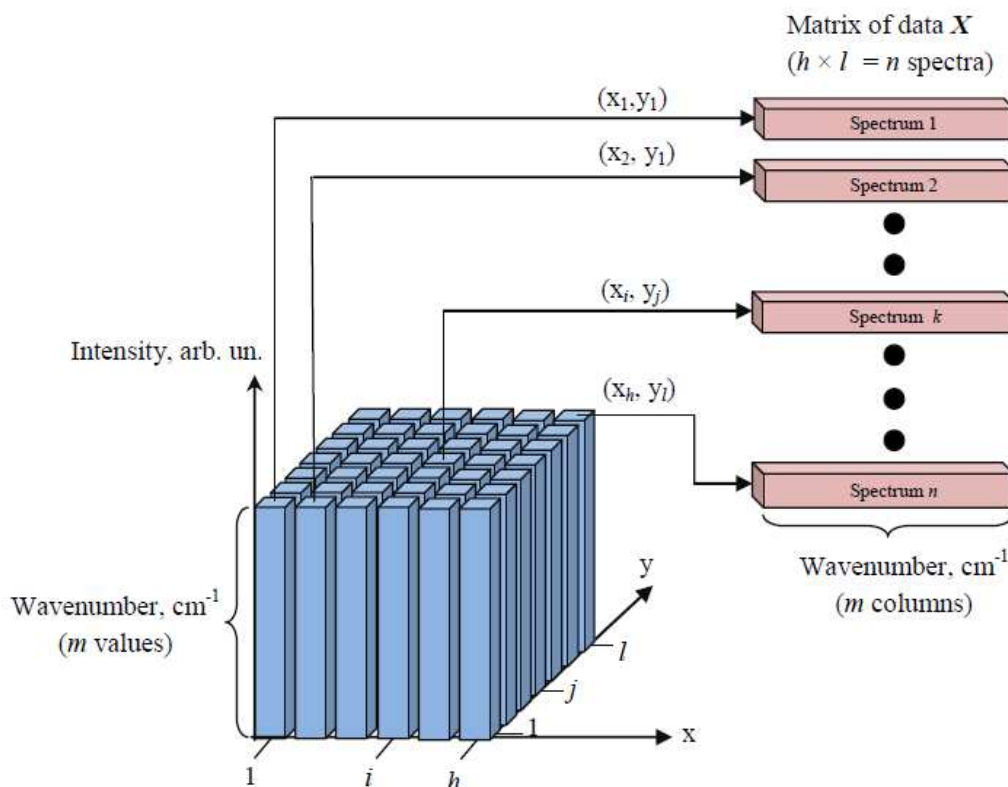


Figure 3.1. Representation of 3D Raman mapping data and their conversion in 2D matrix.

I.2. Gestion d'ensembles de données Raman

Dans cette étude, la plupart des données spectroscopiques traitées sont des ensembles de spectres Raman obtenus soit durant une procédure d'imagerie Raman sur un échantillon, soit sur une série d'échantillons en spectroscopie Raman ponctuelle. Ces spectres obtenus ont été stockés en matrice 2D, comme on l'avait montré dans la *partie I.1*.

Toutes les procédures de traitement des données ont été effectuées au moyen du logiciel Matlab. L'ensemble des actions composant le traitement des données se trouve dans le code RAMA (Raman Mapping Analysis). Ce code écrit durant la thèse inclut des parties permettant :

- la lecture des données du format *.txt* et l'extraction des paramètres nécessaires dans l'espace de travail de Matlab ;
- le stockage des données en matrice 2D (voir la fig. 3.1) ;

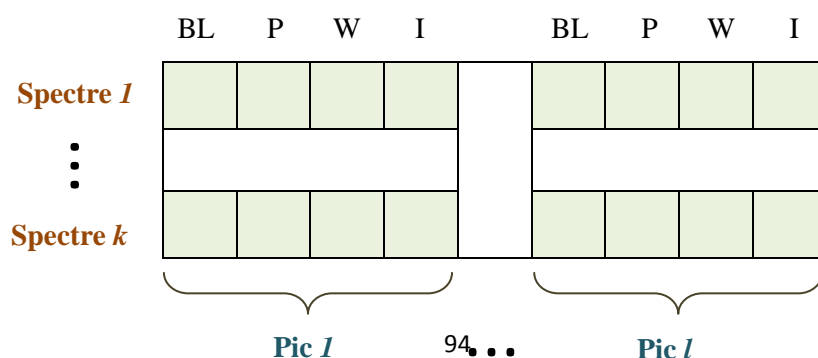
- l'ajustement des spectres un par-un au moyen des fonctions spectroscopiques usuelles et le stockage des paramètres des raies désirées;
- la reconstruction des images avec différents paramètres de raies ;
- l'analyse statistique et multivariée.

I.3. Extraction de paramètres spectroscopiques d'ensembles de spectres Raman

L'extraction d'information spectrale au moyen d'une procédure d'ajustement classique par des profils spectroscopiques (*partie I.5.c.ii., Chap. 1*) est une des méthodes les plus utilisées pour l'analyse des spectres Raman, et peut être appliquée non seulement dans le cas de spectres isolés, mais aussi sur des séries de spectres comme celles obtenues lors d'imagerie Raman.

La procédure d'ajustement implique trois étapes : le choix des profils initiaux (forme de raie selon les *Eqs. 1.9-1.11 (partie I.5.c.ii., Chap. 1)* et ligne de base), le choix des paramètres initiaux (largeur, hauteur, position), et la minimisation des carrés des déviations entre les données Raman observées et calculées. La routine qui est utilisée pour cette procédure permet de choisir le profil de chaque pic ou d'utiliser le même profil pour tous les pics et d'extraire les paramètres de chaque raie (*Eqs. 1.9-1.11 – partie I.5.c.ii., Chap. 1*).

Le nombre de spectres acquis lors d'une cartographie peut atteindre plusieurs centaines de milliers, et bien évidemment l'ajustement individuel de chaque spectre est inconcevable. Donc, la procédure d'extraction des paramètres des raies nécessite un moyen permettant d'ajuster l'ensemble des spectres de manière automatique. De plus, les résultats finaux sur la cartographie peuvent être visualisés sous forme d'images en choisissant les paramètres d'une seule raie ou plusieurs raies. Le tableau final des résultats pour l pics des k spectres est formé de manière suivante :



Ici, pour chaque pic, les colonnes sont associées aux lignes de base (BL), position (P), largeur (W) et intensité (I), respectivement.

Dans cette étude, en général, les ajustements ont été effectués avec la fonction de Lorentz représentée dans *la partie I.5.c.ii., Chap. 1* par l'*Equation 1.10*. Cette équation est associée à un seul pic, et dans cas d'un spectre à plusieurs pics, il faut faire la somme de ces profils

$$I_{L_{res}} = \sum_{j=1}^n I_{L_j} \quad (2.1)$$

Malgré sa simplicité et sa capacité à fournir les valeurs des paramètres de raies dans le cas de jeux de données volumineux, la procédure d'ajustement présente aussi des inconvénients :

- dans le cas de faible rapport signal/bruit, il est difficile de déterminer correctement les paramètres des pics;
- dans le cas de spectres très proches, il est difficile de détecter les différences entre les paramètres spectraux.

A la vue de ces inconvénients, il semble judicieux de considérer d'autres procédures de traitement des données en complément des procédures d'ajustement.

II Mise en œuvre des méthodes d'analyse multivariées

II.1. Introduction

Les objectifs en analyse de données sont de répondre aux problèmes posés par des tableaux de grandes dimensions.. Les méthodes d'analyse de données doivent donc permettre de représenter synthétiquement de vastes ensembles numériques pour faciliter l'opérateur dans ses décisions. Pour cela, le choix de la représentation graphique est primordial.

Il est donc nécessaire de recourir à des méthodes d'analyse statistique multivariée pour réduire le volume de données d'une part et caractériser les résultats obtenus d'autre part. L'analyse multivariée, au sens large, désigne l'ensemble des méthodes d'analyse statistique qui traitent simultanément plus d'un paramètre mesuré. C'est à l'analyse multivariée que l'on recourt notamment pour déterminer le degré de corrélation entre deux ou plusieurs paramètres mesurés via l'estimation de la relation entre ces paramètres.

Nous aborderons dans cette partie deux types de techniques, utiles à la caractérisation de données volumineuses:

- l'Analyse en Composantes Principales (ACP);
- les méthodes de classification basées sur la similarité entre objets.

Ces deux méthodes s'utilisent fréquemment pour traiter les données spectroscopiques de gros volume obtenues sur plusieurs types de matériaux : les biomatériaux et médicaments ¹⁰³⁻¹¹⁰, les nanotubes ¹¹¹⁻¹¹⁵ de différents types et compositions, les nanoparticules ¹¹⁶, les produits alimentaires ¹¹⁷⁻¹¹⁹, les matériaux génétiques ¹²⁰ et géomatériaux ^{121, 122}. Cependant, dans ces exemples il s'agit de leur emploi « classique » consistant à une réduction et une classification des données, tandis que dans cette thèse l'application de ces méthodes est plutôt consacrée à la recherche de corrélation entre les paramètres spectroscopiques et les paramètres statistiques (scores et loadings).

La méthode de décomposition (ou de projection) ACP sera utilisée avec pour objectif de décomposer, et ainsi de réduire, un jeu de données quelconque en une série de « composantes » qui en décrivent les propriétés principales. L'ACP peut également nous apporter de nouvelles informations sur la physique sous-jacente du système sondé. Il est cependant souvent utile de franchir une étape supplémentaire, en la complétant avec des méthodes de classification qui regroupent les données étudiées en classes qui, dans certains cas, aident à identifier les processus physiques.

Pour illustrer ces différentes méthodes, nous prendrons ici pour exemples les cartographies Raman sur les deux composés étudiés dans la thèse : la céramique de dioxyde d'uranium (UO_2) et les nano-graphites. Pour aider à la lecture spectroscopique du résultat de l'ACP, des simulations de modifications connues de profils Raman modèles et leur comportement à travers une ACP seront effectuées.

II.2. Décomposition des données. Analyse en Composantes Principales (ACP).

II.2.a. Notions de variables et individus.

Pour introduire les notions de *variables* et *individus*, considérons ici le cas d'une cartographie Raman d'une céramique UO_2 . La cartographie est composée de 3640 spectres (la fig. 3.2b) correspondant à 3640 points (x_i, y_j) à la surface de l'échantillon.

Chaque spectre est composé des valeurs d'intensité pour 392 nombres d'ondes. Chacune de ces valeurs peut être utilisée pour tracer une cartographie Raman et nous les appellerons *variable* alors que les spectres seront appelés *objets* ou *individus*.

La figure 3.2.a. montre la cartographie tracée avec la valeur de la *variable* « intensité de T_{2g} » et composée de 3640 pixels (1 pixel par *individu*).

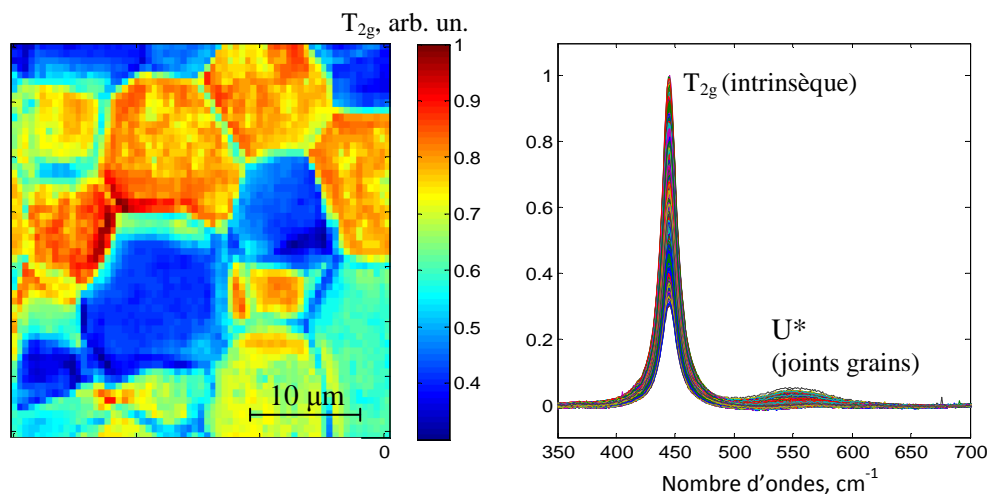


Figure 3.2. a) Results of Raman mapping at the surface of UO_2 ceramic. Raman map is reconstructed with T_{2g} intensities of a band characteristic of UO_2 (denoted in Fig. b). b) Superposition of 3640 spectra corresponding to each pixel of the map in Fig. a).

II.2.b. Corrélations entre *variables* et proximités entre *individus*

A priori, ces variables sont corrélées entre elles et donc on peut trouver les relations entre variables par l'évaluation de leurs liaisons ¹²³. En même temps, on peut évaluer les ressemblances entre les individus. Ces proximités entre individus et variables vont permettre à l'opérateur de déterminer une typologie des individus et des variables, et ainsi il pourra interpréter ses données et fournir une synthèse des résultats des analyses. Nous voyons donc que les deux objectifs précédemment cités sont très liés voire indissociables, ce qui entraîne souvent l'utilisation conjointe de plusieurs méthodes d'analyse de données.

Les critères correspondants sont montrés ci-dessous ¹²³.

- 1) *Deux individus se ressemblent, ou sont proches, s'ils possèdent des valeurs proches pour l'ensemble des variables.*

Cette condition peut se traduire par une distance entre deux individus. Imaginons que nous avons deux vecteurs x_i et x_j , et chacun de ceux-ci est constitué de composantes/variables représentées par les paramètres d'une raie Raman : ligne de base (x_1), position (x_2), largeur (x_3) et intensité (x_4). Autrement dit, le vecteur x_i est défini par les variables ($x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ik}$) et le vecteur x_j est défini par les variables ($x_{j1}, x_{j2}, \dots, x_{jk}$), avec $k = 1-4$. Afin de pouvoir comparer ces deux vecteurs selon l'une de ces quatre variables, déterminons une distance entre eux comme suit :

$$d^2(i, j) = \sum_{k \in K} (x_{ik} - x_{jk})^2 \quad (2.2)$$

La métrique utilisée ici est euclidienne. De manière plus générale on peut déterminer cette distance par:

$$d^2(i, j) = (x_i - x_j)^t M (x_i - x_j), \quad (2.3)$$

où M est une matrice symétrique définie positive de taille j .

- 2) *Deux variables sont liées si elles ont un fort coefficient de corrélation linéaire donné par:*

$$r(k, h) = \frac{\text{cov}(k, h)}{\sqrt{\text{var}(k)\text{var}(h)}} = \frac{1}{I} \sum_{i \in I} \left(\frac{x_{ik} - \bar{x}_k}{s_k} \right) \left(\frac{x_{ih} - \bar{x}_h}{s_h} \right). \quad (2.4)$$

Ici \bar{x}_k est la moyenne et $s_k = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_{ik} - \bar{x}_k)^2}$ est l'écart-type de la variable k .

II.2.c. Décomposition des données par ACP. Scores et loadings.

Le traitement par l'ACP se base principalement sur l'algorithme dérivé de la spectroscopie classique, où chaque ligne de la matrice des données en 2D représente le spectre ou une mesure. Pour cela, une étape de déploiement des dimensions spatiales de l'hypercube 3D est nécessaire avant la procédure de traitement, et dans ce but, les données obtenues doivent être transformées en matrice bidimensionnelle X avec n lignes et m colonnes, comme le montre la zone rosée sur la Fig. 3.1.

Selon l'ACP, cette matrice peut être décomposée en trois matrices par la décomposition en valeurs singulières¹²³:

$$X = UAP^T, \quad (2.5)$$

Ici, la matrice U ($n \times n$) contient les nouveaux vecteurs orthonormés (nommés *scores*). A est une matrice diagonale [$n \times m$] et contient les éléments dits « valeurs singulières » rangés en ordre décroissant. La matrice R des scores réels est obtenue par le produit des U et A . P^T est la matrice de taille $m \times m$ et contient les vecteurs propres transposés qui définissent les directions en espace m -dimensionnel des intensités (dits « loadings ». Ce mot peu aisément traduisible en français sera utilisé dans la suite) Respectivement, dans le cas de notre matrice X (3640×392), les matrices sortant après cette décomposition sont U (3640×3640), A (3640×392), et P^T (392×392).

Selon l'ordre des éléments diagonaux de la matrice A , la première composante principale (CP1) possède une variation la plus grande des projections des données se posant sur la première coordonnée de l'espace de scores. La deuxième composante principale (CP2) est définie comme la direction orthogonale à CP1 et à nouveau préserve la variance la plus forte des données restantes, etc.

II.2.d. Interprétation des résultats obtenus par ACP en imagerie Raman

L'information extraite par l'ACP de l'ensemble des données cartographiques peut être interprétée de manière suivante : Les loadings (lignes de la matrice P^T) sont des vecteurs à l'allure de spectres représentant les sources spectrales dont est composé l'ensemble des

données. En théorie, seules les premières CPs possèdent l'information spectrale significative, les suivants contenant essentiellement du bruit. Les scores (colonnes de la matrice \mathbf{R}) peuvent alors être associés aux pondérations de chaque source spectrale (ici réduites aux loadings) en chaque point de l'échantillon et peuvent ainsi être représentés en cartes de couleurs. La visualisation simultanée des images des cartes de scores et des spectres de loadings permet alors l'identification des espèces en présence dans l'échantillon et la visualisation de leur répartition spatiale.

La figure 3.3 illustre les résultats obtenus d'une ACP appliquée à une cartographie Raman d' UO_2 . Les cinq premières CPs sont représentées avec les images des scores (\mathbf{R}) dans la colonne de gauche et les loadings (\mathbf{P}^T) dans la colonne de droite. Sont également reportés les pourcentages (la contribution de chaque composante en nombre total de données) préservés par chaque CP (A). La première CP préserve 97.8 % et représente le spectre moyen de l'ensemble des spectres. Son image des scores est identique à la carte d'intensités de T_{2g} montrée sur la Fig. 3.2.a), au détail près que l'ordonnée du loading étant négative, l'échelle des couleurs est inversée. Les trois loadings suivants correspondent aux variations de spectres présentes dans certaines régions de l'échantillon: la CP2 semble être due au changement de rapport d'intensités des raies T_{2g} et U^* ; la CP3 semble contenir une signature spectrale présente principalement aux joints de grains (selon la fig. 3.2b) ; la CP4 est probablement due au décalage de T_{2g} , et enfin la cinquième CP et les suivantes ne représentent que du bruit et ne possèdent plus d'intérêt.

Pour vérifier les hypothèses formulées ci-dessus pour les CPs 2, 3 et 4, des jeux de spectres artificiels présentant des modifications ont été analysés au travers de l'ACP : D'abord, nous simulons les 3640 spectres d' UO_2 avec deux pics lorentziens (*Equation 1.10*) centrés à 445 et 550 cm^{-1} , et représentant les bandes T_{2g} et U^* visible sur la Fig. 3.2.b. Dans un deuxième temps nous allons faire varier leurs intensités, en fixant les largeurs et positions [$FWHM_{T_{2g}} = 16 \text{ cm}^{-1}$, $FWHM_{U^*} = 80 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{T_{2g}} = 445 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_{U^*} = 550 \text{ cm}^{-1}$ (Fig. 3.4a)]. La Fig. 3.4b illustre respectivement le loading CP2 obtenu par ACP (le premier loading était le spectre moyen, et à partir du troisième, aucun signal sauf le bruit ne s'observe). Comme on le voit, le deuxième loading du jeu de spectres artificiels est très similaire au deuxième loading provenant de la cartographie Raman d' UO_2 . Cette observation confirme donc que ce loading est vraiment dû au changement d'intensité relative des deux bandes.

Dans le second jeu de spectres artificiels, nous cherchons à isoler la signature obtenue par une ACP provenant d'un décalage de bande. Les spectres se limitent alors à une seule raie (T_{2g}) dont l'intensité et la largeur sont fixes et la position évolue de manière régulière à travers le jeu de spectres de la façon suivante : $\omega_i = \omega_1 - (i - 1) / 10$, où $\omega_1 = 445 \text{ cm}^{-1}$ et $i = 1 \div 3640$ (Fig. 3.5a), $I = 1$ un. arb., $FWHM = 15 \text{ cm}^{-1}$. Le loading CP2 obtenue par ACP est présenté sur la Fig. 3.5.b. Comme on peut le voir, celui-ci est similaire au loading CP4 de la cartographie Raman d' UO_2 (Fig. 3.3).

Enfin, nous avons effectué l'ajustement des spectres expérimentaux avec les profils de Lorentz pour avoir les valeurs de la largeur de la bande T_{2g} . Ces valeurs ont été ensuite visualisées comme la carte (voir Fig. 3.6a) pour la comparer avec celle des scores de CP4 montrée sur la Fig. 3.3. Les deux cartes sont représentées sur la Fig. 3.6.

Il apparait que ces deux images sont semblables, ce que permet de conclure la corrélation sur du loading associé au décalage de T_{2g} avec ces positions expérimentales.

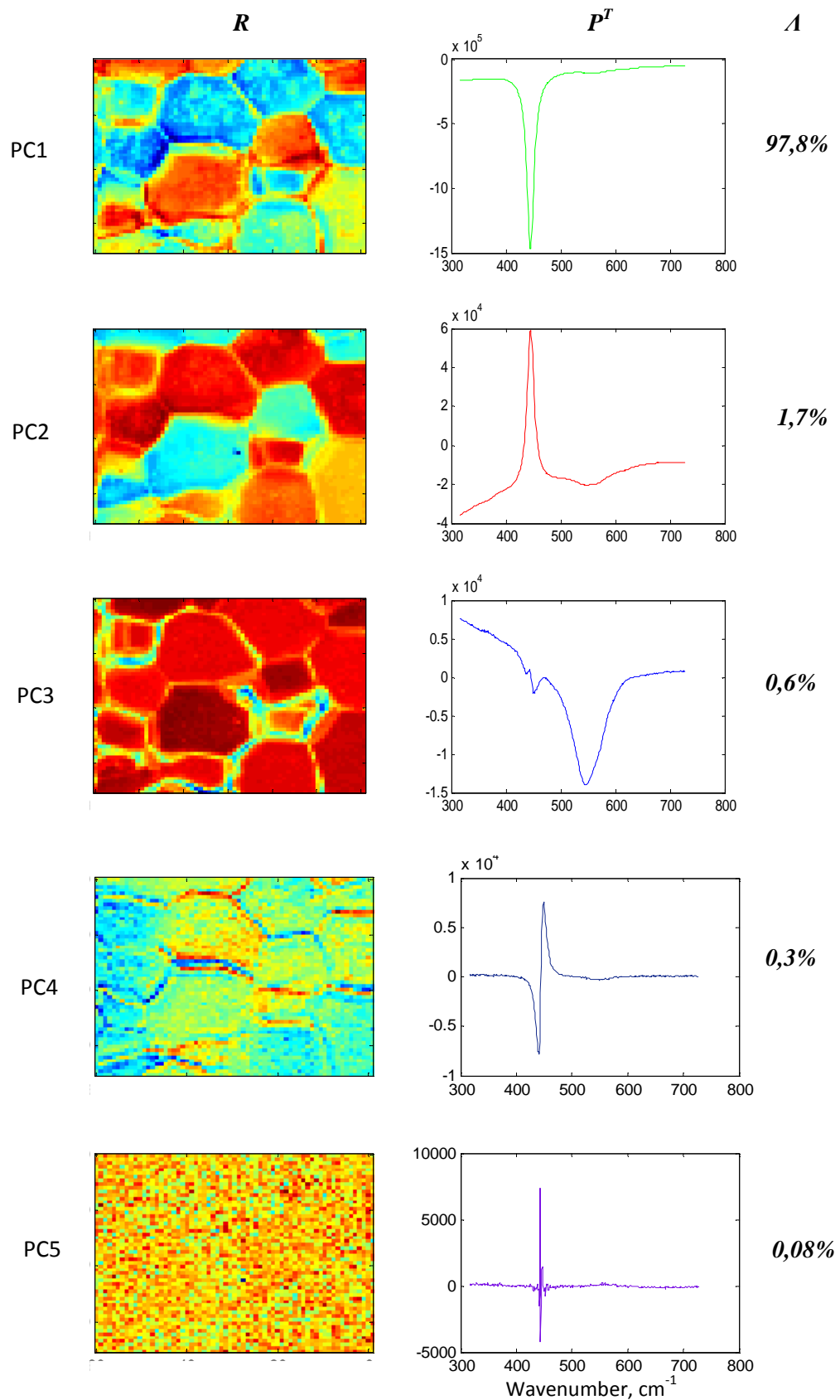


Figure. 3.3. The first five principal components (PCs) extracted from a massive set of data massive obtained on UO_2 ceramic.

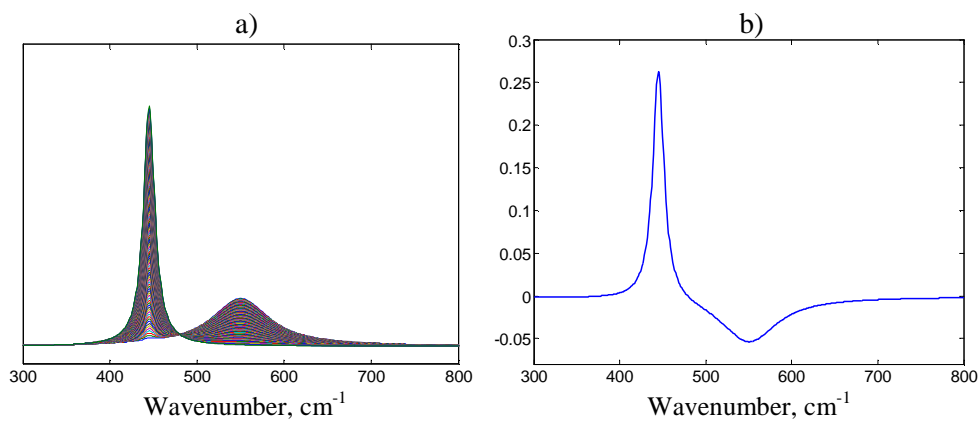


Figure 3.4. a) T_{2g} and U^* profiles simulated with the Lorentz function by changing $I_{U^*}/I_{T_{2g}}$.
 b) PC2 loading extracted from these profiles.

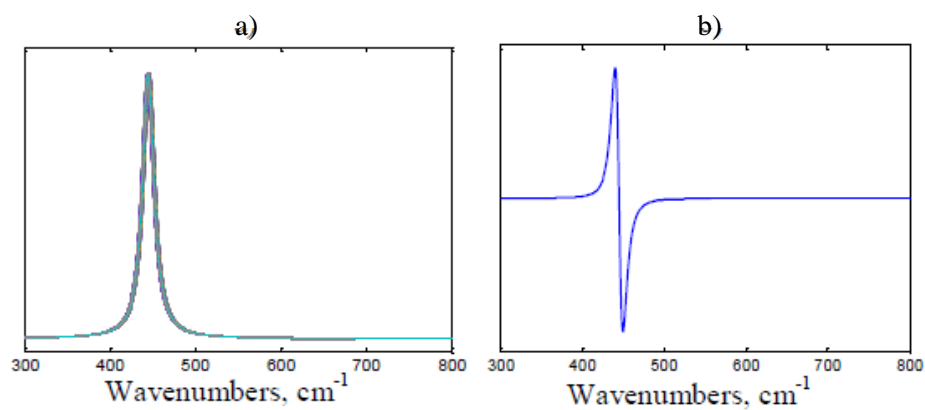


Figure 3.5. a) T_{2g} profiles simulated with the Lorentz function by changing a band position.
 b) PC2 loading extracted from these profiles.

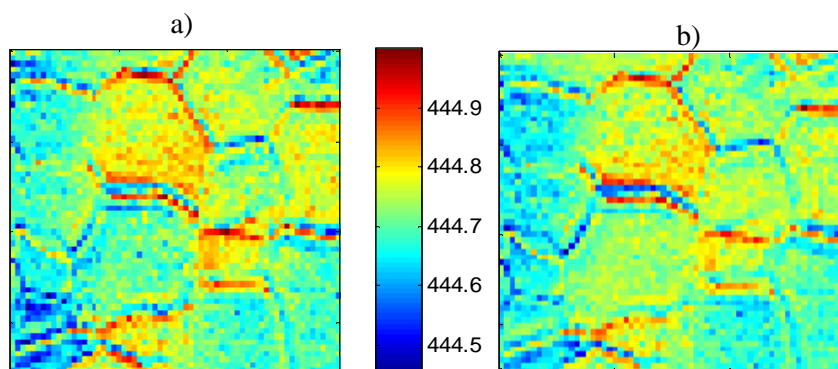


Figure 3.6. Comparison of maps reconstructed a) with $\omega_{T_{2g}}$ and b) with PC4 scores.

II.3. Conclusions

Comme on le voit, l'ACP est une méthode d'accès simple et rapide pour extraire l'information pertinente d'un ensemble volumineux de données spectroscopiques.

Au tout début de ce travail, nous avons aussi essayé d'appliquer d'autres méthodes multivariées permettant le traitement de données volumineuses, telles que l'analyse en composantes indépendantes (ACI), ou encore des méthodes associées de type régression en moindres carrés. Cependant, la complexité de ces méthodes, ainsi que la difficulté d'interprétation des résultats obtenus, nous ont conduit à privilégier l'ACP. Elles ne seront donc pas développées dans ce mémoire.

De plus, dans le cas des données cartographiques, la richesse de l'ACP réside dans la possibilité de repérer des zones spécifiques à la surface de l'échantillon possédant différentes signatures spectrales au moyen des profils de loadings et des images de scores correspondants. Le traitement par ACP de jeux de spectres artificiels a permis d'identifier la signification spectroscopique des profils de loadings. Comme ceci, l'intérêt majeur de l'ACP dans cette thèse est de pouvoir extraire des variations spectrales fines et impossibles à extraire avec les méthodes classiques, particulièrement en cas de données volumineuses fournies par imagerie Raman. Les développements correspondants seront présentés dans la partie expérimentale (Chapitre 4).

III Méthodes de classification

Les méthodes de décomposition sont particulièrement bien adaptées à l'exploration de grands tableaux numériques : leur avantage est de fournir un nouveau jeu de données plus compact. Mais elles ne suffisent pas toujours à fournir une vue satisfaisante de l'ensemble des données. Non seulement les visualisations ne véhiculent qu'une partie de l'information, mais elles sont parfois elles-mêmes trop complexes pour être interprétées facilement. Dans ces circonstances, les techniques de classification peuvent compléter et nuancer les résultats de la décomposition. La complémentarité entre la décomposition et la classification concerne la compréhension de la structure des données et constitue une aide dans la phase d'interprétation des résultats.

III.1. Définition

Les techniques de classification (ou *cluster analysis*)^{2, 124-126} sont destinées à produire des groupements de lignes ou de colonnes d'un tableau : cette méthode consiste le plus souvent à regrouper des objets ou des individus décrits par un certain nombre de variables ou de caractères (voir *partie II.2.a* dans ce **Chapitre**). Il existe deux types de classification : la classification supervisée (les réseaux de neurones en sont l'expression) dont nous connaissons *a priori* à l'avance le résultat de la classification, et la classification non-supervisée, utilisée notamment en génétique¹²⁷. Nous nous limitons ici à la classification non-supervisée, ce qui signifie que nous ignorons les structures des processus physiques que nous recherchons. Notre démarche reste donc toujours déductive.

Le principe est simple : l'utilisateur se trouve face à un ensemble de données représentant des valeurs numériques. L'expression mathématique de ces données est représentée sous forme d'un tableau, généralement rectangulaire. Ce tableau peut être un tableau de valeurs numériques continues (valeur de la variable j pour l'individu i , à l'intersection de la ligne i et de la colonne j du tableau), ou, dans certains cas, un tableau carré symétrique de similarités où de distances.

Il existe plusieurs familles d'algorithmes de classification^{125, 128} : les algorithmes conduisant directement à des *partitions* comme les méthodes d'agrégation autour de centres

mobiles, et les *algorithmes ascendants* (ou encore agglomératifs) qui procèdent à la construction des classes par agglomération successive des objets deux à deux :

– les groupements peuvent se faire par recherche directe d’une partition, en affectant les éléments à des centres provisoires de classes, puis en recentrant ces classes, et en affectant de façon itérative ces éléments. Il s’agit des techniques d’*agrégation autour de centres mobiles*, apparentées à la méthode des *nuées dynamiques*, ou méthode *k-means*, qui sont particulièrement intéressantes dans le cas de grands tableaux ;

– les groupements peuvent se faire par agglomération progressive des éléments deux à deux. C’est le cas de la classification ascendante hiérarchique qui est présentée ici suivant plusieurs critères d’agrégation: par exemple, la technique du *saut minimal* (single linkage) équivalente à la recherche de l’arbre minimal.

III.2. Distances et similarités

L'idée fondamentale de classification se base sur la similarité des objets qui est déterminée par la distance entre les objets dans l'espace des variables ¹²³. La distance et la similarité sont inversées : plus la distance augmente, plus la similarité entre les objets diminue. Deux objets sont considérés appartenir à la même catégorie ou avoir les mêmes propriétés si la distance entre eux est petite. La distance entre les objets dépend de sa définition, des variables utilisées et de repérage des variables.

Soient deux objets définis par les vecteurs x_A (avec les composantes/variables $x_{A1}, x_{A2}, \dots, x_{Am}$) et x_B (avec les composantes/variables $x_{B1}, x_{B2}, \dots, x_{Bm}$). La distance la plus utilisée est la distance Euclidienne d_E déterminée par la suite :

$$d_E = \left(\sum_{j=1}^m (x_{Bj} - x_{Aj})^2 \right)^{1/2} = \left(\sum_{j=1}^m \Delta x_j^2 \right)^{1/2} = [(x_B - x_A)^T (x_B - x_A)]^{1/2} \quad (2.9)$$

Ici, x désigne la matrice des données, et le résultat d_E est la matrice des distances.

La mesure de similarité entre deux objets/individus basée sur une distance quelconque peut être définie par

$$s_{AB} = 1 - d_{AB}/d_{max} \quad (2.12)$$

avec d_{max} la distance maximale entre les objets/individus dans l'ensemble des données utilisées.

III.3. Choix du critère pour classifier les différents groupes des spectres Raman

Il existe plusieurs façons de distinguer graphiquement les données spectroscopiques de gros volume. Différents paramètres peuvent être choisis pour traiter l'ensemble des spectres. Vu la quantité d'information qu'ils portent, on peut utiliser soit les paramètres des raies (intensité, largeur, position) extraits au moyen des procédures d'ajustement, soit les scores des CPs. Dans le cas de l'imagerie Raman, cette séparation en groupes peut être accompagnée par la reconstruction des cartes des valeurs des paramètres correspondants, ce qui permet de distinguer ces groupes à la surface de l'échantillon.

Dans cette partie, trois manières de séparation des données spectroscopiques seront proposées. Il s'agit de représentations par nuages des points, par dendrogrammes et par images. Les deux premières sont assez bien connues, car elles s'utilisent régulièrement dans plusieurs études où la séparation de différents groupes d'échantillons permet de les visualiser graphiquement. Les représentations par nuages et par dendrogrammes sont des méthodes assez courantes en analyse de biomatériaux et biotissus, des données géologiques, de matériaux, etc.^{103, 123, 129}. La troisième méthode de représentation des données par images est proposée et développée dans cette thèse, en ordre de pouvoir séparer différents groupes des données obtenues en imagerie Raman. La visualisation de différents groupes des points, base des différents paramètres spectroscopiques ou statistiques, permet non seulement de déterminer facilement la localisation des groupes d'intérêt, mais aussi de mieux interpréter qualitativement les résultats obtenus. De plus, les images Raman des groupes isolés peuvent être reconstruites à partir des résultats de séparation des données cartographiques au moyen des nuages ou dendrogrammes. Ceci permet de voir immédiatement la localisation de chaque groupe sur la carte de la surface de l'échantillon.

III.4. Représentation graphique de groupes extraits

III.4.a. Nuages

Il existe plusieurs formes de nuages de points dans l'espace des objets (la fig. 3.7)¹²³. Par exemple, nous pouvons distinguer des formes sphériques ne traduisant aucune direction privilégiée, des formes allongées donnant une direction privilégiée des dépendances, ou encore plusieurs sous-nuages faisant ainsi apparaître plusieurs sous-groupes de population. D'autres formes sont remarquables telles que les formes triangulaires ou paraboliques.

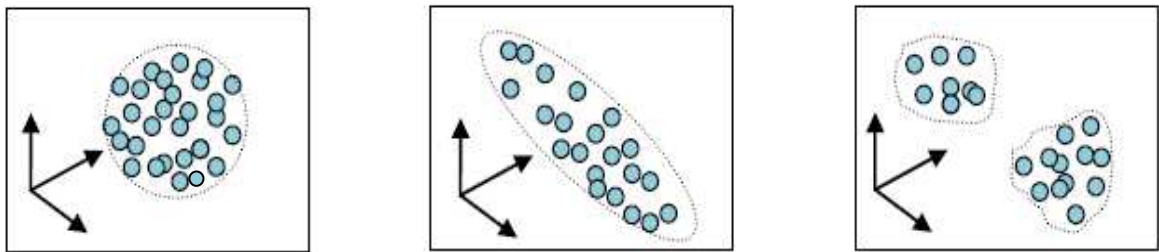


Figure 3.7. Different forms of point clouds (from left to right): a spherical form (absence of links), elongated form (direction of elongation), 2 sub-clouds (partition of points).

Nous allons voir comme exemple les résultats sur la séparation de nos échantillons de nanographites : ceux ayant subi un polissage et ceux non polis, au moyen des scores des CPs.

III.4.a.i. Identification de carbones polis et non-polis par classification à partir des scores obtenus par ACP, et représentation graphique en nuages de points

Dans cet exemple, nous avons 27 spectres de coke d'anthracène ayant subi uniquement un traitement thermique à 1600, 2000 et 2900 °C, ainsi que 27 spectres de matériaux traités aux mêmes températures, mais ayant subi un polissage après le recuit. Donc, nous avons au total 54 spectres divisés en 6 groupes (voir la Fig. 3.8). Nous allons essayer de séparer les spectres de chaque groupe.

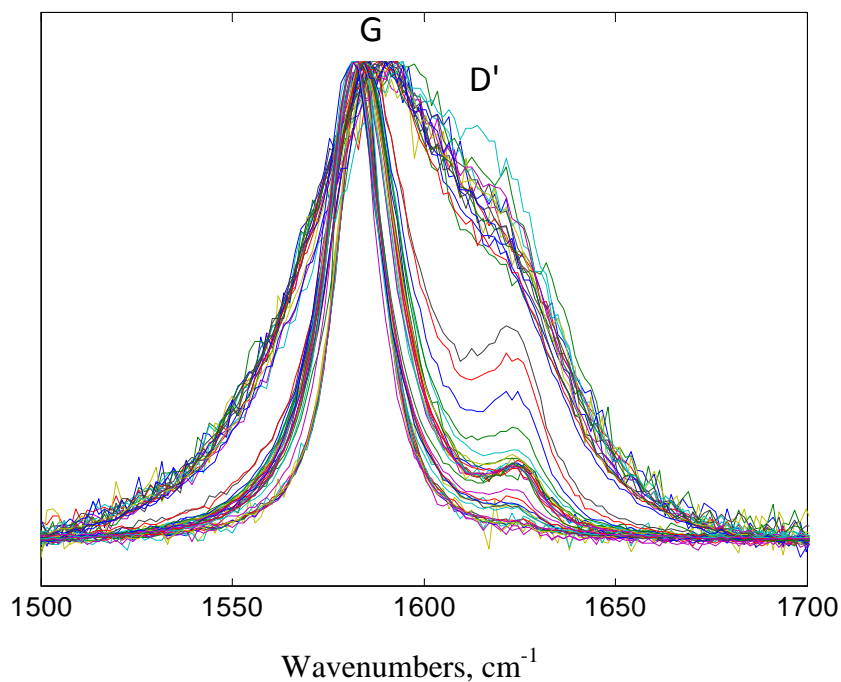


Figure 3.8. Raman spectra of polished and unpolished anthracene coke which underwent a heat-treatment at different temperatures.

Avant l'application de l'ACP, tous les spectres ont été normalisés par rapport au maximum de la bande G et corrigés de la ligne de base. La procédure ACP a été appliquée sur la gamme spectrale 1500 - 1700 cm^{-1} (voir Fig. 3.8) contenant les bandes G et D'. La figure 3.9 montre le tracé des scores CP1 en fonction des scores CP2.

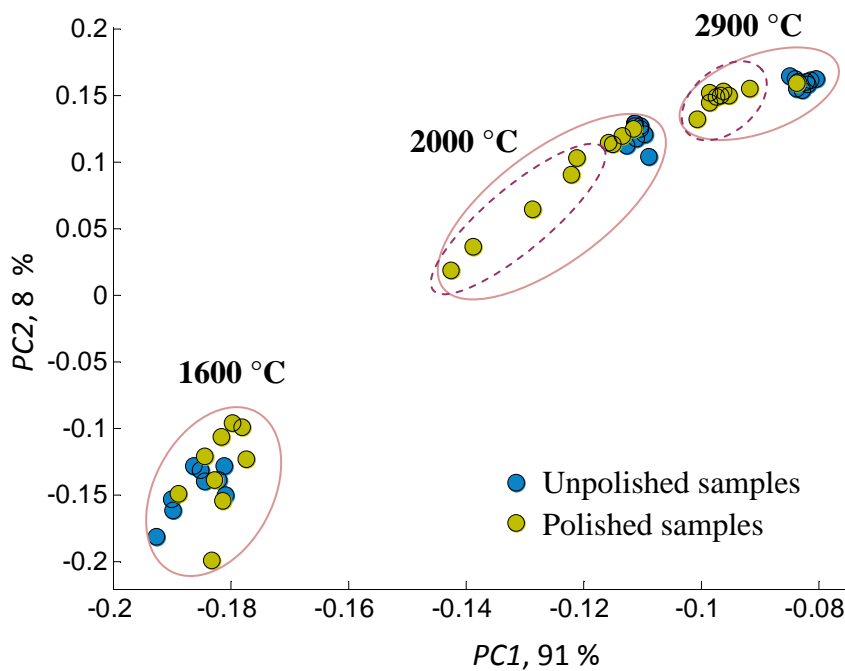


Figure 3.9. PC1 vs. PC2. With solid ovals, the points distinguished for each of three temperatures are shown. The dotted ovals indicate the points from the sample surface regions which have undergone a structural change after polishing.

Comme on le voit sur la fig. 3.9, trois nuages (groupes) principaux de points sont identifiables. Ces trois nuages semblent correspondre aux trois températures de traitement thermique. Dans le cas du nuage correspondant au recuit à 1600 °C, les points sont assez dispersés, et on ne peut distinguer de sous-groupe permettant une séparation des échantillons polis de ceux non- polis. Avec l'augmentation de la température de recuit, une diminution de la dispersion des points est mise en évidence, ils sont plus ségrégués par rapport à ceux du recuit à basse température. Comme observation curieuse, on peut noter que la gamme des valeurs des scores pour l'échantillon poli est élargie par rapport à celle pour le non poli à la fois à 2000 et 2900 °C, et ce comportement est plus remarquable pour l'échantillon traité à 2000 °C. On peut remarquer également, que certains échantillons polis se situent aux mêmes coordonnées que les non polis, indiquant une absence de changement structural significatif induit par le polissage. Pour les échantillons non polis, le regroupement des points avec l'augmentation de la température est plus remarquable, et pour celui traité à 2900 °C on

observe clairement un nuage des points très regroupé, indiquant les valeurs des scores presque stables.

Les résultats obtenus nous montrent ainsi que :

- une distinction des échantillons polis de ceux non polis est plus nette dans le cas d'un recuit à haute température. Pour les températures plus basses, un mélange des points est clairement observé, rendant impossible la séparation de l'endommagement venant du polissage de celui présent à l'origine dans les échantillons.

- plus la température de recuit augmente, plus les points se regroupent, même pour les échantillons polis. Cependant, il est toujours possible de séparer les points venant des échantillons polis de ceux non- polis.

Cet exemple illustre clairement l'utilité de cette méthode de séparation comme étape préliminaire de traitement des données. Elle, permet de distinguer les échantillons avec des différences structurales induites par recuit ou bien par polissage. Cependant, le problème est parfois de pouvoir rendre compte visuellement de la structure des nuages, particulièrement dans le cas d'une petite quantité de points.

III.4.b. Dendrogrammes

La relation entre les individus peut être aussi mesurée par les distances (par exemple, les distances euclidiennes utilisées principalement dans cette thèse) deux à deux qui sont présentées ci-dessus dans *la partie III.2*. Selon la similarité des individus, la hiérarchie entre eux peut être reconstruite. Au début, chaque individu forme son cluster à lui seul. Le processus commence par la combinaison des clusters les plus similaires en clusters plus larges. Ce processus se répète jusqu'à ce que tous les objets s'assemblent dans un seul . Cette hiérarchie des similarités peut être visualisée par une figure de type dendrogramme.

La figure 3.10 montre un dendrogramme des données récupérées sur les nanographites polis et non polis qui ont été utilisés dans l'exemple précédent. L'axe vertical (hauteur) représente la similarité entre les clusters, tandis que l'axe horizontal montre les individus classés afin d'éviter le croisement des lignes dans le dendrogramme. Les lignes horizontales indiquent les clusters qui sont combinés entre eux. Ici, les chiffres indiquent les numéros des groupes des individus réunis par leur similarité. Pour visualiser ce dendrogramme, la fonction `dendrogram(tree)` a été utilisée au moyen de la plateforme Matlab. Ici, la notation `tree` indique

la matrice des données M déterminée dans la partie précédente. Le nombre de feuilles dans le dendrogramme dépend de nombre d'individus. Si l'ensemble des données initiales contient 30 objets ou moins, chaque feuille du dendrogramme correspond à un point. Sinon, le dendrogramme va réunir des branches plus basses, formant 30 feuilles, dont certaines regrouperont plus d'un individu. L'étape suivant a consisté à identifier les numéros des échantillons cachés dans chaque branche.

Les résultats obtenus montrent clairement que la séparation en deux gros groupes est reliée au caractère d'ordre des échantillons : la première branche est due au coke d'antracène chauffé à 1600 °C et la deuxième se sépare en deux sous branches, impliquant la division des objets suivant les températures 2000 et 2900 °C. Comme avec la classification en nuages, dans le cas du recuit à 1600 °C, les branches venant des spectres des échantillons polis et non polis sont mélangées, indiquant la difficulté de séparer les effets venant du polissage de ceux dus au désordre de départ. Pour les températures de recuit 2000 et 2900 °C, on voit clairement que les branches contenant les objets après polissage sont bien combinées et séparées de celles des objets sans polissage. En même temps, plus la température de recuit augmente, plus le nombre des branches diminue, indiquant l'augmentation de la similarité entre les objets.

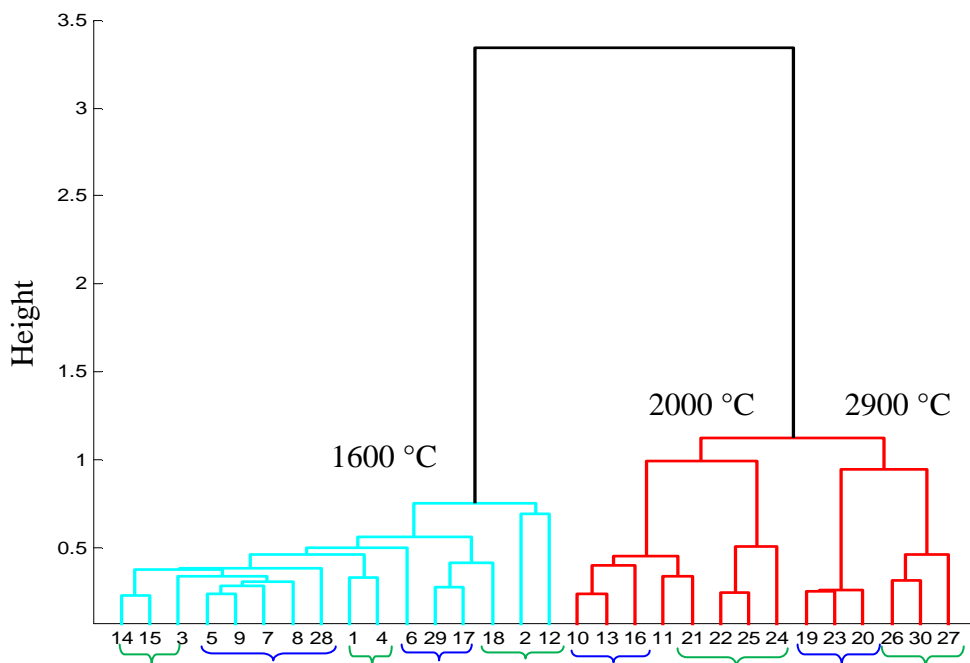


Figure 3.10. Dendrogram of hierarchical cluster analysis of Raman data obtained on polished and unpolished sp^2 nanocarbons undergone a heat treatment. With a green brace, groups

associated to the polished sample, and with a blue brace groups associated to the unpolished sample are marked.

En récupérant les spectres correspondant aux sous-groupes numérotés dans le dendrogramme, on peut superposer ces deux images pour associer chaque groupe du dendrogramme aux points sur la Fig. 3.9 (voir la Fig. 3.9.A ci-dessous).

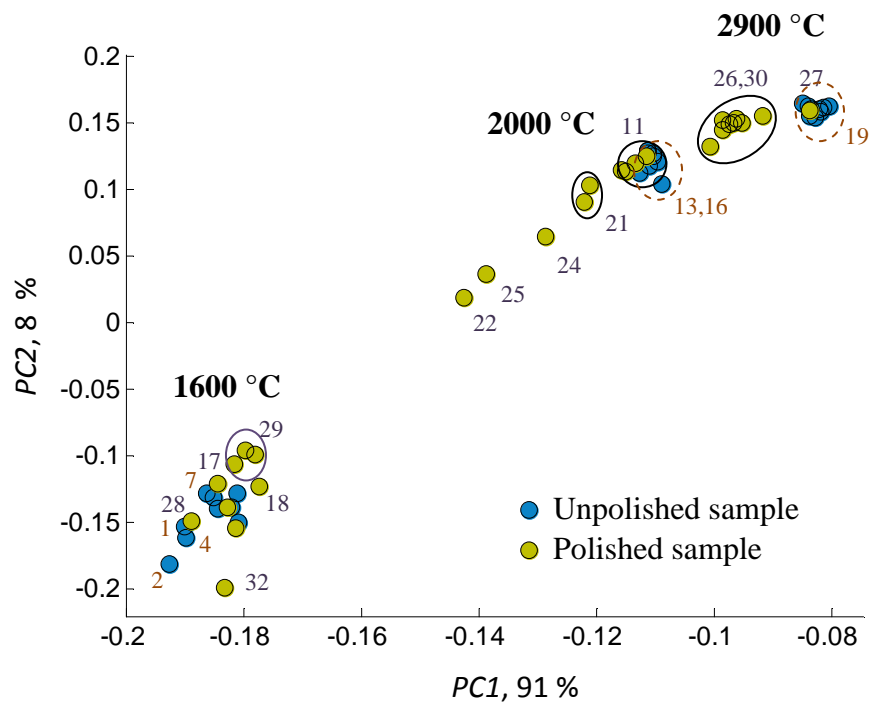


Figure 3.9.A. PC1 vs. PC2. With dark numbers, the groups for polished samples are indicated, and with light numbers, the groups corresponding to unpolished samples are shown. Respectively, with solid ovals, the point sets respective to the group numbers for polished samples are revealed, and dotted ovals indicate the points from unpolished samples.

Il ressort que les résultats de séparation des objets au moyen de ces deux méthodes sont bien corrélés, et l'utilisation du dendrogramme permet d'associer les points isolés ou ceux regroupés, aux groupes spécifiques. On peut donc conclure que les deux méthodes sont

efficaces et complémentaires pour le traitement préliminaire des données obtenues sur des matériaux inhomogènes.

III.4.c. Images.

Une autre façon de trier les données spectroscopiques peut être envisagée dans le cas spécifique de l'imagerie spectroscopique. Si les deux méthodes précédentes permettent de séparer les données en groupes selon des critères de similarité et de distance entre les individus objets, la visualisation des données cartographiques en groupes par images se fait en utilisant un paramètre choisi : spectroscopique (largeurs, intensité, position) ou statistique (scores). Ainsi, un simple critère de seuil sur ces paramètres permet la localisation spatiale de groupes corrélés sur la cartographie.

Par exemple, nous avons besoin de localiser les spectres des inclusions du HOPG intégrées dans une matrice de fer poli et possédant une bande de défauts (par opposition à ceux n'ayant pas cette bande de défauts). Alors, nous extrayons les rapports d'intensités de la bande caractéristique G et la bande de défaut D (I_D/I_G) et sélectionnons les valeurs $I_D/I_G > 0.3$. Ces valeurs sont ensuite utilisées pour reconstruire la carte où on peut voir la localisation des spectres correspondants. De la même façon, la carte des faibles valeurs de la bande D peut être visualisée. Les régions possédant les différentes caractéristiques sont distinguées sur la Fig. 3.11.

Evidemment, dans le cas d'une cartographie les méthodes de tris par nuages de points ou dendrogramme permettent également la localisation des groupes d'intérêt. Par exemple, l'analyse d'une cartographie Raman d' UO_2 est montrée sur la Fig. 3.12. Ici, on observe un comportement intéressant de la dépendance des scores de CP4 en fonction de la position de la raie T_{2g} : L'ensemble des points se sépare en trois groupes de formes allongées qui sont isolés (cf. Figs. 3.12c et 3.12d). Les Figures 3.12e et 3.12f. montrent les régions de la cartographie correspondant à ces groupes de spectres.

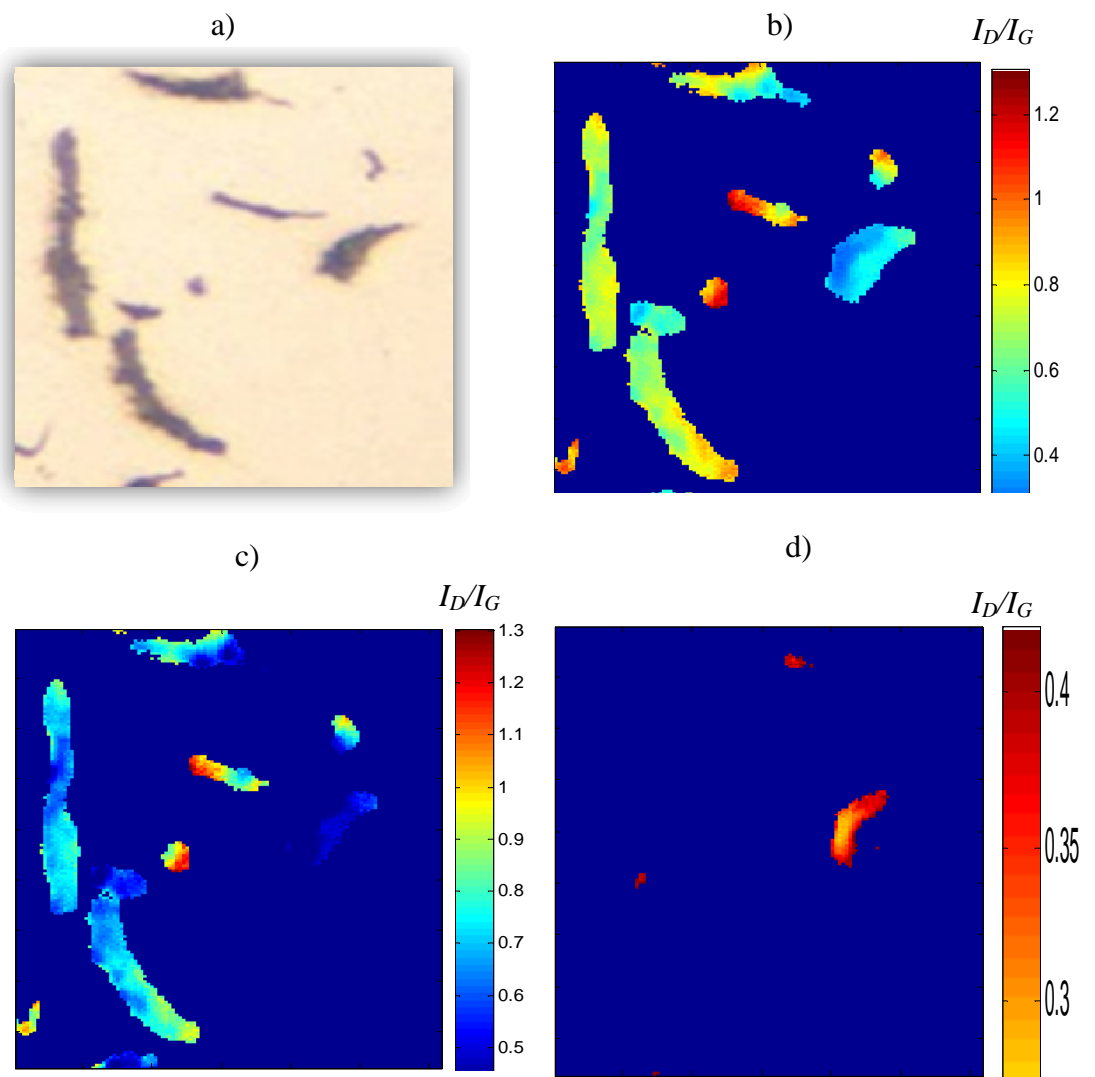


Figure 3.11. (a) The surface of the sample made of HOPG inclusions in iron matrix. Figures b-d display the same map but with a different color scale in order to better distinguish regions with high (c) and low (d) I_D/I_G ratios. Figure b depicts the whole scale of peak ratios.

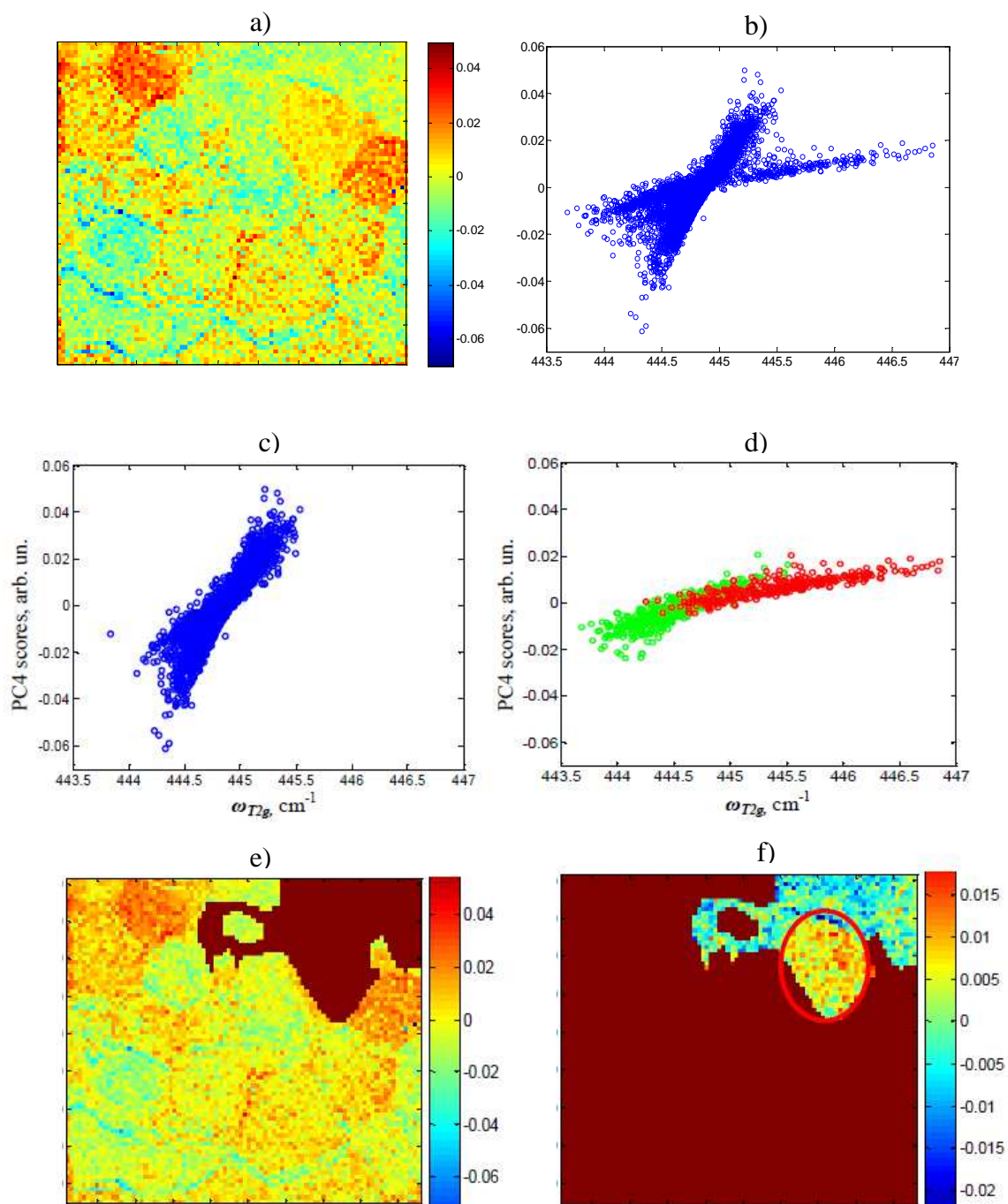


Figure 3.12. a) PC4 score map reconstructing an UO_2 ceramic surface. b) Dependence of PC4 scores vs. T_{2g} band position for the same sample. c), d) Separation of points from Fig. b) in two groups. e), f) Maps reconstructed with PC4 scores for each of groups. The regions colored with dark wine color denote an absence of score values.

Concernant l'utilisation du dendrogramme pour l'analyse cartographique, nous avons pris les résultats des mesures Raman sur la céramique d' UO_2 faites en géométrie VV avec l'excitatrice laser de 633 nm. La Figure 3.13a reprend la carte construite avec les intensités de la bande T_{2g} (rouge pour l'intensité maximale et bleue pour l'intensité minimale). Ici, la procédure de séparation des données en groupes au moyen du dendrogramme (avec la distance euclidienne entre individus) a été faite en précisant le nombre $N = 8$ des groupes à visualiser sur le graphique. On a commencé avec $N = 2$ et fini avec $N = 8$. La Figure 3.13c montre la localisation des différents groupes tirés du dendrogramme sur la surface de la céramique UO_2 (ceux-ci sont indiqués sur la cartographie par une numérotation).

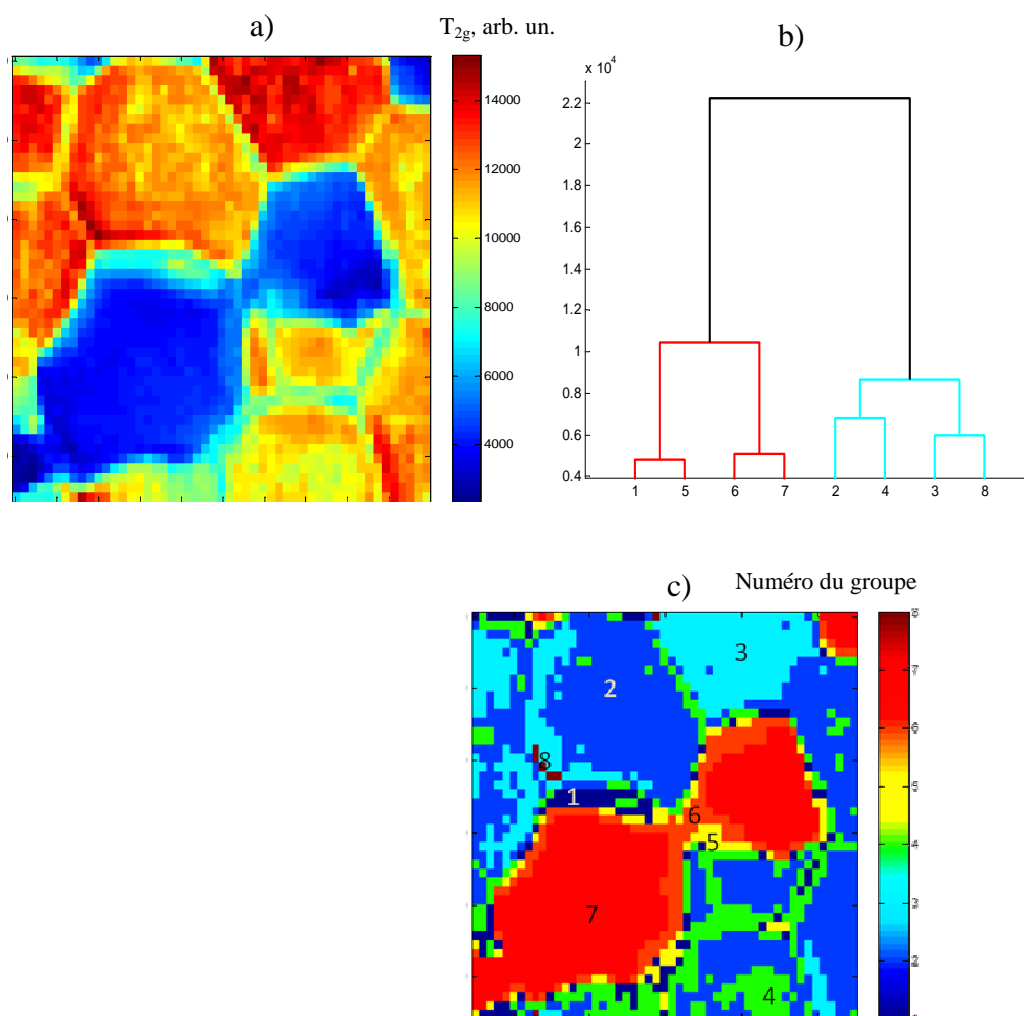


Figure 3.13. a) Raman map of UO_2 surface reconstructed with intensities of T_{2g} band. b) Dendrogram of hierarchical cluster analysis of these Raman data. c) Map reconstructed with the numbers of groups taken from the dendrogram.

Comme première observation, on voit que la carte construite à partir du tri du dendrogramme correspond visuellement à la morphologie de la carte d'intensité de la raie T_{2g} . L'information supplémentaire apportée par l'utilisation du dendrogramme réside dans le regroupement des spectres correspondant à des régions spécifiques : les groupes 7 et 2 par exemple correspondent à des grains de types différents alors que le groupe 7 correspond au spectre de joints de grains. Ces groupes de spectres peuvent ainsi être traités séparément pour la suite de l'analyse.

III.5. CONCLUSIONS

La discussion de méthodes de classification de données Raman volumineuses à l'aide de nuages de points, dendrogrammes et images, ainsi que leurs exemples utilisant les résultats expérimentaux obtenus sur différents types de matériaux (céramique UO_2 et carbones sp^2) a été présentée. Comme gros avantage de chacune de méthodes, on peut noter la simplicité et la représentation de résultats permettant d'observer les groupes de données distinguées selon différents critères.

De plus, ces méthodes peuvent aussi s'utiliser ensemble, en les combinant deux à deux, ainsi qu'en association avec les méthodes multivariées telles que l'ACP. Cette dernière association semble particulièrement intéressante dans le cas de données cartographiques, ce qui permet de regrouper les groupes de données séparées en groupes au moyen de nuages ou d'un dendrogramme sur les images de paramètres correspondants (par exemple, celles reconstruites avec des scores de CPs).

Chapitre 4 : APPLICATION : TRAITEMENTS DE DONNEES RAMAN ET CORRELATION AVEC D'AUTRES METHODES EXPERIMENTALES

Ce chapitre est consacré aux traitements de données Raman sur les matériaux présentés au chapitre 2, avec les méthodes présentées au chapitre 3. L'interprétation de ces données a été confortée par l'apport d'autres méthodes de caractérisation, sondant la structure et la texture : nous avons ainsi utilisé la diffraction des rayons X (DRX) et la diffraction des électrons rétrodiffusés (EBSD). La combinaison de ces différentes techniques expérimentales nous a permis d'établir des corrélations uniques entre les paramètres obtenus avec la spectroscopie Raman et les méthodes complémentaires. Nous avons tout d'abord combiné la spectroscopie Raman avec la DRX dans le but de trouver un paramètre Raman fiable permettant d'estimer la taille des cristallites dans les nanographites, particulièrement ceux ayant subi un processus de polissage. Ensuite, nous avons considéré les céramiques UO_2 et leurs images Raman. Pour traiter les données cartographiques, l'ajustement des spectres par le modèle de Lorentz et leur analyse statistique de type ACP ont été utilisés. Une reconstruction des images avec les paramètres spectraux et les scores des composantes principales (CPs) nous a permis non seulement de mettre en évidence les inhomogénéités à la fois entre les grains et les joints de grains de cette céramique, mais aussi de trouver les zones avec une forte manifestation des joints de grains non apparentes sur l'image optique de la surface d' UO_2 . De plus, nous avons pu établir les corrélations entre les scores des CPs et les paramètres des bandes Raman et identifier les régions à la surface de l'échantillon où ces corrélations étaient différentes. Pour clarifier l'origine des inhomogénéités à travers la structure d' UO_2 , la technique EBSD a été appliquée sur la même zone de la surface de l'échantillon. Le couplage Raman / EBSD a permis d'expliquer les résultats obtenus avec l'imagerie Raman, en particulier, le comportement de l'intensité de la raie T_{2g} . Il est établi que pour la plupart des grains, l'intensité de T_{2g} s'explique par l'effet d'orientations. Cependant, certains grains possèdent d'autres effets contribuant aux résultats Raman. Pour cela, les différences en profondeur de pénétration des faisceaux sondés par ces deux méthodes et des changements stœchiométriques locaux sont à prendre en considération.

I Expériences

I.1. Préparation des échantillons

I.1.a. Carbones sp^2

Etant donné que la phase sp^3 disparaît complètement dans les carbones traités thermiquement à partir de 1600 °C formant ainsi des agrégats de carbones sp^2 ¹³⁰, des séries de matériaux graphitisés formés par pyrolyse de coke d'anthracène, de coke de brai, de gilsonite et de coke de pétrole à des températures allant de 1600 à 2900 °C ont été utilisés dont un graphite 'parfait' naturel du Sri Lanka comme référence. Parmi ces différents matériaux, trois échantillons de coke d'anthracène ayant subi des recuits à 1600, 2000 et 2900 °C ont été choisis pour mettre en évidence l'effet du polissage. Par la suite, des grains millimétriques de carbones à base de coke d'anthracène ont été incorporés dans une résine époxy, puis ont été polis avec des particules de diamant de 1 μm pour obtenir des surfaces polies miroir.

I.1.b. Céramique UO_2

L'échantillon utilisé dans cette étude est un disque de céramique UO_2 (8mm de diamètre, environ 500 μm d'épaisseur, élaboré au CEA Cadarache), poli avec une qualité 'miroir' et traité ensuite à 1700 °C en atmosphère Ar/H_2 pour obtenir la stœchiométrie nominale d'oxygène, et recuire les défauts créés par le polissage.

I.2. Mesures Raman

I.2.a. Acquisitions de données ponctuelles

Les mesures Raman ponctuelles ont été faites avec plusieurs énergies d'excitation dans la gamme visible (1.58, 1.96, 2.41, 2.54 et 2.71 eV (785, 633, 514.5, 488, et 457 nm, respectivement)) sans changement de position de l'échantillon. Les spectres ont été collectés sous microscope (l'objectif $\times 50$), et avec une polarisation circulaire du laser d'excitation. La lumière Raman diffusée a été dispersée par un réseau holographique avec 1800 lignes/mm. Pour éviter le chauffage local et les effets de graphitisation, une puissance incidente très basse (~ 1 mW) a été utilisée.

I.2.b. Mesures cartographiques

Les mesures en imagerie Raman ont été faites en régime confocal point-par-point (*partie 2, Chap.1*) en géométrie de rétrodiffusion "VV" (Verticale-Verticale, ou polarisation parallèle des lumières incidente et diffusée). Dans ces conditions, des modes cubiques de symétrie T_{2g} tels que le mode UO_2 donneront une réponse Raman d'intensité maximale pour une direction de polarisation parallèle aux axes cristallographiques de type [110].⁹⁵ La durée de l'expérience variait de ~ 7 à 19 h, dépendant de la taille de zone scannée. Les spectres Raman ont été enregistrés avec le laser He-Ne de 633 nm (1.96 eV). Le choix de la source laser a été déterminé par la dépendance en longueur d'onde excitatrice³⁰ du signal Raman de UO_2 . Certaines longueurs d'onde laser peuvent induire l'apparition de la bande supplémentaire à ~ 570 cm^{-1} (bande « U2 », cf. ref. ²⁶) dans le spectre Raman de UO_2 stœchiométrique, bande due à la composante LO du phonon polaire T_{1u} normalement interdit en Raman. Cette bande a un comportement de type Raman résonnant, avec une intensité exacerbée en utilisant une source laser 514,5 nm, tandis qu'elle disparaît complètement avec une excitation à 633 nm.

L'acquisition des spectres a été faite sous microscope avec un objectif de grossissement 50x. Cet objectif a été préféré à un 100x car sa profondeur de champ est plus grande, autorisant ainsi un meilleur signal sur l'ensemble de la surface couverte. Chacun des spectres a été enregistré avec un temps d'intégration de 5 s sur une gamme spectrale 300-800

cm⁻¹, et le nombre de points du spectre était de 391 nombres d'ondes échantillonnés. La lumière Raman diffusée était dispersée par un réseau holographique 1200 traits/mm.

I.3. Mesures via DRX

Les diffractogrammes ont été collectés à température ambiante antérieurement à cette thèse, à l'Ecole Centrale de Paris sur un diffractomètre Rigaku ultraX 18HFCE équipé d'une anode tournante au cuivre (Cu-K_α, λ = 0.154 nm) et un détecteur INEL CPS-120 opérant à 50kV et 300mA en mode balayage entre 10° et 90° (en 2θ).

La taille de "cristallite" L_a le long de l'axe a a été calculée à partir de la réflexion 11(0) selon les explications de **la partie III.2 du Chap. 1**. Pour obtenir les positions des angles et les largeurs à mi-hauteur des pics mesurés, les courbes de diffraction ont été ajustées par des pseudo-fonctions de Voigt. Pour traiter l'élargissement instrumental, le paramètre β a été corrigé, utilisant l'équation $\beta = \sqrt{\beta_m^2 - \beta_{GGG}^2}$, où β_m est la largeur à mi-hauteur du pic mesuré d'échantillon et β_{GGG} est la largeur à mi-hauteur du pic de poudre de grenat de gadolinium-gallium (Gd₃Ga₅O₁₂), pris comme étalon.

I.4. Mesures via EBSD

Dans cette étude, les mesures EBSD ont été réalisées sur un ensemble MEB (système XL30 FEG, de marque FEI) sur les mêmes zones de la surface de l'échantillon, au CEA Cadarache, avec Xavière Iltis. Les mesures EBSD proprement dites ont été effectuées au moyen du système Oxford Instruments, utilisant la caméra EBSD Nordlyss II Nano pilotée par le logiciel AZTEC. Durant les mesures, l'échantillon était incliné à 70° par rapport au faisceau électronique incident (la Fig. 4.1). La surface était ensuite scannée en « raster » (mesure à l'aller – retour rapide) avec le faisceau électronique à travers une zone de 512 × 384 μm avec un pas de 0.84 μm, et le temps d'acquisition par carte était de 1 h 21 min. Le diamètre de volume d'échantillonnage détermine la résolution latérale de la méthode, et en cas de céramique UO₂ on arrive à un rectangle de 10 × 30 nm (c'est un rectangle, à cause de la forte inclinaison de l'échantillon sous le faisceau) avec une tension microscope de 15 kV. A cause de cet angle élevé et de la faible profondeur de pénétration des électrons, le faisceau

pénètre juste à petite distance (de l'ordre de 10 nm pour UO_2) dans l'échantillon. Les électrons primaires du faisceau incident subissent de très légères pertes d'énergie et sont ensuite diffusés de manière non-élastique dans toutes les directions. Ces électrons primaires peuvent être diffusés de manière plus élastique par l'ensemble des plans de réseaux, formant donc des cônes qui sont détectés sur l'écran phosphore. Les intersections des bords de ces cônes avec l'écran donnent une image géométrique des bandes dites *bandes de Kikuchi* (voir **la partie IV, Chap. 1**). Ces images ont été automatiquement détectées par une caméra CCD à faible luminosité. Au moyen de la transformation de Hough, l'image a été indexée en temps réel par le logiciel CHANNEL 5 qui calcule l'orientation cristalline pour chaque point scanné. L'instrument est capable de détecter non seulement les axes de zone complets (intersection des bandes de Kikuchi), comme [100] ou [110], mais aussi les orientations intermédiaires. Ces données ont permis les calculs suivants : les figures de pôles directes et inverses (la Fig. 4.2) pouvaient immédiatement être générées, ainsi qu'une carte colorée d'orientation de la surface, constituant les images qui illustrent la taille et forme des grains sur la surface visible.

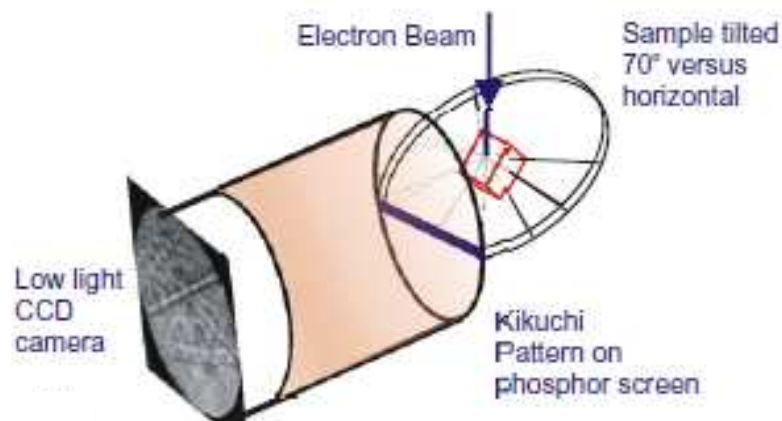


Figure 4.1. Principle of an EBSD measurement ¹³¹.

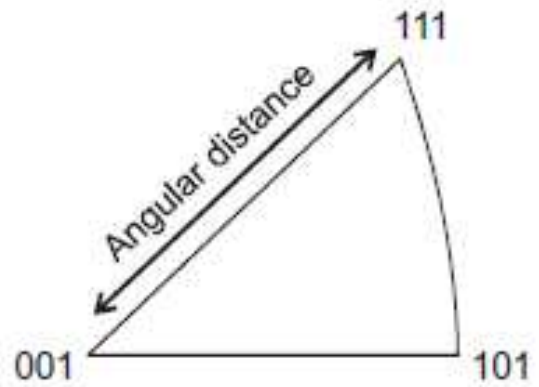
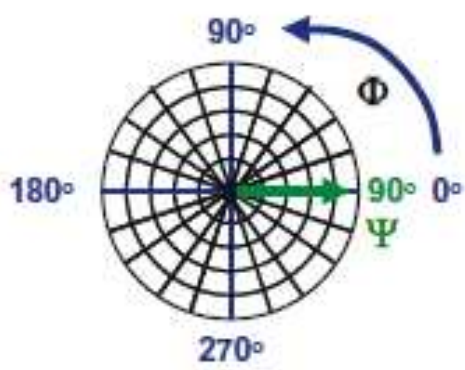


Figure 4.2. Construction of direct (left) and inverse (right) pole figures. A direct pole figure shows only information for *one* crystallographic direction. Combining the information from several pole figures of crystallographically independent directions will yield an inverse pole figure, which normally is a more useful presentation. ¹³¹

II Corrélation entre taille des cristallites (DRX) et largeur à mi-hauteur de la bande G (Raman) les matériaux carbonés

Mots clés : nanographites, polissage, DRX, taille de cristallite, largeur à mi-hauteur, bande G, bande D

II.1. Introduction

Dans cette partie, il s'agit d'établir un paramètre Raman fiable pour évaluer la taille de cristallite dans les nanographites, notamment ceux qui ont subi un processus de polissage. Depuis des années, de nombreux efforts ont été entrepris pour déterminer la taille de cristallite L_a dans les carbones en se basant sur le rapport des intensités des bandes D et G (I_D/I_G)^{45, 72, 130, 132, 133}. Cependant, nous avons déjà montré dans *partie IV.3.*, du **Chap. 2**, que le paramètre I_D/I_G n'est pas pertinent dans le cas des carbones graphitisés polis, car l'augmentation imprévisible de la bande D implique une surestimation de l'ordre structural intrinsèque. Il est important de rappeler que le polissage est indispensable pour certains matériaux carbonés, et donc une alternative à ce paramètre est nécessaire pour les échantillons polis. Dans cette partie, les nanocarbones sp^2 ayant subi les traitements thermiques et le polissage ont été étudiés par spectroscopie Raman associée à la diffraction des rayons X, ce qui a permis la détermination de diamètre du domaine cohérent pendant le processus de graphitisation. C'est l'objet de la publication⁴⁷.

II.2. Dépendance des spectres Raman en énergie excitation

La figure 4.3a présente les spectres Raman de premier ordre, obtenus avec cinq différents excitatrices (voir *partie I.2.a* de ce **Chap.**) de coke d'anthracène non poli ayant subi un traitement thermique à 2000 °C. Tous les spectres ont été normalisés par rapport à l'intensité de la bande *D* qui est connue pour s'écarter de la dépendance en E_L^4 , comme la théorie Raman le prédit^{45, 133}. Avec cette vue renormalisée, nous pouvons clairement observer la diminution de la bande *G* qui constitue la contribution principale du Raman de premier ordre (symétrie E_{2g}), en fonction de l'énergie d'excitation E_L . De plus, le décalage de la bande *D* vers les basses fréquences peut aussi être observé avec l'augmentation de E_L . Ce comportement dispersif de la bande *D* ($47 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ déterminé ici), ainsi que celui de la bande *D'*, est expliqué par le modèle de la double résonance.^{71, 72} (**Chapitre 2**).

De point de vue quantitatif, la figure. 4.3b montre deux évolutions : celle pour I_D/I_G en fonction de E_L^{-4} et celle pour la largeur à mi-hauteur ($FWHM$) de la bande *G* en fonction de E_L . Une relation linéaire est observée entre le rapport d'intensités I_D/I_G et E_L^{-4} selon l'équation suivante :

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{c}{E_L^4}$$

où la pente c dépend du degré de désordre de la matière carbonée (c'est-à-dire, $c = 3.11$ pour le coke d'anthracène pyrolysé à 2900°C et $c = 7.29$ pour celui traité à 2000°C). Pourtant, et comme attendu, $FWHM (G)$ reste inchangée avec la variation de E_L car les analyses Raman étaient effectuées sur la même position de l'échantillon offrant donc le même ordre structural local : la largeur ne témoigne que du désordre structural.

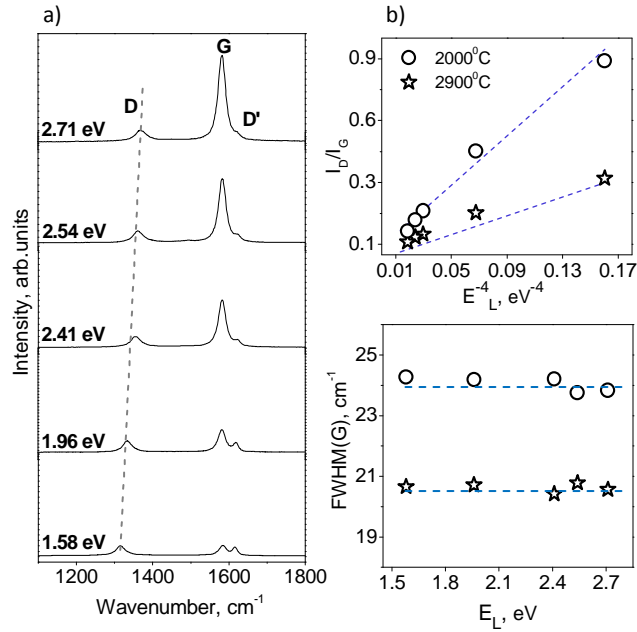


Figure 4.3. (a) The first-order Raman spectra of the unpolished anthracene-based coke heat-treated at 2000 °C at different excitation laser energies. (b) The band height ratio I_D/I_G and the $FWHM$ of the G band vs the excitation laser energy for unpolished anthracene-based coke heat-treated at two different temperatures.

II.3. Effet du polissage sur les paramètres Raman

La figure 4.4a montre les spectres Raman enregistrés avec l'énergie d'excitation laser $E_L = 2.41$ eV sur le coke d'anthracène non poli traité à 1700, 1900, 2000 et 2900 °C. Ici, tous les spectres ont été normalisés par rapport à la hauteur de la bande G . Il est évident que les bandes D et D' diminuent nettement avec l'augmentation de la température de pyrolyse, suggérant une augmentation du degré d'ordre structural. En effet, plusieurs études de carbones sp^2 nanostructurés ont montré la dépendance du rapport d'intensités I_D/I_G en fonction du diamètre de "cristallites" L_a , et ce paramètre est généralement utilisé depuis 1970⁷⁶. La figure 4.4b présente les spectres Raman enregistrés sur quatre positions choisies (de S1 à S4) de l'échantillon poli précédemment traité à 2900 °C. Les changements en intensités des bandes D et D' par rapport à la bande G qui apparaissent après polissage sont importants et imprédictibles. Ce comportement surestime complètement la détermination de l'ordre

structural intrinsèque et par conséquent empêche l'utilisation de ce paramètre dans le cas de matière carbonée polie. Quantitativement, les figs. 4.4c et 4.4d représentent l'évolution du rapport des intensités des bandes D et G et le paramètre $FWHM_G$ en fonction de la température de pyrolyse. Ces paramètres sont obtenus par les procédures d'ajustement précédemment décrites (Eq. 1.11, *partie I.5.c.ii*, **Chap. 1**). Une bande supplémentaire située entre 1540 et 1550 cm^{-1} a été nécessaire pour l'ajustement parfait des spectres Raman⁴⁰. Comme on peut le voir, I_D/I_G et $FWHM_G$ montrent tous deux un comportement identique pour les carbones non polis et sont donc deux indicateurs de graphitisations. Ces paramètres diminuent graduellement avec l'augmentation de la température de pyrolyse jusqu'à atteindre leurs valeurs minimales autour de 0 pour I_D/I_G et autour de 14 cm^{-1} pour $FWHM_G$. Cette observation ne tient pas pour les carbones irradiés aux ions, ou pour ceux non graphitisables.

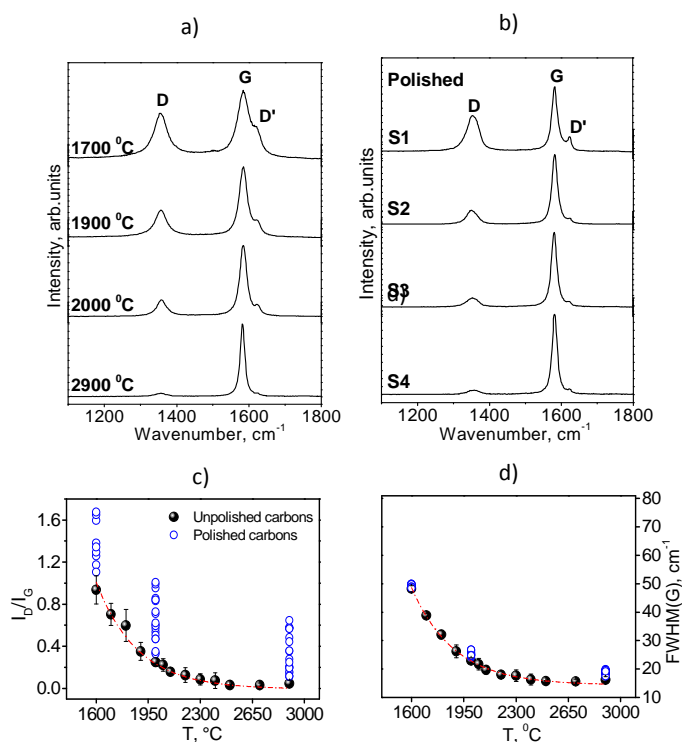


Figure 4.4. (a) Raman spectra of unpolished anthracene-based coke prepared at different temperatures. All spectra are collected using the laser energy 2.41 eV (514.5 nm). (b) Raman spectra of polished 2900 °C -treated anthracene-based coke obtained at different positions. (c), (d) The band height ratio ID/IG and the FWHM of the G band vs the pyrolysis temperatures of unpolished (filled circles) and polished (opened circles) carbons as the result of the deconvolution of Raman spectra.

D'une part, la section efficace différentielle de la bande D est connue pour être proportionnelle⁴⁵ à la quantité des bords de cristallites dans les carbones sp^2 ou au moins une mesure moyenne de bordures présentant des 'arrangements « bateau »⁴⁶. C'est pourquoi l'intensité de la bande D doit être inversement proportionnelle au diamètre des cristallites L_a . D'autre part, il a été observé également que les largeurs des bandes Raman dépendent de l'inverse du diamètre des 'cristallites' pour certains matériaux nanostructurés, et l'élargissement de la bande Raman a été attribué à la réduction de la durée de vie des phonons^{134, 135}. De plus, les figs. 4.4c et 4.4d montrent bien que même si les rapports des intensités augmentent de manière aléatoire sur la surface du carbone poli, les largeurs correspondantes de la bande G restent quasiment inchangées. Par conséquent, comme on l'avait déjà discuté dans *la partie IV.3., Chap. 3*, le processus de polissage semble juste modifier les conditions de résonance sans pour autant changer l'ordre structural local. Effectivement, la très légère augmentation de $FWHM(G)$ après polissage peut être simplement évitée en prenant en compte le rapport d'intensités le plus bas de l'échantillon poli.

Les résultats obtenus ici sur le coke d'anthracène sont supposés être valides pour n'importe quel carbone sp^2 graphitisable, où la bande D s'active uniquement par les bordures des cristallites. Afin de vérifier cette observation et de la généraliser, nous avons étudié un composite carbone-carbone industriel. La figure 4.5a montre les spectres Raman de ce matériau (poli et non poli). L'effet du polissage est clairement observé, caractérisé par une augmentation significative de la bande D . Les valeurs des paramètres I_D/I_G et $FWHM(G)$ de l'échantillon non poli semble rejoindre parfaitement la courbe $FWHM(G)$ en fonction de I_D/I_G du coke d'anthracène (la Fig. 4.5(b)), permettant en plus la classification de ce matériau en terme de degré de désordre structural. En revanche, malgré l'augmentation remarquable de I_D/I_G après le polissage du composite carbone-carbone, la $FWHM(G)$ reste inchangée. Pour toutes ces raisons, une corrélation précise basée sur la largeur de la bande G et le diamètre des cristallites déterminé par DRX nous semble nécessaire.

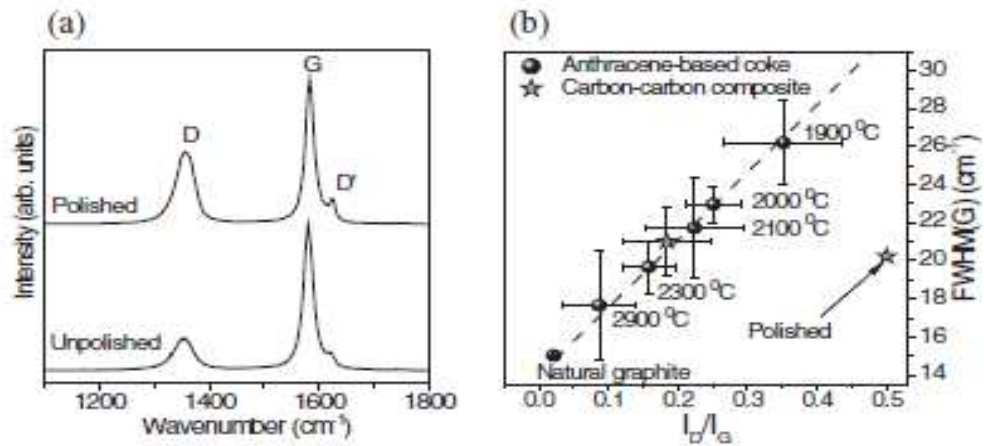


Figure 4.5. (a) Raman spectra of polished and unpolished carbon-carbon composite collected using the laser energy 2.41 eV. (b) The I_D/I_G and FWHM(G) values of the unpolished anthracene-based coke treated at different temperatures (filled circles) and carbon-carbon composite (opened stars) both polished and unpolished.

II.4. Application de la DRX aux nanographites

La figure 4.6 montre l'évolution des profils DRX des carbones sp^2 nanostructurés dans la gamme 2θ de 74 à 90° (ici, un exemple de séries de cokes à base d'anthracène) soumis à des températures de traitement croissantes. Pour des températures élevées, les échantillons montrent un grand degré de cristallinité en raison de l'apparition des réflexions hkl , particulièrement le pic $11(0)$ permettant la mesure de diamètre des cristallites. L_a dans le plan basal. Ce pic augmente avec la température de pyrolyse, qui semble être en bon accord avec les résultats obtenus par la spectroscopie Raman. Le pic 006 caractéristique de l'empilement des couches de graphène devient plus étroit, et son maximum se décale vers les hauts angles avec l'augmentation de la température de traitement, indiquant l'augmentation en épaisseur et l'amélioration de l'empilement. En plus, il faut mentionner l'apparition du pic $11(2)$ dans les diffractogrammes des échantillons préparés à des températures supérieures à 2100°C . La présence des réflexions $11(2)$ est normalement considérée comme une preuve de l'ordre tri-périodique¹³⁶.

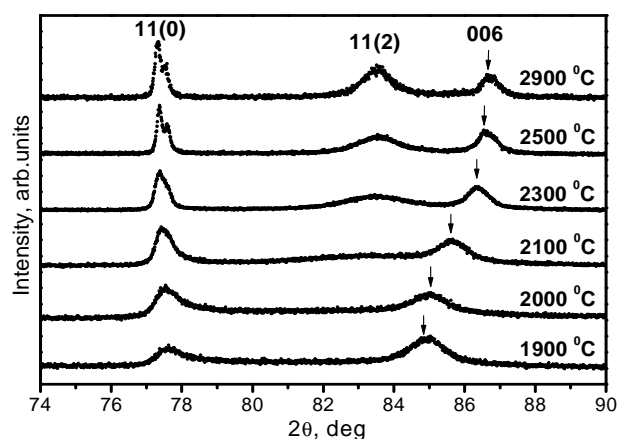


Figure 4.6. X-ray diffraction profiles of a series of the anthracene-based carbons heat-treated at different temperatures up to 2900 °C. The 11(0), 11(2), and 006 reflections are indicated.

II.5. Corrélation entre paramètres Raman et taille des cristallites

La figure 4.7a montre l'évolution du rapport des intensités I_D/I_G obtenu à l'aide de l'ajustement des spectres en fonction de l'inverse du diamètre des cristallites enregistré sur 14 échantillons non polis et caractérisés par des précurseurs et des degrés de désordre différents. Une corrélation linéaire est donc clairement observée entre ces deux paramètres.

Il n'est pas étonnant que la pente déterminée dans cette étude (~ 12.2 nm) diffère de celle obtenue par Tuinstra et Koenig⁷⁶ (4.4 nm, obtenu avec une longueur d'onde d'excitation laser de 488 nm). En effet, le domaine des carbones manque fortement d'une procédure claire et communément admise, puisque ce n'est pas toujours évident dans la littérature de savoir si le paramètre I_D/I_G doit être le rapport des hauteurs des bandes ou les aires des bandes. Un autre doute vient également de la pente utilisée dans plusieurs références^{76, 137-139} qui annoncent l'utilisation du coefficient de Tuinstra/Koenig pour différentes longueurs d'ondes d'excitation 488 nm ou 514.5 nm en raison du caractère dispersif du paramètre I_D/I_G (voir Fig. 4.3a).

La figure 4.7b représente le comportement linéaire entre $FWHM_G$ obtenu via la procédure d'ajustement, en fonction de l'inverse de la taille des cristallites de tous les échantillons en considération. Les diamètres des cristallites y varient de $L_a = 15$ nm jusqu'à quelques centaines de nm. Cette corrélation linéaire est exprimée par la fonction suivante :

$$FWHM_G = 14 + 430/L_a \quad (R^2 = 0.97) \quad (4.1)$$

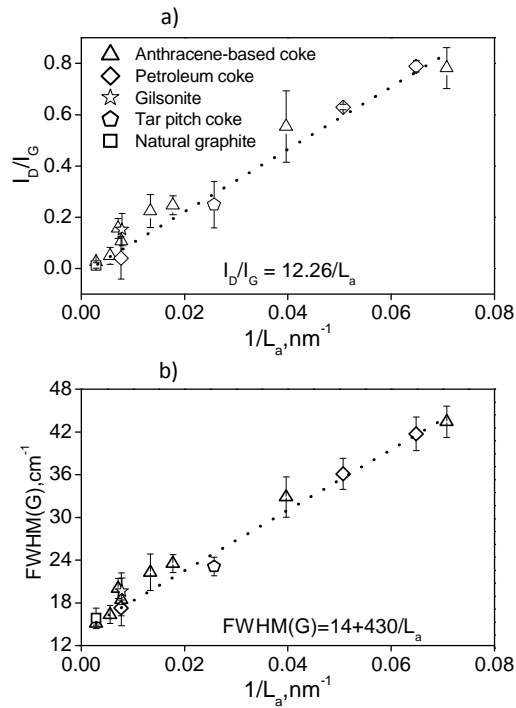


Figure 4.7. Dependencies of the (a) I_D/I_G ratio and (b) $FWHM(G)$ vs the inverse values of “crystallite” diameter for unpolished samples.

Par conséquent, $FWHM_G$ peut être obtenue facilement pour la matière carbonée avec une taille de cristallite "infinie" telle que le HOPG, où la bande D est absente : $FWHM_{G\ HOPG} = 14 \pm 1 \text{ cm}^{-1}$.

Cette relation peut ensuite être appliquée aux carbones sp^2 nanostructurés polis.

II.6. Conclusions

Pour conclure, une corrélation linéaire entre la largeur à mi-hauteur de la bande G et le diamètre des cristallites de carbones sp^2 -nanostructurés obtenus à partir de plusieurs types de précurseurs, pyrolysés à différentes températures a été établie. Particulièrement, l'influence du polissage sur les spectres Raman a été clairement mise en évidence. On a observé que l'intensité de la bande D augmente de manière non prédictible pour les carbones polis, causant une surestimation du désordre structural intrinsèque dans ces matériaux. De plus, il apparaît que même si le rapport des intensités augmente, la largeur de la bande G reste quasiment inchangée. Donc, la corrélation entre la largeur de la bande G et le diamètre des "cristallites" (pour $L_a \geq 15$ nm) valable à la fois pour les carbones graphitisés polis et non polis, a été établie.

III Imagerie Raman en Association avec l'Analyse en Composantes Principales appliquées à l'oxyde d'uranium céramique

Le dioxyde d'uranium stœchiométrique sous forme céramique doit avoir une réponse Raman homogène, de par sa structure cubique et la symétrie T_{2g} du mode Raman de vibration : la fréquence de cette raie est indépendante de l'orientation des cristallites de la céramique. L'intensité de la raie sera par contre dépendante de l'orientation. Pour explorer cette suggestion, et surtout sonder d'éventuelles inhomogénéités dues à des variations de stœchiométrie ou à d'autres facteurs, des mesures par imagerie Raman confocale ont été faites sur un échantillon de céramique UO_2 vierge. Une procédure d'ajustement classique avec une fonction de Lorentz, ainsi qu'une analyse en composantes principales (ACP) ont été appliquées pour le traitement des spectres acquis. Une reconstruction des images avec les paramètres des bandes spectrales et les scores des composantes principales (CP) extraites avec ces deux méthodes ont permis de mettre en évidence une hétérogénéité (structurale ou chimique) au sein de la céramique. Les inhomogénéités ont été observées non seulement sur les joints de grains, mais aussi sur les cœurs des grains, avec des différences notables entre grains. Seule une partie de cette inhomogénéité en intensités Raman est explicable par les orientations différentes des grains de céramique. De plus, une zone particulière, assez différente du reste de la surface, a été distinguée et sera considérée plus particulièrement, ceci que met en évidence la sensibilité de l'analyse.

Mots clés : dioxyde d'uranium, imagerie Raman, traitement des données, ACP

III.1. Introduction

Dans la *partie V* du **Chap. 2** nous avons déjà exposé la structure d'UO₂, ainsi que les potentialités de la spectroscopie Raman pour sonder les modifications ou altérations de ce matériau, et en particulier celles qui peuvent survenir dans le cycle du combustible nucléaire, notamment durant le stockage.^{140, 141}

Comme montré dans la *partie VI.2*, **Chap. 2**, selon la structure du système UO₂ stoechiométrique, une seule raie de symétrie T_{2g} est permise dans le spectre Raman. Donc, théoriquement, la réponse Raman de UO₂ doit être homogène, avec une seule raie T_{2g} de position et d'intensité identiques sur toute la surface du monocristal. Dans une céramique, en symétrie cubique, l'intensité de raie Raman va dépendre de l'orientation relative des polarisations des faisceaux Raman incident et diffusé par rapport aux axes cristallographiques^{14, 95}. Pourtant, dans le cas de céramique UO₂ une raie supplémentaire, large et d'intensité faible, d'origine inconnue (nommée la bande U*), a été observée à ~ 550 cm⁻¹ essentiellement au niveau des joints de grains^{30, 38}. Donc, certaines inhomogénéités peuvent être présentes dans ce système, et l'imagerie Raman peut s'appliquer effectivement pour fournir une vision de leur distribution à travers la surface de l'échantillon. Permettant une résolution spatiale jusqu'à 1 µm, elle donne non seulement l'information sur la composition chimique locale d'un matériau, mais aussi sur d'éventuelles inhomogénéités de structure ou de contraintes². De plus, certains nouveaux développements en mesures *in situ*, sous irradiation par faisceau ionique, effectués récemment au CEMHTI^{32, 38} nécessitent une compréhension précise et approfondie de ces inhomogénéités, car ces expériences *in situ* sont le plus souvent effectuées sur un seul point (en fonction du temps d'irradiation) à la surface de l'échantillon. Il est donc fondamental de sélectionner soigneusement le point choisi. Des mesures *ex situ* récentes mettent en évidence des effets fins de modification chimique^{33, 35, 142} (phases oxydées, effets de dopage par les éléments trivalents de terre rare) qui peuvent aussi contribuer à ces inhomogénéités.

Les systèmes Raman modernes permettent d'obtenir les cartes de plusieurs manières^{2, 20, 143, 144}, et les résultats finaux dépendent notamment des paramètres choisis pour une visualisation de l'état de la surface. Généralement, ces paramètres sont intensité, largeur ou position d'une raie Raman, qui sont extraites au moyen des différentes procédures d'ajustement (*la partie I.5.c.ii*, **Chap. 1**). C'est une des méthodes les plus fréquemment

utilisées et les plus simples et anciennes, décrite de nombreuses fois dans la littérature^{18, 145, 146}.

Cependant, le nombre de spectres acquis durant les mesures Raman peut atteindre des dizaines voire des centaines de milliers (les dernières versions de logiciels constructeurs gèrent même jusqu'à plusieurs millions de spectres, et l'ajustement classique devient vite ingérable et inefficace, surtout dans le cas de signaux peu contrastés ou avec une faible inhomogénéité). De plus, ces algorithmes ont certaines difficultés pour quantifier des raies de faible intensité, surtout au voisinage d'une raie très intense, comme cette raie 550 cm^{-1} , proche de la raie T_{2g} , discutée ci-dessus dans la **partie VI.2, Chap. 2**. Donc, des méthodes supplémentaires permettant non seulement un traitement simultané des données acquises en cartographie, mais qui puissent également mettre en évidence de très faibles changements dans les spectres, sont requises. Les méthodes de séparation des sources peuvent être appliquées dans ce but, grâce à leurs puissantes potentialités à extraire l'information spectrale pertinente du bruit dans les signaux expérimentaux, y compris des signatures de très faible intensité. Parmi ces méthodes fréquemment discutées dans la littérature, pour l'analyse des données d'imagerie spectroscopique, l'analyse en composantes principales (ACP) (**partie II.2.c, Chap. 3**) est bien connue comme une méthode efficace pour ce type de problématique^{129, 147-149}. Elle a été appliquée avec succès non seulement pour traiter les données cartographiques sur de nombreux types d'échantillons en particulier sur les biomatériaux et médicaments¹⁰³⁻¹⁰⁶, mais aussi pour classifier et séparer les échantillons avec différents traits structuraux^{150, 151}. Les différences générales entre ces deux méthodes d'analyse des données peuvent être résumées ainsi : l'ACP est une procédure de décomposition où des sources orthogonales spectrales inconnues (composantes principales – CP) sont dérivées directement des données, tandis que l'ajustement classique est une recombinaison spectrale dans laquelle des données sont décrites à base de sources spectrales prédéfinies (qui sont en ce cas les formes des raies individuelles).

Dans cette étude, une zone de $86,9 \times 94,6\ \mu\text{m}^2$ à la surface d'une céramique UO_2 a été scannée avec un pas de $1,1\ \mu\text{m}$ dans les deux dimensions (79×86 points), donnant des images constituées de 6794 spectres acquis. Les données obtenues ont été traitées par ajustement avec des profils lorentziens et par ACP, puis les résultats des deux méthodes ont été confrontés et analysés de manière conjointe, de manière à exploiter et interpréter au mieux ces images. UO_2 est de fait l'un des oxydes les plus connus et avec sa structure fluorine

cubique il apparait comme un composé modèle idéal pour développer ce processus de traitement de données d'imagerie.

III.2. Traitement de données cartographiques

Le traitement des données utilisé ici est décrit en détails dans la *partie I, Chap. 3*, car il contient simplement des applications de méthodes déjà connues. Le développement de l'ACP est une réécriture de l'ensemble des données (un spectre sur chaque point (x,y) de la carte) en forme d'un produit de trois matrices, au moyen de la décomposition en valeurs singulières (*partie II.2.c, Chap. 3*). La matrice des valeurs singulières contient l'information des composantes constituant les spectres par ordre d'importance décroissante, les premières contiennent une information pertinente, tandis que les suivantes ne seront rapidement que du bruit. Cela permet de simplifier le problème et d'extraire de l'ensemble des données, les sources rassemblant les éléments indépendants de base constituant les spectres expérimentaux.

III.3. Reconstruction des cartes avec les paramètres Raman

Pour reconstruire une image de la surface d'un échantillon utilisant un des paramètres spectraux ci-dessus (paramètres d'une bande et scores de CP), il faut des valeurs numériques pour chaque point de la carte. Pour ceci, une colonne de $n = 6794$ valeurs a été reformée en matrice d'une carte $h \times l$ avec $h = 79$ et $l = 86$, qui peut ensuite visualisée comme une image couleur, avec une échelle des couleurs selon les valeurs de paramètre.

III.4. Résultats et discussion

III.4.a. Visualisation de la surface de l'échantillon

III.4.a.i. Reconstruction d'une carte avec les paramètres d'une bande

La Figure 4.8a montre une photographie au microscope optique de la zone analysée où on peut clairement distinguer les grains de différentes tailles, qui apparaissent relativement

similaires, ainsi que les joints de grains. Les spectres Raman enregistrés sur différents points de cette zone sont également présentés sur la Fig. 4.8b. La zone scannée met en évidence les variations spectrales sur les joints des grains par rapport aux cœurs des grains, variations caractérisés par l'apparition de la bande faible U^* à 550 cm^{-1} . De plus, dans certaines régions, cette bande supplémentaire dépasse en intensité la bande T_{2g} , montrant déjà à ce stade l'inhomogénéité de la céramique UO_2 étudiée (Fig. 4.8b, courbe rouge). Une inspection visuelle des cartes reconstruites avec l'intensité de la bande T_{2g} (Fig.4.8c) au moyen de l'ajustement avec les profils Lorentziens et le rapport d'intensités T_{2g}/U^* (Fig. 4.8d) confirme ce fait que certaines régions à la surface de l'échantillon sont clairement différentes des autres. L'inhomogénéité en intensité sur la Fig. 4.8c a pour origine, au moins partiellement, les orientations cristallines différentes des différents grains. L'origine inconnue de la bande U^* empêche à cet étape une interprétation quelconque de la Fig. 4.8d. On remarquera cependant que la Fig. 4.8d, comparée à 4.8c, semble montrer des faciès de grains supplémentaires, probablement situés en profondeur et non juste à la surface.

Les Figures 4.8e et 4.8f présentent les cartes des fréquences et largeurs de la raie T_{2g} . Comme on le voit, ces cartes, particulièrement celles reconstruite avec les valeurs de largeur, sont plus homogènes que celles des figures 4.8c et 8d. Pourtant, on peut clairement observer une manifestation non ambiguë des couleurs jaunes et rouge (marquée avec un ovale) sur le fond bleu pour un grain spécifique sur la carte des fréquences, et sur les joints sur la carte des largeurs. De plus, la Fig. 4.8e présente certains contrastes même sur les autres zones. Ces contrastes sont évidemment plus larges que 1 cm^{-1} (c'est-à-dire, beaucoup plus grands que la stabilité du spectromètre et donc que l'incertitude expérimentale), ce qui est complètement inattendu pour la structure cubique fluorine où l'intensité de la raie T_{2g} dépend de l'orientation cristalline, mais sa position doit être uniforme.

L'augmentation imprévue de l'intensité de la bande U^* observée dans le spectre sur la Fig. 4.8b a été détectée sur le joint ci-dessous de grain montré avec une flèche sur la Fig. 4.8e. Le diamètre de la région où on détecte cette croissance de la bande U^* a été estimé être environ de $2\text{-}3\ \mu\text{m}$. Donc, les inhomogénéités en couleur sur les cartes des paramètres spectraux, ainsi que les fortes différences en intensités de U^* dans les spectres Raman représentés sur la Fig. 4.8 mettent en évidence certaine différences chimiques, structurales ou de contraintes, non seulement entre les cœurs des grains et leur joints, mais aussi entre certains cœurs des grains.

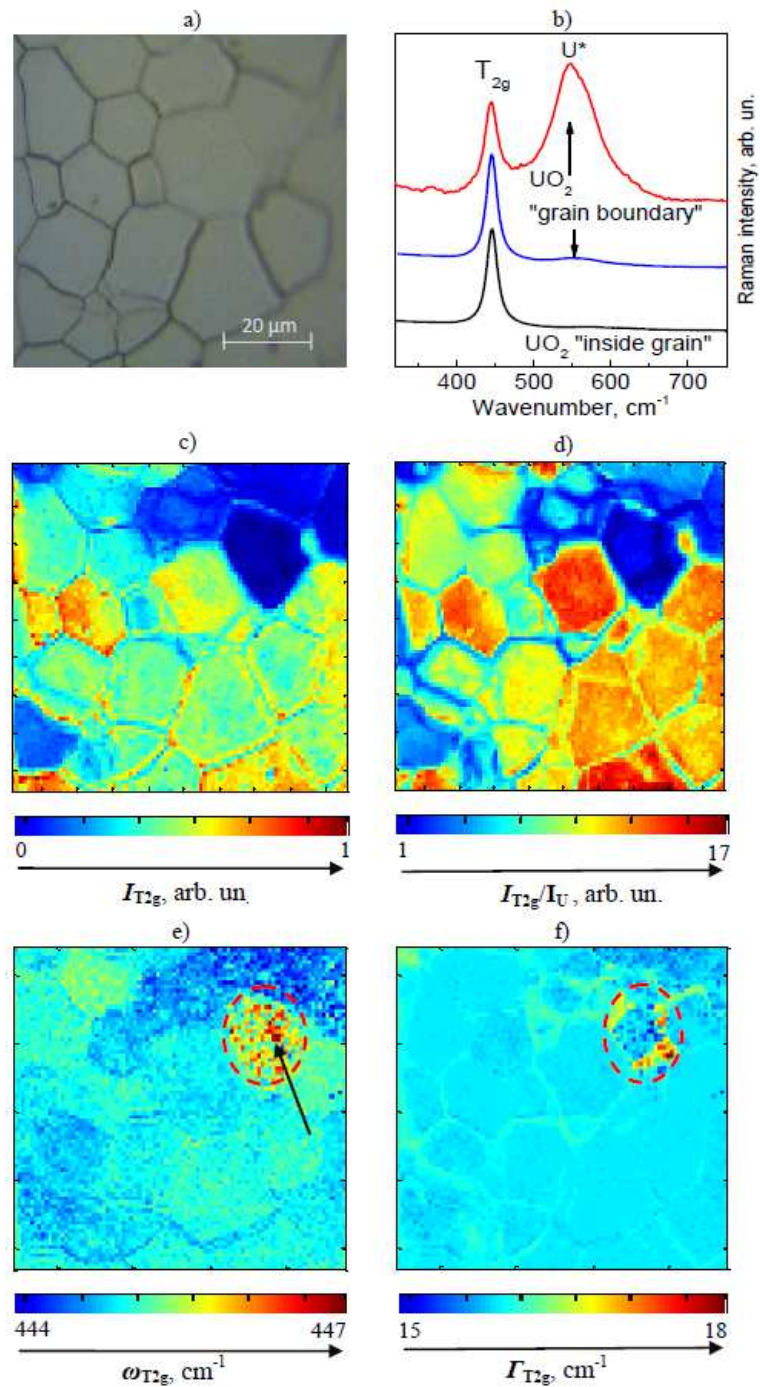


Figure 4.8. a) Optical image of the probed UO_2 ceramics surface. b) Raman spectra from different surface parts. Images reconstructed with c) T_{2g} band intensity, d) T_{2g}/U intensity ratio, e) T_{2g} frequency (here, an arrow shows a part where a maximum of U^* band is detected), f) T_{2g} half-width.

III.4.a.ii. Reconstruction des cartes avec les scores des CPs

Les résultats de décomposition des données avec l'ACP sont représentés sur la Fig. 4.9. Ici, les courbes des vecteurs de loadings en fonction du nombre d'ondes (Fig. 4.8a) représentent les caractéristiques spectrales des zones correspondantes des cartes des scores sur la Fig. 4.9b. Le traitement des données par ACP fournit les loadings qui ne sont pas les spectres réels, mais les formes caractéristiques "spectrum-like", avec une possibilité des valeurs négatives, comme pour la composante CP1. Avec cela, la zone possédant les intensités maximales correspond à des valeurs négatives (couleur bleue) sur la carte des scores. Le pourcentage de variance préservé par chaque des composantes est aussi indiqué. Comme on le voit, la composante la plus significative est CP1 préservant 97,5% des données. La forme de CP1 est dominée par la raie T_{2g} à 445 cm^{-1} . Et donc logiquement, évidemment, la carte des scores de CP1 est similaire à celle des intensités de T_{2g} montrée sur la Fig. 4.8c, et le loading correspondants représente le spectre moyen, malgré les valeurs négatives. Le loading de CP2 montre une corrélation entre les intensités des bandes T_{2g} et U^* : tandis que la première diminue, la deuxième augmente, et on peut récupérer les zones de cette corrélation (en rouge) sur la carte des scores. On peut noter que les cartes des scores des CP1 et CP2 sont bien comparables à celles des Figs 4.8c et 8d, étant juste inversées en valeurs. La composante CP3 informe sur les effets des joints des grains, étant dominée par une signature spectrale à 550 cm^{-1} analogue au mode U^* « joints de grains ». Une superposition de la carte des scores correspondants avec la Fig. 4.8f permet de conclure que la région marquée par le pointillé rouge en 4.8f comporte des zones de type joint de grains. Finalement, la composante PC4 avec son loading semblable à la 1^{ère} dérivée de la raie T_{2g} est reliée à un décalage en fréquence du mode T_{2g} .

Ces cartes de la fig. 4.9 appellent un autre commentaire. Les cartes des scores des deux premières CPs d'une part, et CP3 d'autre part, sont différentes en forme et topologie des grains. On le voit particulièrement sur la partie en haut à droite et aussi sur le coin en bas à gauche. Dans ces zones, la distribution des grains (taille, forme) est complètement différente (de manière bien plus marquée que ce qui avait été souligné sur les cartes de la figure 4.8 obtenues par ajustement des spectres). La photo (la fig. 4.8a) paraît comparable avec les cartes des scores des CP1 et CP2. La carte des scores de CP3 représente tout ce que apparaît *sous* la surface, à quelques micromètres en profondeur, et, par conséquence, une contribution 3D partielle des joints de grains sur cette carte est clairement observée.

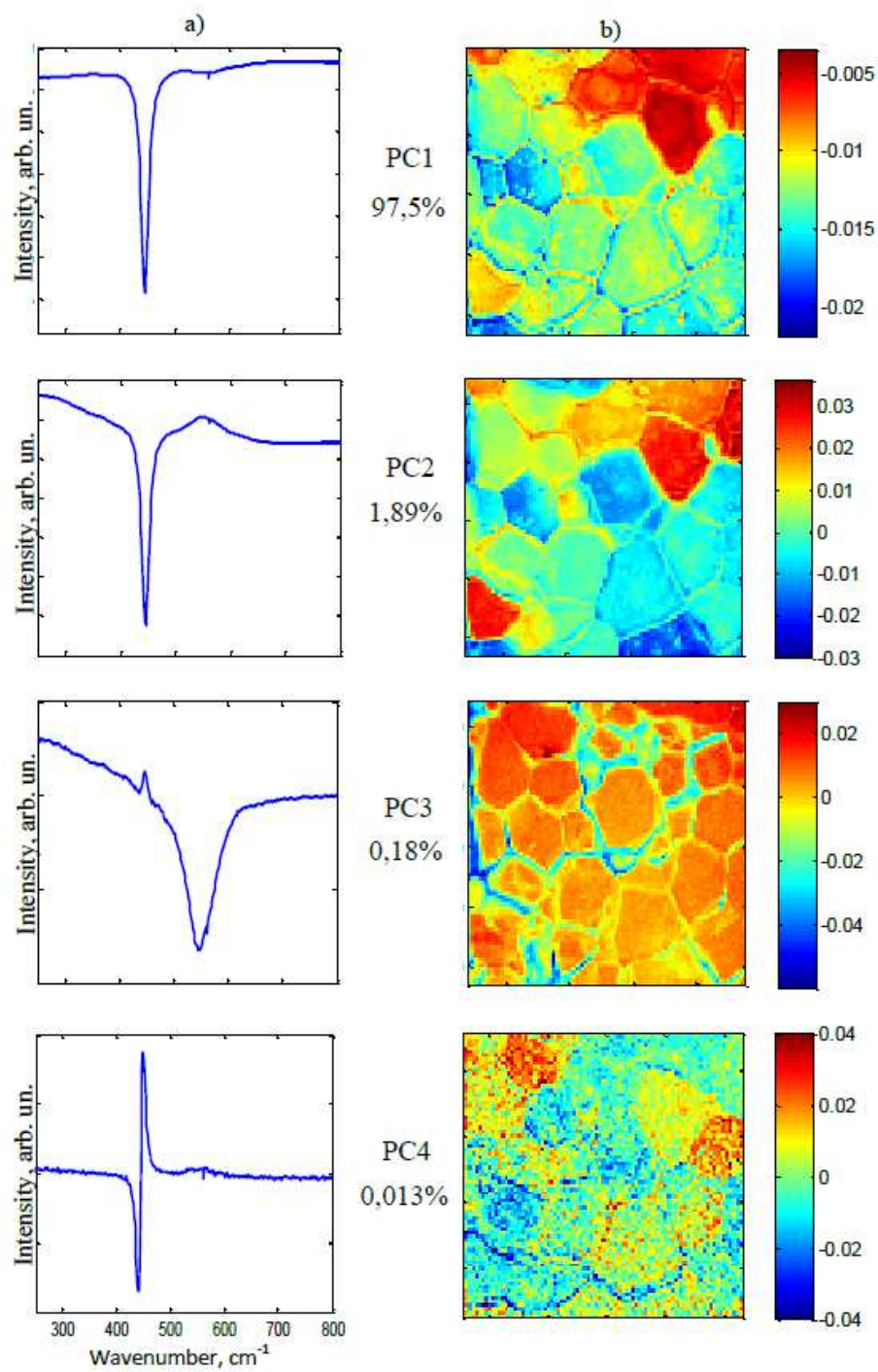


Figure 4.9. PC (a) loadings and (b) scores images extracted from Raman mapping data. The percentage shows the variance preserved by each PC component.

III.4.b. Corrélation entre les deux méthodes numériques d'analyse

Les résultats obtenus avec la procédure d'ajustement et l'ACP montrent des analogies, et il est intéressant de sonder ces analogies, notamment pour donner une base physicochimique plus solide à l'approche ACP. Nous allons en particulier discuter les apports communs, et les différences, entre les deux approches, en testant les corrélations entre les deux. Dans ce but, les scores de CP2 en fonction de $I_{U^*}/I_{T_{2g}}$, ainsi que les scores de CP4 en fonction de la position de T_{2g} , ont été tracés sur les Fig. 4.10a et 4.10b. La première courbe montre une bonne corrélation entre les deux paramètres, avec une dépendance globalement linéaire (tous les points étant regroupés d'un côté d'une loi linéaire), tandis que la $CP4 = f(\omega_{T_{2g}})$ montre deux groupes de points, chacun paraissant avoir un caractère linéaire en fonction de la position du pic T_{2g} . Pour clarifier ce comportement, nous avons besoin d'aller plus loin dans l'analyse des données obtenues, et pour ceci, il faut identifier sur les images de la zone scannée la localisation de chacun des groupes de points..

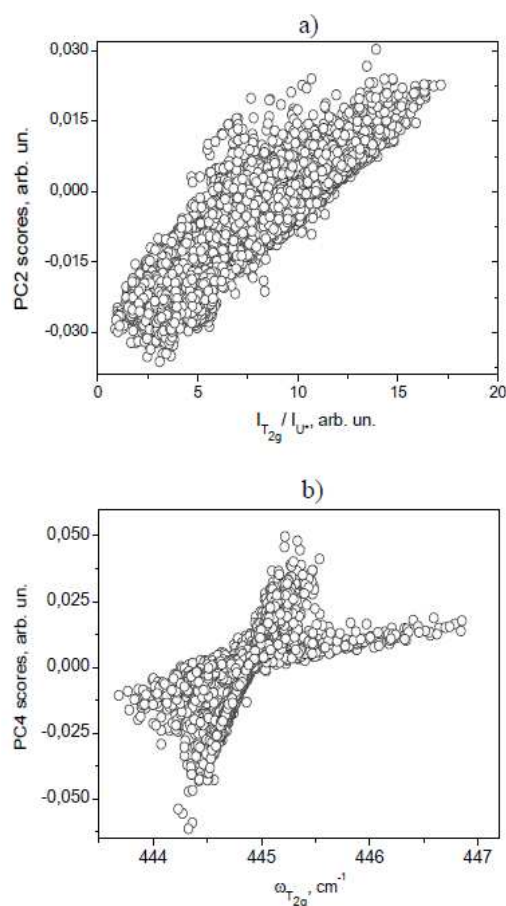


Figure 4.10. Correlations between PC scores and the parameters used in a) Fig. 8d and b) Fig. 8e to visualize a surface state of UO_2 .

III.4.c. Détermination de localisation des scores

La localisation de deux groupes des scores sur les cartes correspondantes nécessite d'abord la séparation des branches des scores, comme on le montre sur les Figs 4.11a et 4.11b. La procédure de séparation consiste à récupérer les valeurs des scores correspondant à chaque branche dans la gamme de position de T_{2g} correspondante. L'étape suivante était de déterminer le numéro du spectre correspondant à sa valeur de score. Pour reconstruire les cartes des valeurs des scores, deux matrices 79×86 sont nécessaires, comme exposé dans la **partie I, Chap. 3**. Le nombre des valeurs des scores dans chaque groupe (5764 et 1030, respectivement) étant moindre que le nombre total de spectres, ceci nécessite de compléter deux colonnes avec certaines valeurs uniques (par exemple, avec 1) différentes des valeurs réelles afin d'obtenir le nombre de lignes désiré. Par conséquent, les numéros des scores réels doivent correspondre à ceux des spectres. Après, chaque colonne peut être reformée, (cf. **partie I, Chap. 3**), et les matrices obtenues peuvent être visualisées comme des images. Les résultats de cette reconstruction sont présentés sur les Figs 4.11c et 4.11d. Comme on le voit, le premier groupe de scores couvre la plus grande partie de la zone scannée, sauf certaines zones du coin droit haut. Cette partie exclue se retrouve dans les scores du deuxième groupe (Fig. 4.11d). Et de plus, ce groupe de points 4.10d peut à son tour se subdiviser en deux sous-groupes : vert et rouge sur la Fig. 4.11b, correspondant respectivement aux zones verte et dans l'ovale rouge de la Fig. 4.11d.

Cette séparation des scores reliée à une variation de position de la raie T_{2g} est complètement inattendue pour la structure fluorine parfaite. Il y a donc un écart notable à la structure fluorine idéale dans ces zones. Si revenant au loading de CP4 sur la Fig. 4.9, on voit que, en addition au décalage de T_{2g} , un petit pic à $\sim 550 \text{ cm}^{-1}$ est aussi présent, que l'on peut associer à la bande U^* caractéristique des joints de grains. Est-ce que cette bande contribue vraiment à la dépendance des scores de la Fig. 4.10 ?

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons fait certaines procédures de simulation des spectres basées sur des Lorentziennes (*Eq.1.10, partie I.5.c.2ii, Chap. 1*). Dans ce but, nous avons utilisé les paramètres extraits par l'ajustement des bandes T_{2g} et U^* . Comme première étape, nous avons supposé qu'aucune contribution de U^* n'intervient dans les données obtenues en prenant uniquement les valeurs de position de T_{2g} et leur utilisant pour simuler les profils Lorentziens. Intensité et largeur de T_{2g} ont été fixées à $I_0 = 1$ et $\Gamma = 16 \text{ cm}^{-1}$,

respectivement, pour éviter toute contribution de changement de ces paramètres. La matrice des données simulées a été ensuite décomposée avec la procédure ordinaire SVD (*partie II.2.c, Chap. 3*). La Figure 4.12a présente les résultats : la deuxième CP, (la CP1 était le spectre moyen, sans intérêt) et à partir de CP3, il n'y a plus aucune signature spectrale, mais que du bruit.. Comme on le voit, le loading montre juste le changement en fréquence de T_{2g} , mais aucun pic supplémentaire n'est observé, comme attendu. La dépendance des scores selon la position de T_{2g} (Fig. 4.12b) possède un caractère strictement linéaire.

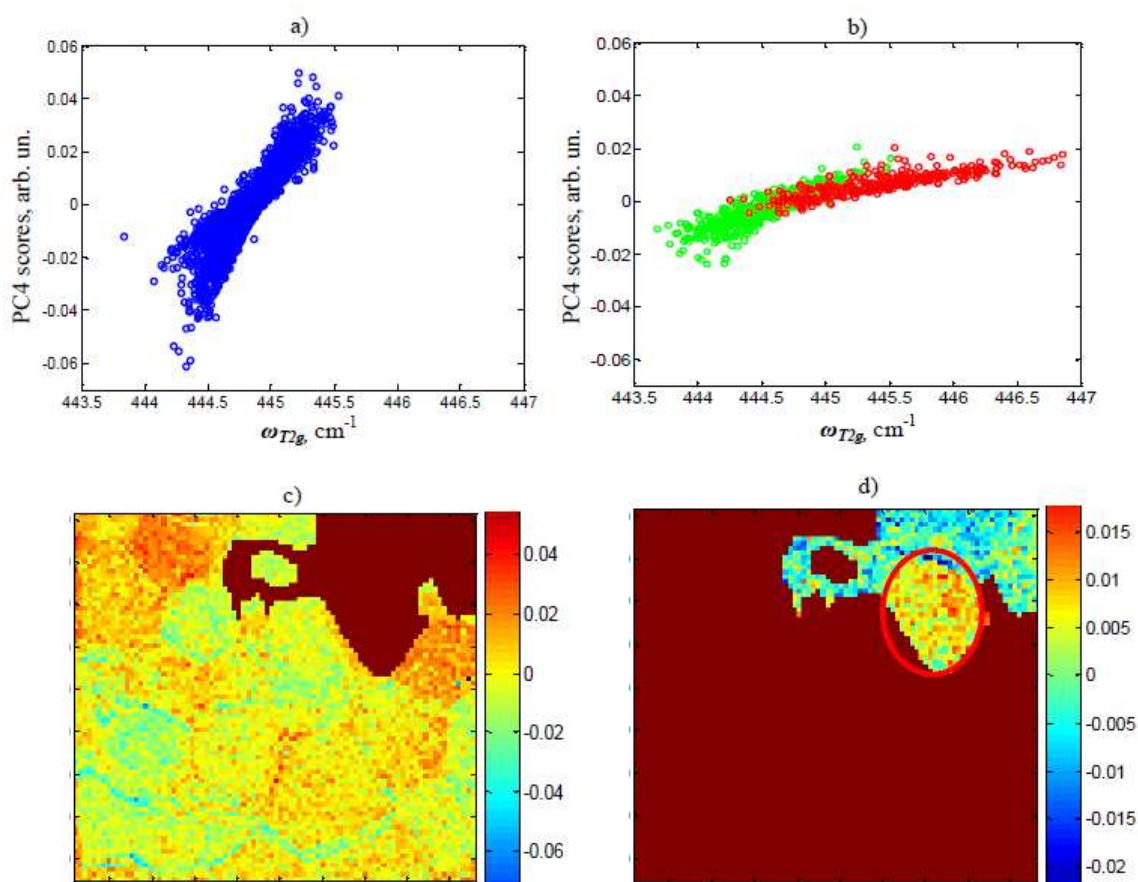


Figure 4.11. a), b) Groups of the points distinguished from the dependence in Fig. 10b. c), d) Images showing the location of the corresponding points for each score group. With vinous color, an absence of the score values is shown in both images.

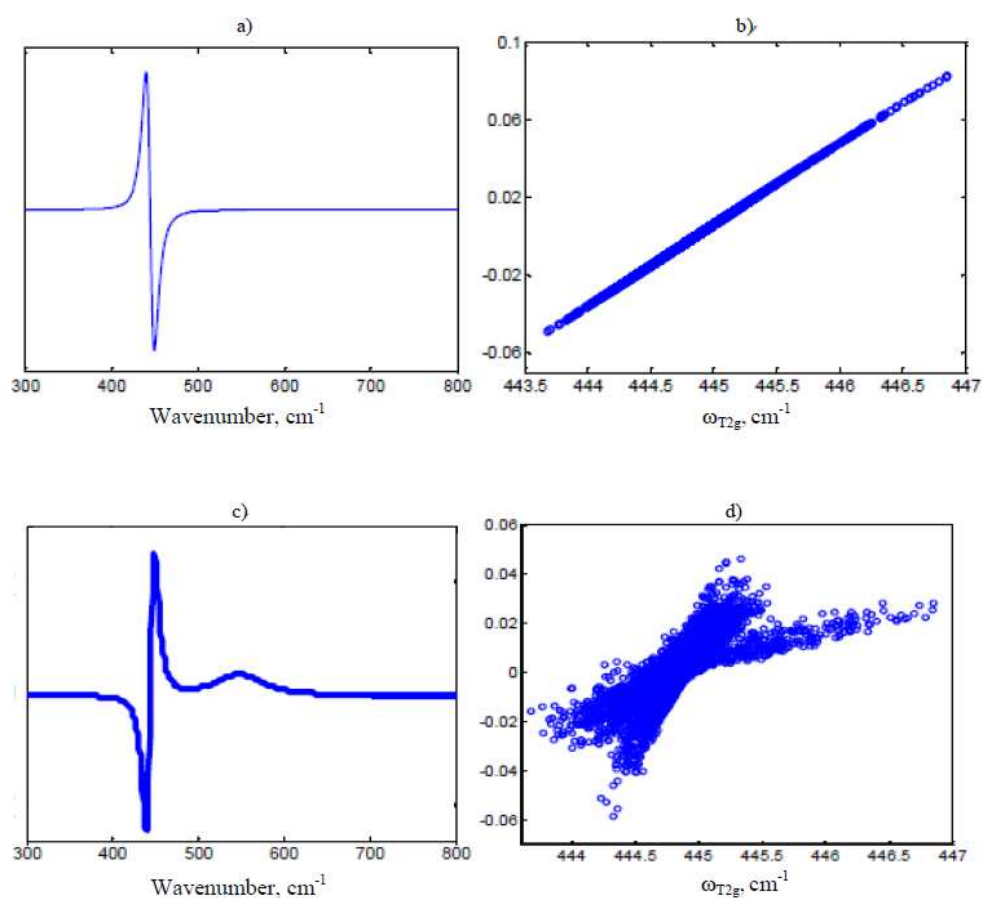


Figure 4.12. a) PC2 loading and b) scores vs. T_{2g} position extracted from Raman spectra simulated with the Lorentzian profile of T_{2g} band by changing its position. c) PC4 loading and d) scores vs. T_{2g} position extracted from Raman spectra simulated with the Lorentzian profiles of T_{2g} and U^* bands.

L'étape suivante concerne les effets de la bande U^* . Nous avons fait une seconde simulation en ajoutant le deuxième pic à 550 cm^{-1} , et le rapport $I_{T_{2g}}/I_{U^*}$ pour chaque spectre simulé était fixé égal à celui obtenu expérimentalement. La position de T_{2g} était un paramètre ajustable comme dans l'exemple précédent, mais les largeurs des deux bandes ont été fixées à $\Gamma_{T_{2g}} = 16\text{ cm}^{-1}$ et $\Gamma_{U^*} = 80\text{ cm}^{-1}$. Les spectres obtenus ont ensuite été décomposés avec la procédure SVD, et les résultats de cette décomposition sont présentés sur les Figs 4.12c et 4.12d. Comme pour les données brutes, nous avons obtenu quatre CPs, et les profils des loadings étaient assez similaires à ceux des Fig. 4.9. Ici, nous présentons juste la quatrième

CP. Comme on le voit, l'allure des loading et des scores est proche de celles obtenues dans le cas de l'ajustement des données expérimentales : une apparition du pic U^* faible à 550 cm^{-1} en plus du décalage de T_{2g} observé sur la Fig. 4.9, ainsi que la séparation des scores en deux branches, par analogue avec la Fig. 4.10b. Donc, une corrélation notable de la bande U^* à la dépendance des scores CP4 suivant la position de T_{2g} est mise en évidence. Pourtant, certains aspects concernant l'influence des joints de grains ne sont toujours pas clairs. Selon la carte des scores de CP3 sur la Fig. 4.9, la zone scannée contient de nombreux joints de grains, et donc la contribution de la bande U^* devrait être quasiment uniforme à travers la surface, sur ces joints de grains. Or on voit clairement qu'une anomalie de comportement se manifeste sur la zone colorée de la Fig. 4.11d.

La Figure 4.13 représente les spectres moyens des régions visualisées sur les Figs 4.11c et 4.11d. L'ajustement de ces spectres avec la fonction de Lorentz a permis de mettre en évidence les différences entre les deux. Si dans le premier spectre on observe juste une bande T_{2g} et une composante U^* très légère, le deuxième possède en plus un massif de bandes supplémentaires interdites par les règles de sélection Raman pour UO_2 fluorine stœchiométrique. Ses maxima et attributions sont notés sur la Fig. 4.13b. Ici, d'une part, on observe l'augmentation significative de la bande U^* , mais, d'autre part, les bandes à 295, 571, et 620 cm^{-1} (deux dernières sont U_2 et U_3 discutées dans *la partie VI.3* du **Chap. 3**) informent principalement sur la perte locale du centre d'inversion et la diminution de symétrie du réseau cristallin, induisant une levée partielle des règles de sélection Raman^{31, 33, 35, 38}. L'origine de la composante à 369 cm^{-1} est toujours inconnue, malgré cela était déjà observée dans les spectres Raman des uraninites¹⁵². Il ne s'agit pas du mode T_{1u} TO qui est à plus basse fréquence, vers 270 cm^{-1} (nous avons vérifié ceci par spectroscopie de réflexion infrarouge, au CEMHTI - coll. D. De Sousa Meneses et P. Echehut)

Ceci montre donc sans ambiguïté une hétérogénéité au sein de la céramique, la zone correspondante présentant un écart (structural ou chimique) à la symétrie fluorine idéale. Un effet de contraintes locales seul paraît difficile à imaginer : s'il est effectivement possible de décaler ainsi la position des raies, l'apparition corrélée de la raie U^* paraît plus difficile à expliquer dans ce cas.

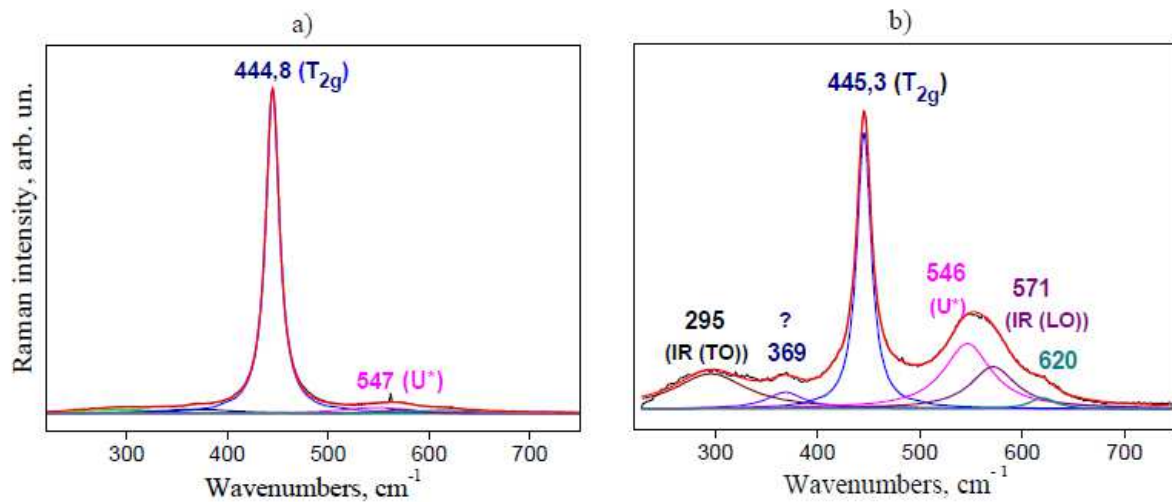


Figure 4.13. The mean spectra: a) extracted from the zone shown in Fig. 11c, and b) calculated for the zone from Fig. 11d. Here, the numbers indicate the positions of the components obtained by a fitting of each spectrum with the Lorentz functions, and the assignments of the components are given in the parentheses.

Il est fort probable que l'apparition des bandes à 571 et 620 cm^{-1} soit reliée aux changements de stœchiométrie locale dus à la formation des espèces UO_{2+x} (*partie VI.3.c, Chap. 2*). De plus, la composante à 620 cm^{-1} pourrait être attribuée au polyèdre d'oxygène de type cuboctaèdre identifié dans la structure cristalline d' $\text{UO}_{2.25}$ (U_4O_9). Comme ceci, on pourrait impliquer une formation locale de couche U_4O_9 à la surface de la zone particulière de notre céramique. Pour vérifier cette suggestion, nous avons comparé les paramètres de la bande T_{2g} (position et largeur) pour deux spectres avec ceux extraits par l'ajustement de Lorentz des spectres Raman des UO_{2+x} ($x = 0, 0.25, 0.3$) stœchiométriques : c'est la Fig. 4.14.

Comme on le voit, les paramètres de deux spectres ne diffèrent pas de ceux d' UO_2 stœchiométrique et ne correspondent à ceux d' $\text{UO}_{2.25}$. Pour cette raison, on peut exclure la formation d' $\text{UO}_{2.25}$ dans notre échantillon. Cependant, selon les résultats des études sur les oxydes d'uranium de différentes stœchiométries ³¹, un léger décalage de la bande T_{2g} jusqu'à 449 cm^{-1} a été détecté dans UO_{2+x} avec $x = 0.07$, et aucun changement en position de cette bande vers les valeurs élevées n'était observé pour les UO_{2+x} avec $x = 0.05$.

Ainsi, une oxydation faible d'UO₂ ne conduit pas toujours au décalage de la bande T_{2g}, et sa présence dans le matériau peut être détectée grâce à l'apparition des bandes supplémentaires fournies par les changements stœchiométriques dans le réseau cristallin.

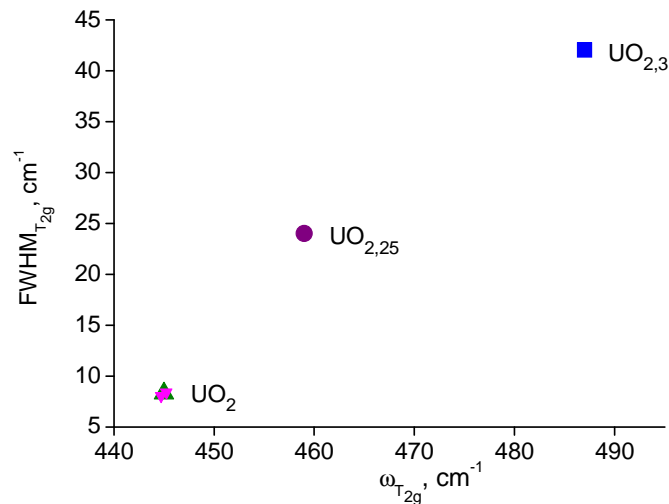


Figure 4.14. Comparison of T_{2g} band parameters for uranium oxides of different stoichiometries (the points corresponding to mean spectra in Fig. 4.13 are indicated with pink color).

Pour aller plus loin, il faut compléter cette analyse avec une autre approche, et en particulier corrélérer ces résultats avec une analyse structurale locale, permettant d'accéder aux orientations cristallines de chaque grain de céramique.. Dans ce but, la diffraction d'électrons rétrodiffusés (EBSD en anglais) a été mise en œuvre sur la même zone de la surface de l'échantillon, pour déterminer les orientations des grains. Nous pourrions ainsi estimer les différences en intensités de la bande T_{2g} observées sur les images correspondantes. C'est l'objet de la suite de ce chapitre.

III.5. Conclusions

Une analyse détaillée de la céramique d'UO₂ au moyen de l'imagerie Raman a mis en évidence des hétérogénéités locales sur la surface de la céramique considérée. Les procédures d'ajustement avec les profils Lorentziens et d'ACP ont permis une reconstruction de la surface de la zone scannée, utilisant les différents paramètres : intensité, largeur et position des bandes T_{2g} et U* et les scores des différentes CPs. Les images reconstruites avec ces paramètres diffèrent significativement de la microphotographie de la surface de l'échantillon, mettant en évidence les inhomogénéités à la fois entre cœurs et joints de grains, et entre cœurs de grains. Pour comprendre la corrélation entre les paramètres extraits par ces deux méthodes, ceux obtenus par l'ajustement ont été utilisés pour simuler les spectres obtenus expérimentalement, et reconstruire une matrice de spectres, qui a ensuite été décomposée par ACP. Cela a permis non seulement de mettre en évidence les corrélations entre les scores des CPs et les paramètres des bandes Raman, mais aussi de cerner les raisons d'écart au comportement moyen observés dans certaines zones et notamment un grain particulier de la céramique.

IV Utilisation de l'EBSD pour quantifier les effets d'orientation cristalline dans les céramiques UO₂

Mots clés : EBSD, angles d'Euler, orientation cristalline, UO₂, intensité de T_{2g}, figure de pole, indices cristallographiques

IV.1. Application de l'EBSD pour caractériser les matériaux polycristallins

Comme on l'a vu au chapitre 1, l'EBSD est une méthode de choix pour étudier les effets de texture dans les céramiques, on pourra ainsi sur une coupe plane analyser taille, forme et orientation cristalline des grains constituant le matériau, pour peu qu'ils aient une taille supérieure à la résolution spatiale de la technique.. Par exemple, l'analyse quantitative des tailles et formes des grains, ainsi que des textures cristallographique et morphologique a été faite pour les matériaux à base d'hexaferrites de strontium par C. Genevois et al. ¹⁵³. Les résultats obtenus ont permis non seulement de déterminer les directions et caractéristiques de croissance des grains à haute température ($T \geq 1250$ °C), mais aussi de mettre en évidence la corrélation entre la texture morphologique et la texture due aux orientations cristallographiques. Ici, on peut aussi ajouter que les études sur l'établissement de corrélation entre ce deux types de texture est l'un des problèmes les plus couramment abordés avec cette méthode ¹⁵⁴⁻¹⁵⁸. Nos oxydes d'uranium avec des grains de quelques dizaines de micromètres de taille moyenne apparaissent ici comme une situation très favorable.

Les études sur les céramiques des oxydes d'uranium au moyen de l'EBSD ne sont pas fréquentes par rapport aux autres matériaux, probablement notamment à cause des règles de sécurité strictes qui s'appliquent à ces matériaux. Cependant, certains groupes scientifiques ont réussi des mesures en EBSD sur de tels matériaux. On peut noter P.O. Dickerson et al. ¹⁵⁹ qui ont étudié l'effet de la stœchiométrie en oxygène sur les distributions des joints de grains au moyen de la caractérisation microstructurale en 3D, et H.C. Lim et al. ¹⁶⁰ qui ont essayé d'expliquer l'influence de la microstructure de l'oxyde d'uranium sur sa conductivité thermique, utilisant les données expérimentales obtenues par EBSD pour reconstruire la microstructure des échantillons en 3D et ses propriétés au moyen de modèles spécifiques.

La combinaison de l'EBSD avec la spectroscopie Raman a déjà été utilisée à plusieurs reprises pour étudier des matériaux polycristallins, notamment pour sonder leur altération ou

modification sous l'influence d'un paramètre extérieur, mécanique ou chimique. Par exemple, P. A. Fernandes et al.¹⁶¹ ont utilisé la spectroscopie Raman associée à l'EBSD pour pouvoir distinguer différentes phases en présence dans les couches minces polycristallines $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$. Kitu Kumar et Eui-Hyeok Yang¹⁶² ont sondé le type de croissance et la morphologie des domaines de graphène curvilignes symétriques répartis en 2 lobes sur substrat de $\text{Cu}\{100\}$. G. Sarau et al.¹⁶³ ont étudié les contraintes mécaniques résiduelles aux joints de grains et la microstructure d'un matériau de cellule solaire à base de silicium polycristallin. C. Perdikouri et al.¹⁶⁴ ont étudié les transformations aragonite-calcite sous conditions hydrothermales. Des études de changement local de composition chimique dans des monazites $(\text{Ce,La,Nd,Th})\text{PO}_4$ après altération par des fluides sont également présentées dans¹⁶⁵.

IV.2. Intérêt de combiner Raman et EBSD

Dans ces études combinant Raman et EBSD pour caractériser les matériaux polycristallins, à notre connaissance, quasiment aucune ne cherche à corréler les données Raman à celles obtenues en EBSD, en recalculant les intensités Raman à partir des orientations déterminées par EBSD.

La technique EBSD permet une extraction de l'information sur l'orientation cristalline dans l'échantillon via la détermination des angles d'Euler. En même temps, l'intensité d'une raie Raman d'un cristal va dépendre de l'orientation relative des axes cristallins et de la polarisation des faisceaux lumineux incident et diffusé.

Selon les résultats obtenus dans *la partie III*, ce **Chapitre** sur la céramique UO_2 , les hétérogénéités que nous avons mises en évidence sont de plusieurs natures : intensité des raies T_{2g} et U^* , et position de T_{2g} . Les inhomogénéités d'intensité de T_{2g} entre différents grains (chacun d'entre eux paraissant homogène) proviennent pour partie des effets d'orientation de grains.

Pour clarifier cette situation et essayer de séparer ces effets d'orientation d'autres effets sous-jacents, l'EBSD apparaît potentiellement fort utile et informative

Nous avons donc effectué des analyses par imagerie Raman et EBSD sur la même zone de la surface d'un échantillon céramique UO_2 . Il s'agira donc de corréler les résultats de ces deux méthodes au moyen de calculs d'intensités de la raie T_{2g} à base des angles d'Euler donnés par EBSD. Ces intensités seront ensuite comparées avec celles mesurées par

spectroscopie Raman. Les mesures Raman ont été faites au CEMHTI Orléans sur nos équipements habituels, et les mesures EBSD ont été effectuées au CEA Cadarache (DEN/DEC) avec Xavière Iltis. L'une des difficultés de l'étude était de repérer la même zone de l'échantillon dans ces deux campagnes de mesures distantes.

IV.3. Calcul théorique d'intensité de raie T_{2g} à base des angles d'Euler

Nous allons calculer les intensités Raman en polarisation VV (*partie I.5.c, Chap. 1*). Les intensités de la raie T_{2g} seront calculées en utilisant les vecteurs de polarisation unitaires

$$\begin{aligned} \mathbf{e}_i^{\parallel xyz} &= (1 \ 0 \ 0) ; \\ \mathbf{e}_s^{\parallel xyz} &= \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} ; \end{aligned}$$

Les indices i et s désignent les faisceaux incident et diffusé (scattered), dont les propagations sont parallèles en conditions de rétrodiffusion. Selon les expressions 1.7 et 1.8 déterminées pour l'intensité Raman et le tenseur de polarisabilité dans *la partie I.5.c, Chap. 1*, ainsi que la matrice de transformation définie par Eq. 4.3, nous obtenons l'expression générale qui sera utilisée par la suite pour nos calculs :

$$I \sim |\mathbf{e}_i^{\parallel} \mathbf{M} \mathbf{T} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{e}_s^{\parallel}|^2 \quad (4.4)$$

Le tenseur T_{2g} est défini par trois composantes (*Expression 3.2, partie VI.2, Chap. 2*), l'expression 4.4 se présente sous la forme :

$$I_{T_{2g}} \sim \sum_{j=1}^3 |\mathbf{e}_i^{\parallel} \mathbf{M} \mathbf{T} \mathbf{M}^{-1} \mathbf{e}_s^{\parallel}|^2 \quad (4.5)$$

Avec ceci et prenant en compte la matrice de transformation définie par Exp. 1.12 dans *la partie IV.3.a, Chap. 1*, la dépendance angulaire générale des intensités Raman de T_{2g} est déterminée par:

$$I_{T_{2g}} \sim |[-\cos \Phi^2 \cdot (1 + \cos \varphi_2^2) \cdot \sin 2\varphi_1 + \sin 2\Phi \cdot (1 - 2 \cos \varphi_1^2) \cdot \cos \varphi_2 + \cos \varphi_2^2 \cdot \sin 2\varphi_1] + [\sin 2\Phi \cdot \sin \varphi_2 \cdot \cos \varphi_1 - \sin \Phi^2 \cdot \sin 2\varphi_2 \cdot \sin \varphi_1] + [-\sin 2\Phi \cdot \sin \varphi_2 \cdot \sin \varphi_1 - \sin \Phi^2 \cdot \sin 2\varphi_2 \cdot \cos \varphi_1]|^2$$

(4.6)

Et maintenant, il ne nous reste qu'à estimer les intensités de T_{2g} , en mettant les valeurs des angles d'Euler φ_1 , Φ , φ_2 obtenues au moyen de l'EBSD.

IV.4. Mesures Raman et EBSD

Les mesures via imagerie Raman et EBSD ont été faites selon les conditions décrites ci-dessus dans *les parties 1.2.b* et *1.4* de ce **Chapitre** sur deux zones montrées sur la photo, Fig. 4.15.

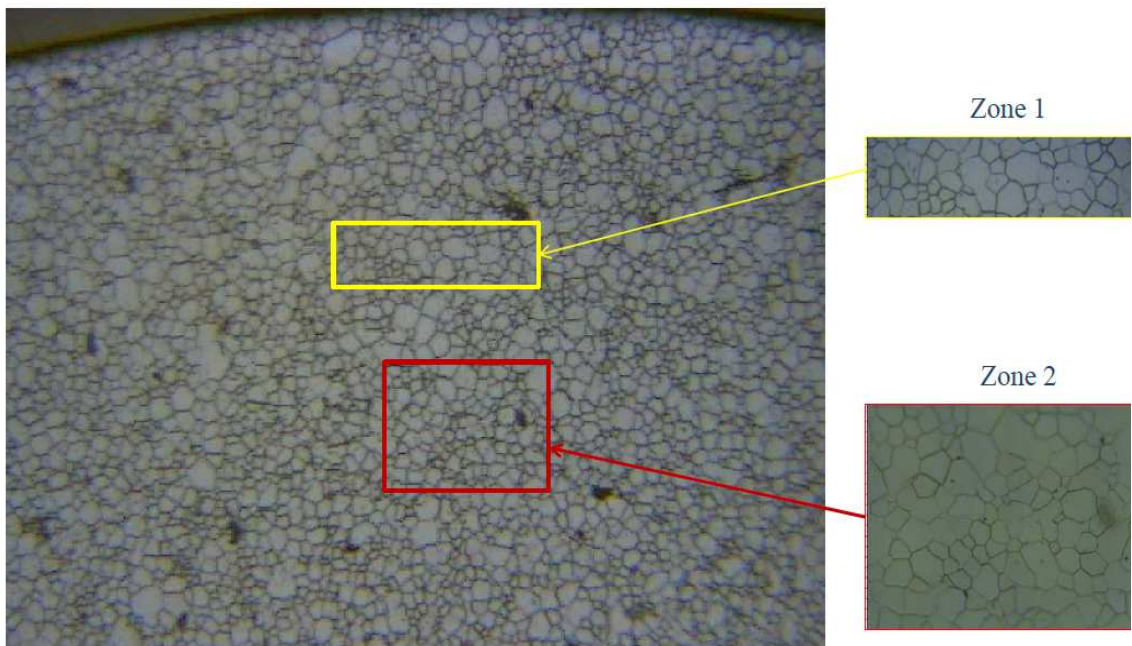


Figure 4.15. UO_2 ceramic surface and zones chosen for Raman and EBSD measurements.

IV.5. Résultats et discussion

IV.5.a. Résultats d'imagerie Raman

La Figure 4.16 représente deux images Raman obtenues sur les zones ci-dessus (voir Fig. 4.15). Ici, la Zone 2 inclut aussi celle sondée et étudiée dans la *partie III* de ce **Chapitre** (indiquée avec le rectangle pointillé). Aucune différence en topologie de la surface de l'échantillon n'est observée sur les deux images optiques (Fig. 4.16a et 4.16c). Cependant, les cartes Raman reconstruites avec les intensités de raie T_{2g} montrent comme dans la *partie III* de grosses différences non seulement entre les grains, mais aussi sur les joints de grains. En plus, certains grains sont soit assez flous sur les bords, diffusés aux contours, soit ils contiennent plus d'une couleur (grains inhomogènes ou effet de profondeur).

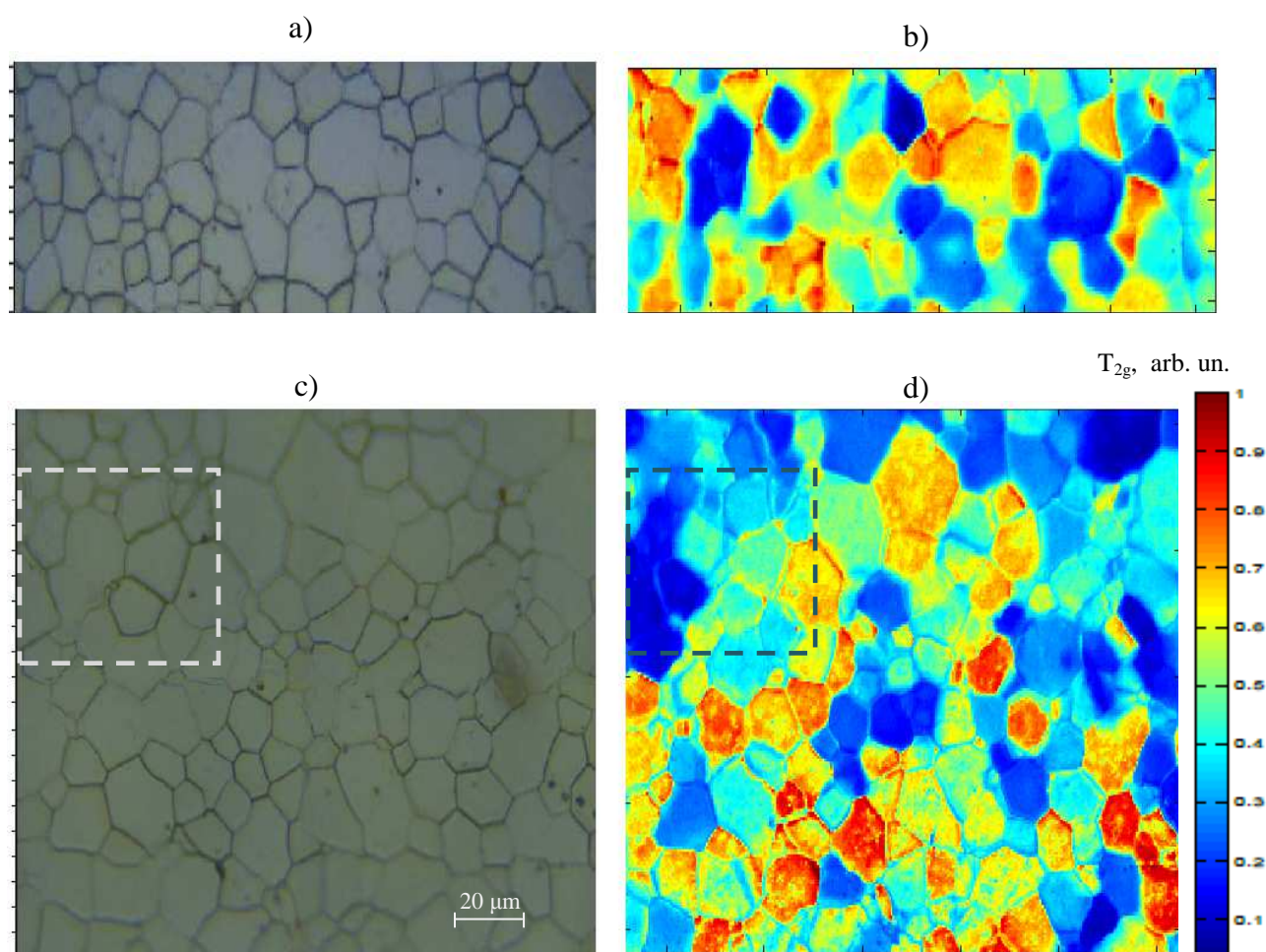


Figure 4.16. a), c) Optical micrographs and b), d) Raman images reconstructed with T_{2g} band intensities of zone 1 and 2, respectively. A zone probed and studied in Section III is shown with dashed rectangle.

Les Figures 4.17 et 4.18 illustrent les images reconstruites avec les scores et les profils des loadings extraits avec l'ACP pour chaque zone, respectivement. Si pour la première zone tous les spectres enregistrés ont été pris pour l'analyse multivariée, pour la deuxième zone on a pris juste un tiers de la taille totale (voir Fig. 4.17) à cause de la limite de puissance de Matlab par rapport au volume des données. Cependant, les résultats obtenus sur cette zone réduite sont suffisants pour révéler des effets invisibles sur l'image optique (Fig. 4.16c) et même sur celle reconstruite avec les intensités de T_{2g} (Fig. 4.16d).

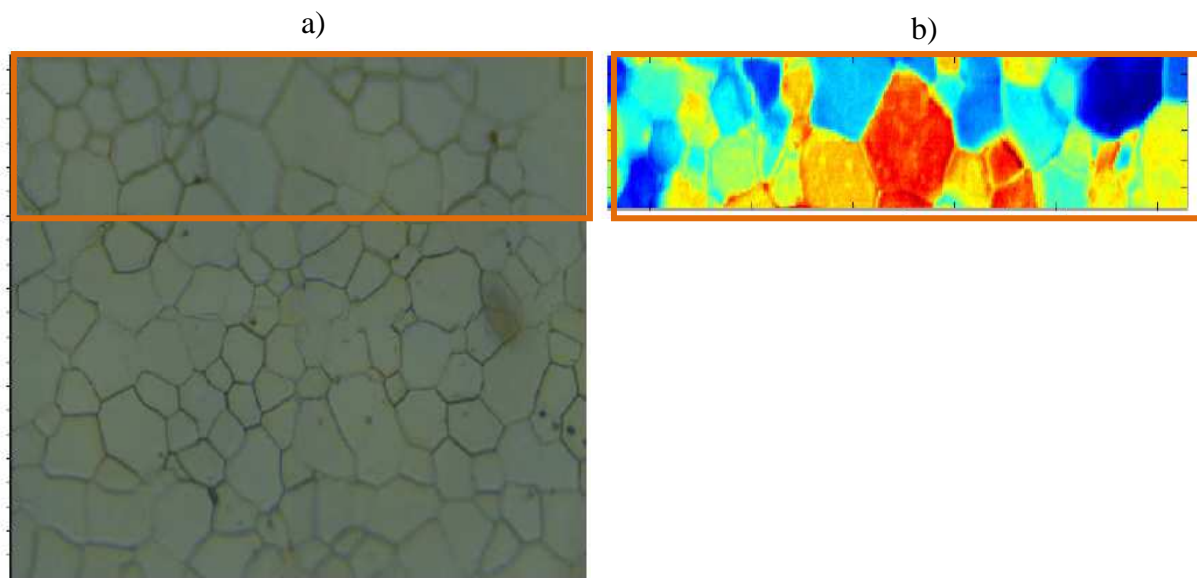


Figure 4.17. a) Designation of region chosen for PC analysis with the orange rectangle.
b) Map reconstructed with T_{2g} intensities on this region.

Comme on le voit sur les Figs. 4.18 et 4.19, les cartes des scores de CP1 correspondent parfaitement à celles reconstruites avec les intensités de T_{2g} pour les deux zones, et leurs loadings sont les profils moyens des spectres Raman. La CP2 met en évidence d'autres signatures qui ne sont pas visibles dans les loadings de CP1. Ce sont des raies situées dans les deux cas à 370 , 570 et 620 cm^{-1} et qui sont associées aux bandes interdites en Raman pour UO_2 stœchiométrique : la première, d'origine exacte non comprise, a déjà été discutée plus haut, la deuxième est le mode LO, tandis que la dernière est reliée au changement de sur-stœchiométrie, selon les interprétations dans la *partie VI.3* du **Chap. 2**. La CP3 révèle les joints de grains pour chaque zone par l'augmentation de la bande U^* , et, selon l'échelle sur les images optiques, la largeur moyenne des joints se varie de $3\text{-}5$ jusqu'à $10 \text{ }\mu\text{m}$, qu'est

certainement plus large par rapport à celle vue sur les images optiques (de l'ordre de 1-2 μm). Ici, sur les cartes des scores de CP3, le maximum de la bande U^* sur la Fig. 4.18 est localisé sur les joints de grain colorés en bleu, tandis que sur la Fig. 4.19 ce sont les grains en rouge, en relation avec les profils des loadings.

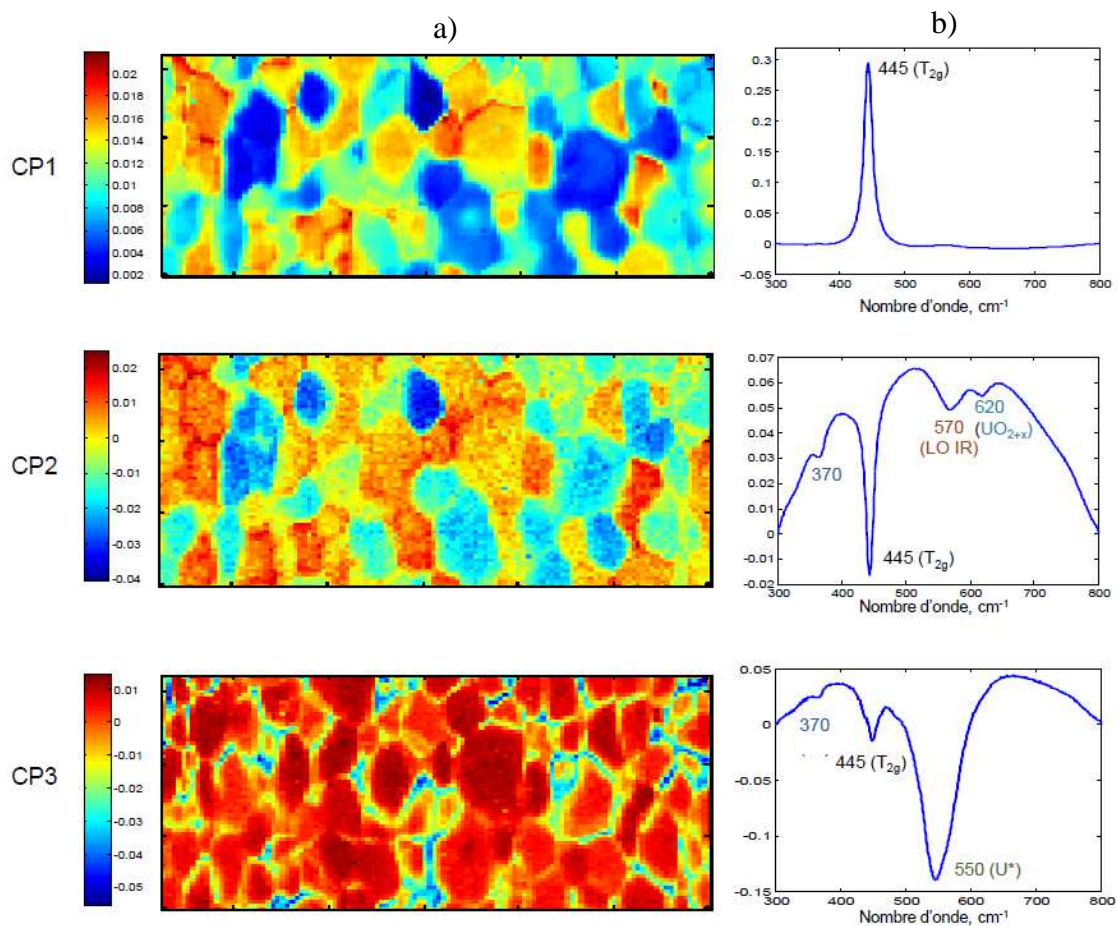


Figure 4.18. a) Maps of scores and b) loading profiles obtained on the Zone 1.

Finalement, la CP4 (montrée ici juste pour la deuxième zone) caractérise le décalage de la raie T_{2g} , et comme attendu, les contraintes se manifestent entre les grains.

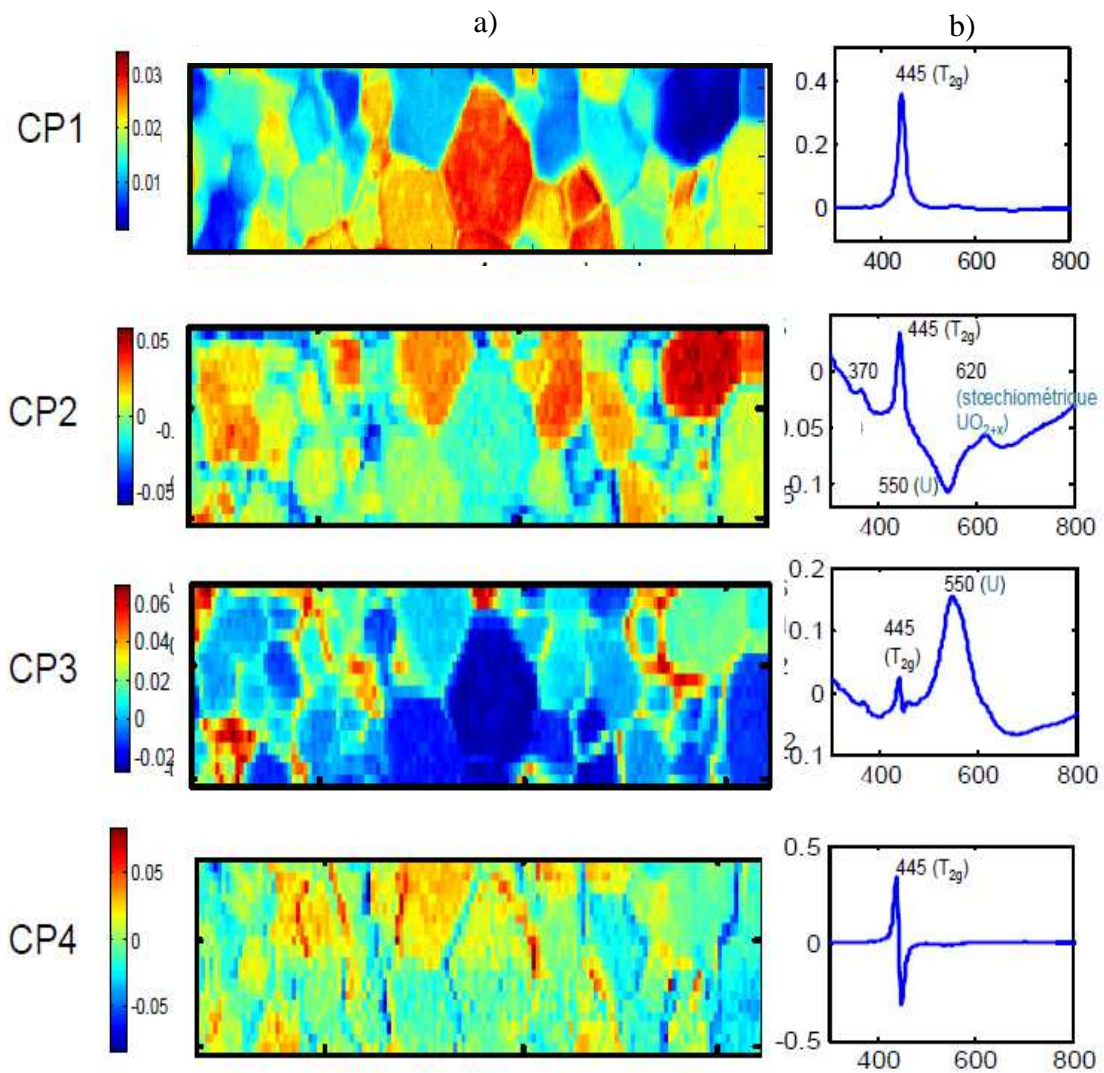


Figure 4.19. a) Maps of scores and b) loading profiles obtained on the Zone 2.

Comme dans la *partie III* de ce **Chapitre**, ces résultats mettent en évidence les inhomogénéités non seulement entre les grains, mais aussi à travers les cœurs. Une autre observation consiste à l'assez grande taille de certains joints de grains (parfois jusqu'à la moitié des grains, selon l'échelle) vue sur les cartes des scores de CP3, qui peut aussi contribuer aux résultats Raman en renforçant ou diminuant l'intensité de T_{2g} . Donc, la question de l'orientation des grains comme raison importante de variation de l'intensité de T_{2g} va se compléter par une autre : les effets supplémentaires venant de sous de la surface de l'échantillon. Pour essayer de clarifier tous ces aspects, on va s'intéresser aux résultats fournis

par l'EBSD. La différence de profondeur de pénétration entre lumière et électrons nous offrira une complémentarité supplémentaire.

IV.5.b. Résultats d'EBSD

Les Figures 4.20a et 4.21a montrent les images des figures de pôles inversées (*IPF coloured plus band contrast EBSD map* en anglais) (pas de résolution 0.84 μm) obtenues sur les deux zones. Selon l'échelle de couleur, les couleurs des grains indiquent leur orientation par rapport au faisceau électronique. On voit qu'il n'y a a priori pas d'orientation préférentielle, et les images montrent la texture cristallographique {001} (en couleur rouge), {111} (en couleur bleue) et {101} (en couleur verte), ainsi que la texture intermédiaire (en autres couleurs), ce que correspond aux indices intermédiaires entre {101} et {111}, {001} et {101}, etc. Comme on le voit sur ces deux figures, d'assez nombreux grains sont orientés selon {101} et {111}, tandis que ceux de type {100} sont en minorité. Dans ces descriptions, on parle de types d'orientations : {001} par exemple ce qui inclut les orientations équivalentes {010} et {100}.

Leur comparaison avec les cartes Raman (Figs. 4.20b et 4.21b) permet de constater des différences en topologie entre les deux cartes. Si les grains sur les cartes Raman sont parfois inhomogènes (en 'intragrain '), ceux sur les cartes EBSD semblent très homogènes, et, de plus, les joints de grains sont moins marqués par rapport aux cartes Raman, les joints apparaissent comme des frontières, et non des zones avec une réponse spécifique. Cependant, malgré ces différences en topologie sur les deux cartes, on peut néanmoins repérer les mêmes grains, qui sont donc énumérés par les chiffres ci-dessous (Figs. 4.20 et 4.21).

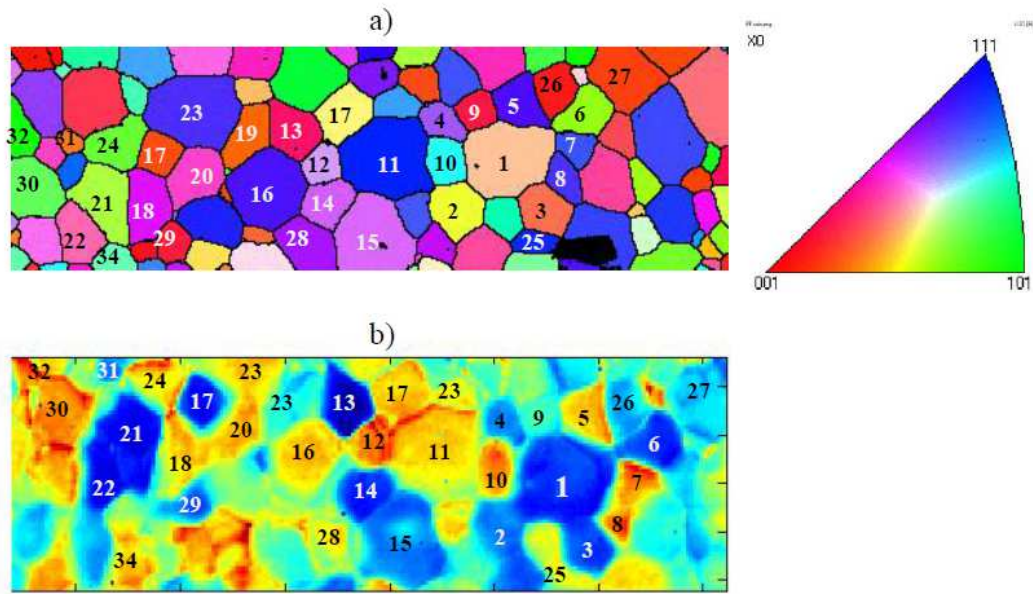


Figure 4.20. a) IPF plus pattern quality map and b) Raman map of T_{2g} intensity values generated for zone 1. The same grains for both maps are indicated by numbers

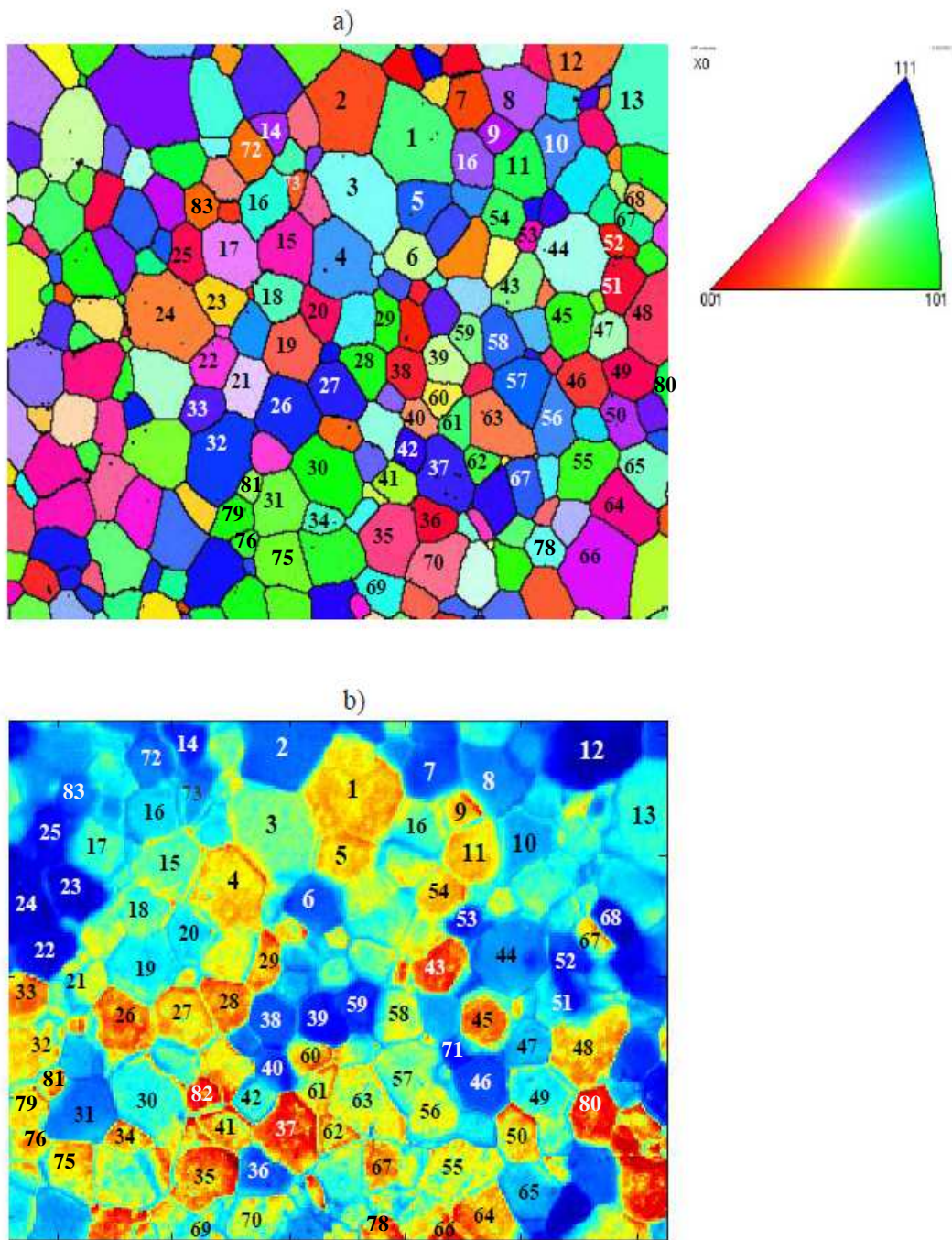
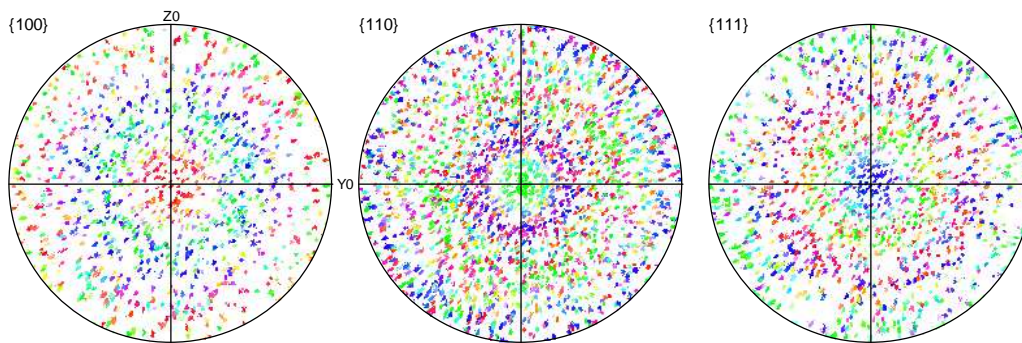


Figure 4.21. a) IPF plus pattern quality map and b) Raman map of T_{2g} intensity values generated for zone 2. , The same grains for both maps are indicated by numbers.

Les images 4.20a et 4.21a sont complétées par les figures des pôles visualisées sur les Fig. 4.22. Ici, les images 4.22a et 4.22c sont les figures des pôles dispersées (*scattered pole*

figures en anglais), et l'échelle de couleur correspond à celle de la Fig. 4.20a, tandis que les images 4.22b et 4.22d sont les figures des pôles denses, où l'échelle de couleur correspond à une densité de pôles donnée en MUD (multiple de la densité uniforme). Cela sert à mettre en évidence des orientations préférentielles. Si le MUD vaut 1, la répartition des plans considérés dans l'échantillon est parfaitement isotrope. Ici, l'échelle de MUD va de 0,11 (en bleu) à 3,37 (en rouge). On considère généralement que l'on a des orientations préférentielles significatives quand l'échelle de MUD dépasse 5, et, dans notre cas, l'absence d'orientations préférentielles est bien corrélée avec les images IPF au-dessus.

Les figures de pôles dispersées représentent l'orientation spécifique des grains par rapport aux directions ($\{100\}$, $\{110\}$, ou $\{111\}$) (un point correspond à un grain). Pour simplifier la lecture de ces figures, imaginons que tous les grains (rappelons que chaque grain est considéré comme un monocristal) possèdent l'orientation unique parfaitement $\{100\}$, $\{110\}$, ou $\{111\}$ (Fig. 4.23a). Comme ceci, les figures de pôles pour chaque orientation du monocristal sont représentées sur Fig. 4.23b.



a)

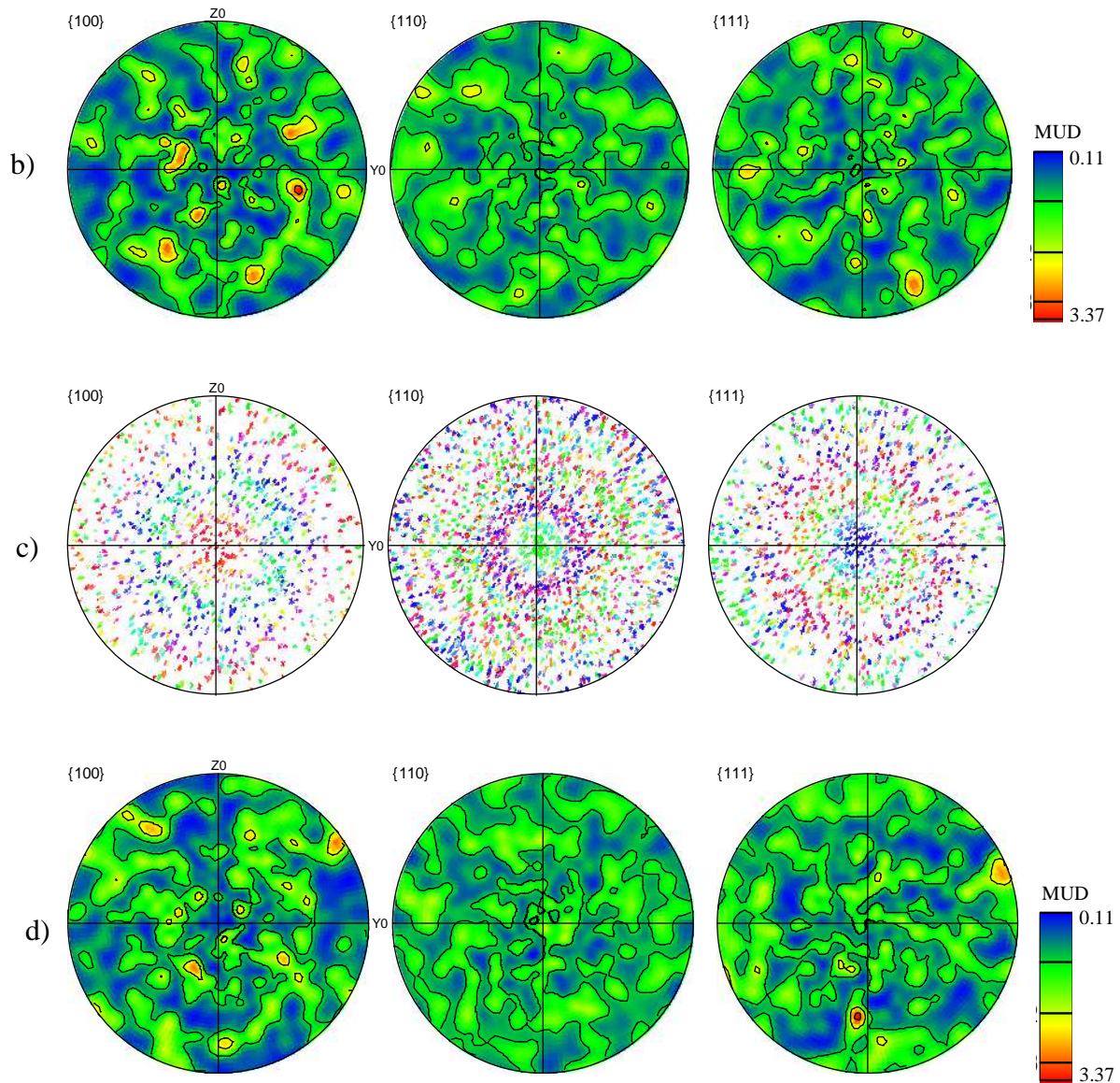


Figure 4.22. a),c) Set of scattered pole figures from the maps in 4.29a and 4.30a (here, a color scale is the same, as for images 4.29a and 4.30a). b),d) Pole figures for zone 1 and 2, respectively

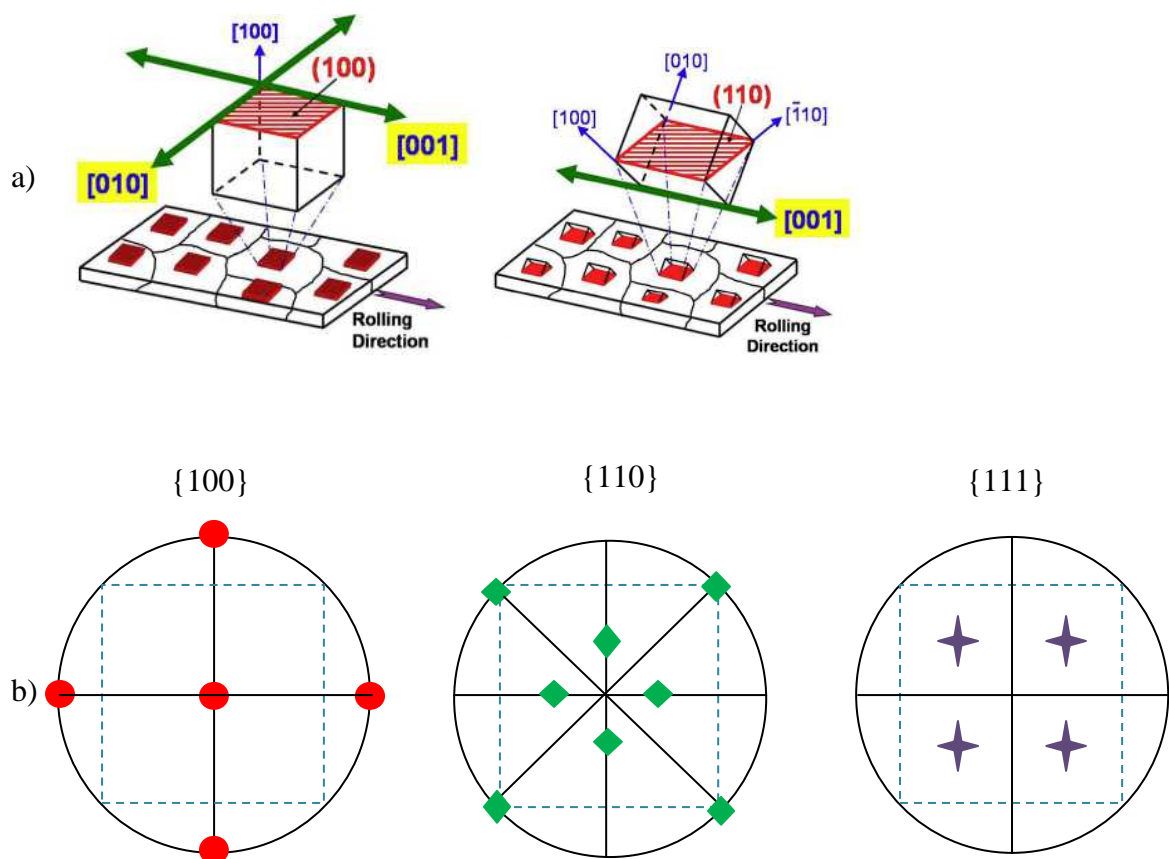


Figure 4.23. a) Orientations of crystalline plains relatively the electronic beam (Z) direction (shown for [100] and [110] orientations). b) Pole figures for each of direction.

On voit ainsi sur les images 4.22a et 4.22c que les points dus à l'orientation {100} sur les premières figures sont plus dispersés relativement à l'origine par rapport aux deuxièmes et troisièmes images, où la distribution des points est plus dense. Ce fait peut signifier que les grains orientés vraiment selon {100} sont en minorité, et la plupart des grains considérés {100} possèdent des orientations qui sont proches de {100}, tandis que les grains orientés {110} et {111} prédominent dans cet échantillon.

D'une part, les images 4.22 et 4.23 montrent que la structure de l'échantillon est bien homogène, car les mêmes couleurs (verte et bleue) sont présentes sur toutes ces images, sauf quelques petites inclusions rouges. D'autre part, la dispersion inhomogène des couleurs à travers ces figures met en évidence l'absence de texture préférentielle dans notre échantillon, ce qu'on avait déjà observé sur les images 4.20a et 4.21a.

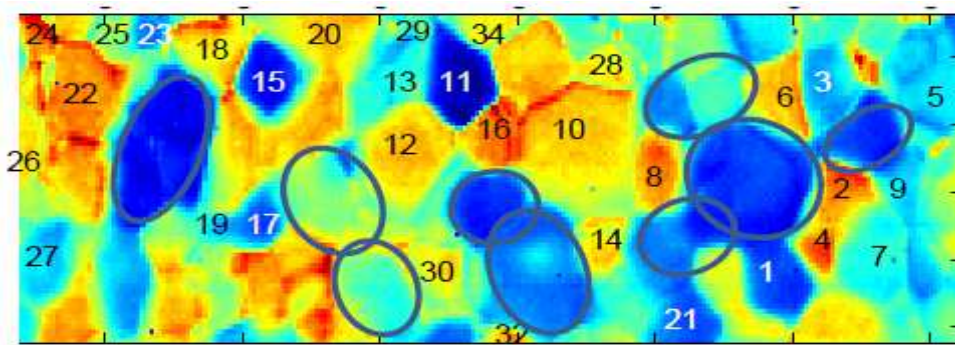
Ainsi, plusieurs orientations sont mises en évidence et identifiées dans notre céramique, ce qui est attendu et va nous permettre de tenter d'expliquer les minima et maxima de l'intensité de T_{2g} sur les cartes Raman. Une inspection visuelle des images sur les Figs. 4.20 et 4.21 permet de voir que les grains avec les intensités de T_{2g} minimales sont plutôt en couleurs de la gamme rouge (y compris orange et rosée) sur Fig. 4.20a et 4.21a, ce qui permet de conclure à l'appartenance de ces grains aux orientations de type [100]. Par contre, les grains correspondant aux intensités maximales de T_{2g} sont colorés en bleu, violet et vert, c'est-à-dire qu'ils possèdent les orientations [111] et [110]. Cependant, certaines exceptions sont aussi en présence. Par exemple, sur la Fig. 4.20, les grains 6 et 21 colorés en vert sur l'image EBSD sont attendus posséder des maxima de T_{2g} , tandis que sur la carte Raman ils sont éteints. La même chose est aussi observée pour les grains 4, 14 et 15 colorés en violet et qui auraient dû présenter un maximum de T_{2g} à cause de leur appartenance à l'orientation [111]. Certains grains, où les orientations et les intensités de T_{2g} mesurées ne sont pas accordées, ont été trouvés aussi sur la Zone 2. Ce sont, par exemple, les grains 8, 14 (en couleur violette), 30 et 31 (en couleur verte) qui théoriquement doivent posséder les intensités maximales de T_{2g} , tandis que sur la carte Raman ils sont éteints.

Comme ceci, on peut s'interroger : est-ce que les intensités Raman de T_{2g} ne sont dues qu'aux orientations cristallines, ou d'autres effets peuvent également contribuer aux résultats des mesures Raman ? Ici, il importe de préciser qu'une seule orientation de grain ne suffit pas pour contribuer à l'intensité de T_{2g} . Il est bien connu que la direction de polarisation va également déterminer l'intensité de la bande intrinsèque d'un solide, en addition de l'orientation des cristallites. Par exemple, un grain orienté [100] (donc axe (100) perpendiculaire à la surface) peut avoir son intensité maximale (si polarisation parallèle à [011]) ou minimale (si polarisation parallèle à [010] ou [001]). Afin de trouver la réponse probable à cette question, le calcul de variations d'intensité de raie T_{2g} au moyen des angles d'Euler, a été mis en aspects généraux de la partie suivante.

IV.5.c. Calculs des intensités de bande T_{2g} à partir des angles d'Euler

Les Figures 4.24 et 4.25 illustrent les cartes reconstruites avec les intensités de T_{2g} extraites au moyen de la cartographie Raman et celles calculées avec les angles d'Euler respectivement pour les deux zones. Avec les chiffres, les mêmes grains retrouvés sur chaque carte sont indiqués par analogie avec Fig. 4.20 et 4.21. Comme souligné dans la partie précédente, les cartes Raman expérimentales mettent en évidence des zones spécifiques des joints de grains (jusqu'à 3-4 μm de largeur), tandis que les cartes d'intensités calculées à partir des données EBSD montrent une topologie différente, avec des grains jointifs, sans signaux spécifiques des joints de grains. De plus, par analogie avec les images IPF (Figs. 4.20a et 4.21a), sur les cartes des intensités calculées l'intensité de T_{2g} semble homogène sur la surface d'un grain. Cependant, malgré ces différences en topologie sur les deux cartes, on peut néanmoins repérer les grains qui sont en même gamme de couleurs et possédant les minima ou maxima à la fois sur les cartes mesurée et calculée. Ces grains sont numérotés par analogie avec les Figs. 4.20 et 4.21. Afin d'accéder aux orientations cristallographiques précises de ces grains et les comparer avec celles estimées au moyen des images IPF, les indices $\{hkl\}\langle uvw \rangle$ ont été calculés en utilisant les première et troisième colonnes de la matrice M déterminées selon Exp. 1.12 dans *la partie IV.3.a, Chap. 1*. Les résultats de ces calculs pour les deux zones sont présentés dans les Tableaux 4.1 à 4.4

a)



b)

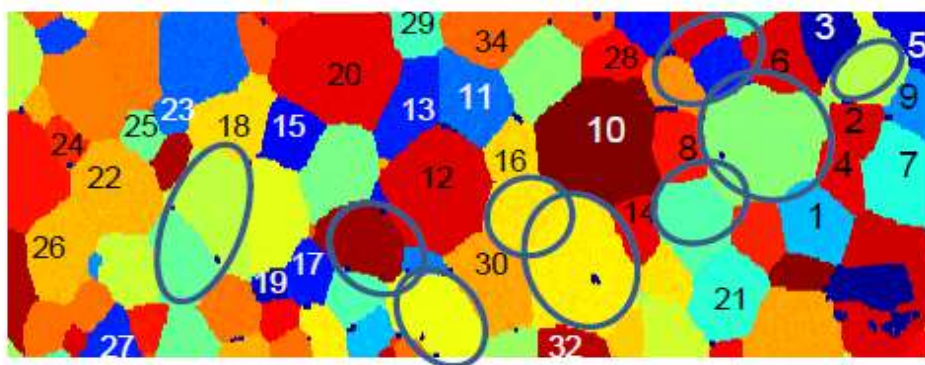


Figure 4.24. Maps reconstructed with T_{2g} intensities a) extracted with fitting procedure of Raman spectra accumulated during Raman mapping measurements, b) estimated with Euler's angles extracted by means of EBSD measurements on Zone 1. Here, a color scale, being the same for both images, corresponds to T_{2g} intensity values. The numbers indicate the grains that are in good coincidence on both maps according to the color scale. With the ovals, the zones possessing significant the differences on two maps are marked.

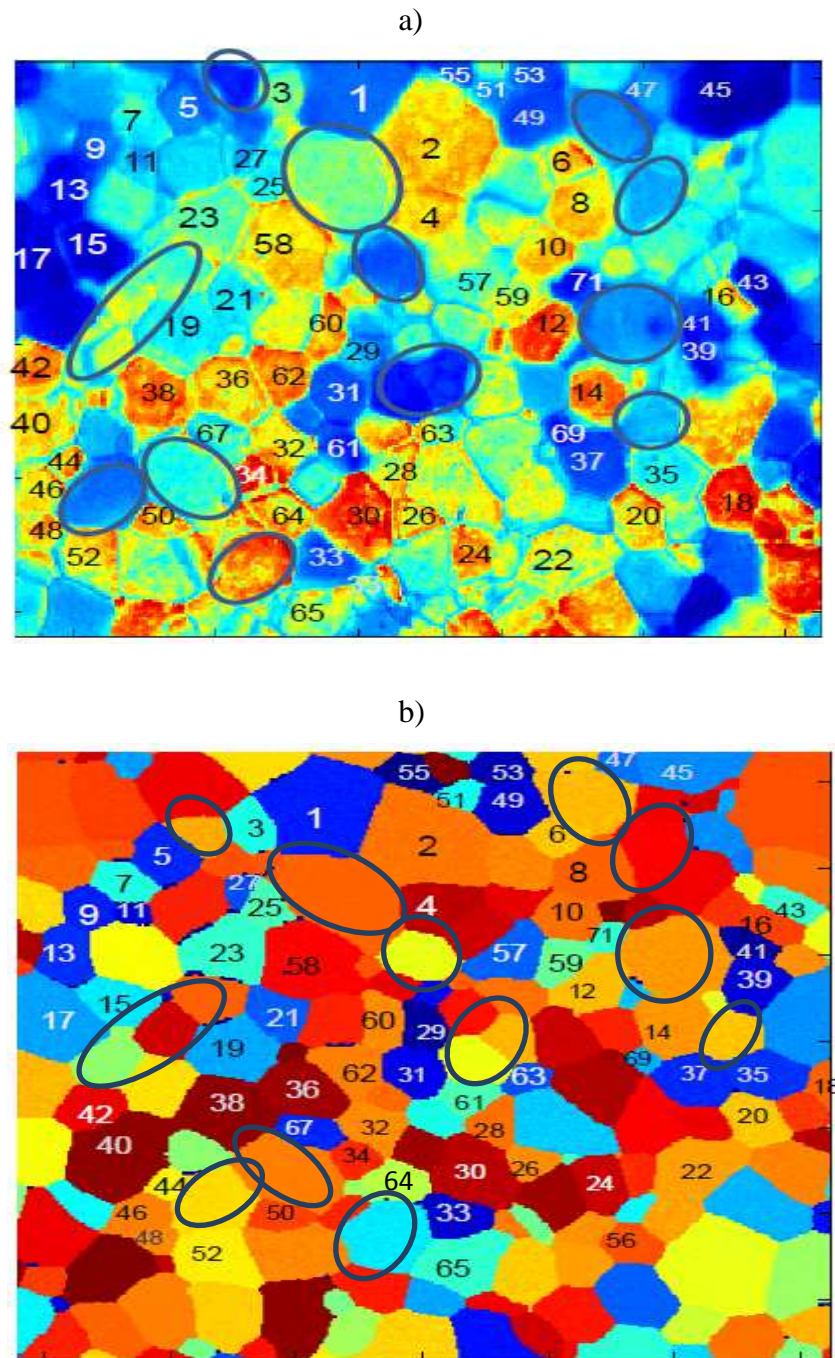


Figure 4.25. Maps reconstructed with T_{2g} intensities a) extracted with fitting procedure of Raman spectra accumulated during Raman mapping measurements, b) estimated with Euler's angles extracted by means of EBSD measurements on zone 2. Here, a color scale, being the same for both images corresponds to T_{2g} intensity values. The numbers indicate the grains that are in good coincidence on both maps according to the color scale. With the ovals, the zones possessing significant the differences on two maps are marked.

Table 4.1. Crystallographic indexes for the grains possessing the minimum in T_{2g} intensity (here, N indicates a grain number) from zone 1.

| N | u | v | w | h | k | l | $\{hkl\}$ | $I_{T_{2g} \text{ exp}}$ | $I_{T_{2g} \text{ calc}}$ |
|-----|---------|---------|---------|--------|--------|--------|-----------|--------------------------|---------------------------|
| 17 | -0,9771 | 0,1759 | 0,1202 | 0,1672 | 0,3045 | 0,9378 | 001 | 0,1984 | 0,1609 |
| 11 | 0,2125 | 0,9622 | -0,1702 | 0,3539 | 0,0964 | 0,9281 | 001 | 0,1238 | 0,0801 |
| 15 | 0,0327 | 0,9803 | -0,2018 | 0,2452 | 0,1738 | 0,9531 | 001 | 0,1859 | 0,1014 |
| 23 | 0,9613 | -0,1294 | -0,2440 | 0,2773 | 0,2852 | 0,9171 | 001 | 0,2878 | 0,3437 |
| 1 | -0,1191 | -0,9421 | 0,3147 | 0,5549 | 0,2005 | 0,8052 | 001 | 0,2211 | 0,2435 |

Table 4.2. Crystallographic indexes for the grains possessing the maximum in T_{2g} intensity (here, N indicates a grain number) from zone 1.

| N | u | v | w | h | k | l | $\{hkl\}$ | $I_{T_{2g} \text{ exp}}$ | $I_{T_{2g} \text{ calc}}$ |
|-----|---------|---------|---------|--------|--------|--------|-----------|--------------------------|---------------------------|
| 12 | -0,5014 | -0,4566 | 0,7376 | 0,6435 | 0,3736 | 0,6701 | 001-111 | 0,6827 | 0,8096 |
| 30 | 0,4053 | 0,8348 | 0,3704 | 0,3677 | 0,5221 | 0,7733 | 111 | 0,6331 | 0,6924 |
| 28 | 0,5968 | -0,3357 | 0,7278 | 0,4470 | 0,6179 | 0,6424 | 111 | 0,7383 | 0,8598 |
| 10 | 0,5195 | 0,6054 | -0,6061 | 0,2873 | 0,5422 | 0,7845 | 111 | 0,7152 | 0,9485 |
| 8 | -0,7136 | -0,2921 | 0,6414 | 0,6500 | 0,0628 | 0,7547 | 101-111 | 0,7644 | 0,8029 |
| 34 | 0,2395 | -0,7602 | 0,6039 | 0,4053 | 0,6427 | 0,6538 | 001-111 | 0,7284 | 0,7814 |
| 32 | -0,8107 | -0,1322 | 0,5732 | 0,5512 | 0,1477 | 0,8203 | 101 | 0,7508 | 0,8290 |
| 20 | -0,5202 | 0,7443 | -0,4205 | 0,2271 | 0,6029 | 0,7647 | 111 | 0,7315 | 0,8064 |
| 16 | 0,2584 | -0,8457 | 0,4591 | 0,0084 | 0,4881 | 0,8781 | 001-111 | 0,7871 | 0,6730 |
| 18 | -0,5513 | 0,8299 | 0,0857 | 0,2251 | 0,0514 | 0,9723 | 101 | 0,7334 | 0,7081 |
| 6 | -0,4918 | 0,7402 | -0,4685 | 0,2250 | 0,6237 | 0,7512 | 111 | 0,7377 | 0,9138 |

Table 4.3. Crystallographic indexes for the grains possessing the minimum in T_{2g} intensity (here, N indicates a grain number) from zone 2 for measured and calculated Raman maps.

| N | u | v | w | h | k | l | $\{hkl\}$ | $I_{T_{2g} \text{ exp}}$ | $I_{T_{2g} \text{ calc}}$ |
|-----|--------|--------|---------|--------|--------|--------|-----------|--------------------------|---------------------------|
| 49 | 0,0065 | 0,9882 | -0,1523 | 0,2897 | 0,1477 | 0,9456 | 001 | 0,2335 | 0,208 |
| 5 | 0,0040 | 0,9734 | 0,2286 | 0,1611 | 0,2263 | 0,9606 | 001 | 0,2881 | 0,2095 |
| 15 | 0,0273 | 0,9313 | -0,3631 | 0,6413 | 0,2622 | 0,7210 | 001-101 | 0,1213 | 0,3571 |
| 1 | 0,0574 | 0,9750 | 0,2144 | 0,5782 | 0,2076 | 0,7889 | 001 | 0,2528 | 0,2504 |
| 31 | 0,0944 | 0,9833 | 0,1554 | 0,3038 | 0,1201 | 0,9451 | 001 | 0,2411 | 0,2150 |
| 13 | 0,1808 | 0,9717 | 0,1519 | 0,1676 | 0,1217 | 0,9783 | 001 | 0,1535 | 0,1502 |
| 69 | 0,2702 | 0,9459 | -0,1794 | 0,0262 | 0,1790 | 0,9834 | 001 | 0,1557 | 0,3129 |
| 71 | 0,2922 | 0,9183 | 0,2669 | 0,4367 | 0,1201 | 0,8915 | 001-111 | 0,1357 | 0,4124 |
| 61 | 0,3616 | 0,9232 | -0,1294 | 0,0916 | 0,1029 | 0,9904 | 001 | 0,2348 | 0,4184 |
| 43 | 0,9166 | 0,3813 | 0,1192 | 0,1037 | 0,5153 | 0,8506 | 001-101 | 0,1038 | 0,4114 |
| 37 | 0,9727 | 0,2119 | 0,0941 | 0,1408 | 0,2174 | 0,9658 | 001 | 0,2365 | 0,2205 |
| 39 | 0,9855 | 0,1319 | 0,1066 | 0,1020 | 0,0414 | 0,9939 | 001 | 0,2613 | 0,2003 |
| 33 | 0,9866 | 0,1225 | 0,1069 | 0,1534 | 0,4823 | 0,8624 | 001 | 0,2785 | 0,1456 |
| 41 | 0,9964 | 0,0809 | 0,0241 | 0,9908 | 0,1306 | 0,0346 | 001 | 0,2108 | 0,1380 |

Table 4.4. Crystallographic indexes for the grains possessing the maximum in T_{2g} intensity (here, N indicates a grain number) from zone 2 for measured and calculated Raman maps.

| N | u_c | v_c | w_c | h_c | k_c | l_c | $\{hkl\}$ | $I_{T_{2g}} exp$ | $I_{T_{2g}} calc$ |
|-----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|------------------|-------------------|
| 62 | 0,0519 | 0,7440 | 0,6660 | 0,0095 | 0,6673 | 0,7447 | 101 | 0,6596 | 0,7584 |
| 64 | 0,2337 | 0,7474 | 0,6218 | 0,0809 | 0,6223 | 0,7785 | 101 | 0,6156 | 0,5214 |
| 20 | 0,4119 | 0,8448 | 0,3412 | 0,2189 | 0,4553 | 0,8629 | 111 | 0,6151 | 0,6703 |
| 30 | 0,4756 | 0,6042 | 0,6392 | 0,5463 | 0,3666 | 0,7530 | 111 | 0,6052 | 0,8507 |
| 36 | 0,4792 | 0,5557 | 0,6793 | 0,2166 | 0,6751 | 0,7051 | 111 | 0,6141 | 0,7624 |
| 12 | 0,5472 | 0,8214 | 0,1603 | 0,5858 | 0,2391 | 0,7743 | 101 | 0,6496 | 0,6675 |
| 16 | 0,5818 | 0,7035 | 0,4079 | 0,6369 | 0,0823 | 0,7664 | 111 | 0,6589 | 0,5501 |
| 48 | 0,5821 | 0,7716 | 0,2561 | 0,5014 | 0,0928 | 0,8601 | 101 | 0,6832 | 0,7184 |
| 38 | 0,5847 | 0,4946 | 0,6429 | 0,3486 | 0,5623 | 0,7497 | 111 | 0,6580 | 0,8185 |
| 42 | 0,6507 | 0,2166 | 0,7277 | 0,4932 | 0,6080 | 0,6220 | 101-111 | 0,7841 | 0,8219 |
| 8 | 0,6582 | 0,1375 | 0,7401 | 0,6350 | 0,4263 | 0,6440 | 101-111 | 0,7520 | 0,8099 |
| 46 | 0,6606 | 0,7506 | 0,0108 | 0,2764 | 0,2299 | 0,9331 | 101 | 0,7132 | 0,7223 |
| 4 | 0,6790 | 0,4157 | 0,6050 | 0,6452 | 0,0549 | 0,7619 | 111 | 0,7181 | 0,8175 |
| 40 | 0,7253 | 0,1304 | 0,6759 | 0,5285 | 0,5236 | 0,6681 | 101-111 | 0,6944 | 0,9476 |
| 10 | 0,7650 | 0,1463 | 0,6271 | 0,6075 | 0,1591 | 0,7781 | 101 | 0,7155 | 0,7833 |
| 60 | 0,7691 | 0,0262 | 0,6385 | 0,6358 | 0,0692 | 0,7687 | 101 | 0,7468 | 0,7679 |
| 14 | 0,7749 | 0,0311 | 0,6312 | 0,5009 | 0,5786 | 0,6435 | 101-111 | 0,7565 | 0,7380 |
| 2 | 0,7771 | 0,1736 | 0,6048 | 0,5824 | 0,1655 | 0,7958 | 101 | 0,6608 | 0,7562 |
| 6 | 0,7749 | 0,0887 | 0,6257 | 0,4944 | 0,5315 | 0,6877 | 101-111 | 0,6589 | 0,6885 |
| 18 | 0,9051 | 0,0771 | 0,4179 | 0,3983 | 0,1888 | 0,8975 | 001-101 | 0,8024 | 0,7956 |

Les résultats des calculs des indices cristallographiques pour ces grains montrent qu'une tendance dans la manifestation des minima et maxima est identifiée. En cas d'intensités minimales de T_{2g} les indices qui sont proches de $\{0\ 0\ 1\} \langle 0\ 1\ 0 \rangle$ prédominent, tandis que pour les intensités maximales les indices sont proches soit de $\{0\ 0\ 1\} \langle 1\ 1\ 0 \rangle$, $\{0\ 1\ 1\} \langle 1\ 1\ 0 \rangle$, ou $\{1\ 1\ 1\} \langle 1\ 0\ 1 \rangle$. Ces résultats, d'une part, sont bien corrélés avec ceux obtenus dans la **partie IV.5.b** au moyen de superposition des images IPF et Raman (Figs. 4.20 et 4.21), selon lesquels les grains éteints en intensité de T_{2g} sont orientés $\{1\ 0\ 0\}$, tandis que ceux allumés sont orientés $\{1\ 0\ 1\}$ ou $\{1\ 1\ 1\}$ (comme on l'avait discuté ci-dessus, en prenant en compte aussi deux vecteurs (axe perpendiculaire à la surface + axe parallèle à la polarisation). Comme ceci, d'une part, une distinction en orientation cristallographique des grains en fonction de leur intensité de T_{2g} est bien mise en évidence. La majorité des grains présente une intensité Raman expérimentale en accord avec la valeur calculée via les données EBSD.

Pourtant, il reste quelques grains sur les deux zones qui possèdent de grosses différences d'intensité de T_{2g} sur les cartes Raman mesurées et calculées (marquée avec les ovales sur les Figs. 4.24 et 4.25). On peut donc penser à la contribution d'autres effets, non reliés aux orientations cristallines. Comme tels effets, il peut s'agir :

1) de pénétration du faisceau excitateur. En Raman, le faisceau va pénétrer la surface d' UO_2 vers $\sim 3-4 \mu m$, tandis que l'EBSD est extrêmement sensible à la surface avec une épaisseur accessible de l'ordre de $\sim 10 \text{ nm}$ pour notre échantillon. Ce facteur peut aussi être renforcé par la petite épaisseur de certains grains : c'est pour cela qu'on voit les joints d'autres grains au-dessous de la surface sur les cartes Raman, qui ne sont pas résolus sur les images optiques, et encore moins en EBSD. Comme résultat, le faisceau laser pénètre le grain à la surface et touche ceux situés en profondeur, ce qui donne finalement une superposition de signaux Raman et une couleur inhomogène aux cœurs des grains sur les cartes Raman –(où on voit clairement certains grains –sous-jacents). En EBSD, chaque grain est considéré comme un monocristal, et l'information sera obtenue uniquement pour la couche de surface. Finalement, les grains reconstruits avec les paramètres de l'EBSD sont homogènes en couleur.

L'analyse des spectres Raman des grains 'anormaux' montre un élargissement de la raie T_{2g} (de $2-3 \text{ cm}^{-1}$) par rapport à la largeur normale ($15-16 \text{ cm}^{-1}$ en cas d' UO_2 stœchiométrique) (la fig.4.26a), permettant de conclure le signal superposé de quelques grains (au-dessous et sur la surface de l'échantillon).

2) du changement en stœchiométrie locale. Les mesures EBSD sont faites en supposant que cette céramique est pure en UO_2 . Comme support expérimental, on observe un décalage léger ($2-3 \text{ cm}^{-1}$) de la raie T_{2g} vers les hautes fréquences augmentées sur les zones bizarres par rapport à sa position normale (445 cm^{-1} pour UO_2 stœchiométrique) (fig. 4.26b). En même temps, on ne peut pas exclure un effet contraintes à la fois entre les grains et à l'intérieur de ceux-ci. Cet effet de contrainte serait induit par le frittage ou par le recuit qui s'en suit.

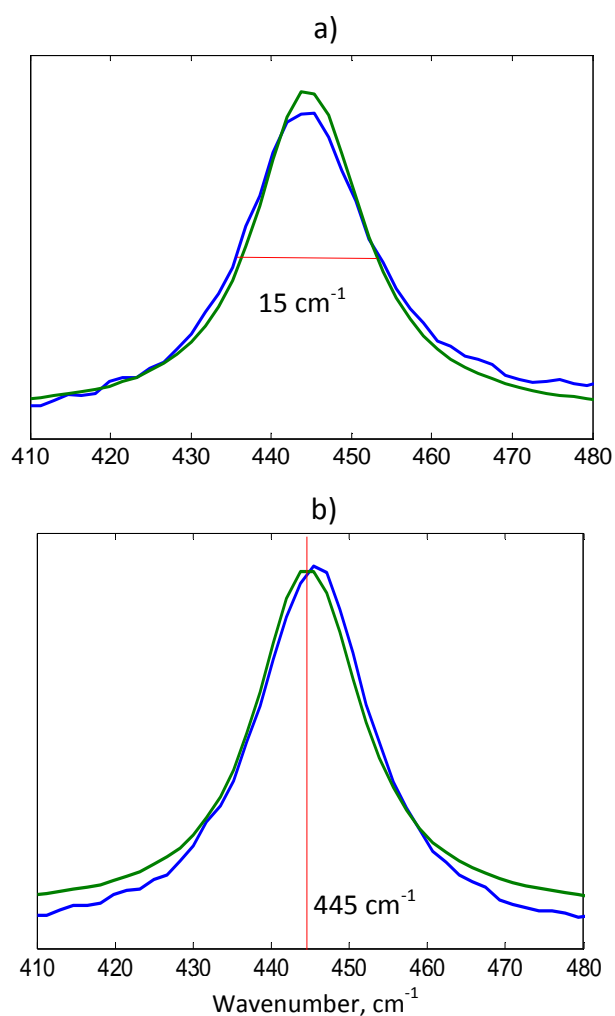


Figure 4.26. Comparison of experimental (blue-colored) Raman spectra from grains possessing the differences in measured and calculated T_{2g} intensities: observation of a) T_{2g} band enlargement and b) T_{2g} band upshift compared to those typical of stoichiometric UO_2 (green-colored spectra). Here, the red numbers indicate FWHM and ω of T_{2g} band which are characteristic of stoichiometric UO_2 .

IV.6. Conclusions

Une étude de la céramique UO_2 par deux techniques d'analyse de surface : imagerie Raman et EBSD, a permis de mieux comprendre les résultats obtenus avec l'imagerie Raman, en particulier le comportement de l'intensité de la raie T_{2g} , au moyen de l'information disponible avec l'EBSD. Ici, les valeurs des angles d'Euler des différents grains ont été utilisées pour calculer les intensités Raman de T_{2g} . Pour la plupart des grains, le minimum ou le maximum en intensité de T_{2g} est déterminé par des orientations cristallographiques spécifiques. On montre en particulier que les grains éteints sur les cartes de la distribution de l'intensité de T_{2g} mesurée et calculée sont orientés $\{100\}$. Une comparaison des indices $\{hkl\}$ estimés au moyen des images IPF et ceux calculés avec les angles d'Euler pour les mêmes grains a mis en évidence la corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés.

Ensuite, on identifie les grains possédant des grosses différences d'intensité de T_{2g} sur les cartes Raman mesurées et calculées, ces différences sont donc attribuables à d'autres effets non reliés à l'orientation cristalline. Comme tels effets, on peut citer :

- 1) la profondeur de pénétration différente de ces deux méthodes. En Raman, le faisceau va pénétrer la surface d' UO_2 vers $\sim 3\text{-}4 \mu\text{m}$, tandis que l'EBSD donne une information de surface (de l'ordre de $\sim 10 \text{ nm}$ en profondeur pour notre échantillon). Ce facteur peut aussi être renforcé par la faible épaisseur de certains grains : c'est pour cela qu'on voit les joints d'autres grains au-dessous de la surface sur les cartes Raman qui ne sont pas visibles sur les cartes EBSD.

- 2) les changements stœchiométriques locaux, impuretés, ou contraintes. Les zones différentes montrent un léger décalage de raie T_{2g} par rapport à sa position normale sur les zones anormales. Par contre le fait d'avoir une réponse EBSD claire sur ces zones montre que la qualité cristalline n'est pas affectée.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Nous avons vu tout au long de ce manuscrit que la mise en œuvre de la visualisation/caractérisation de matériaux par imagerie Raman est une technique présentant différents niveaux de complexité. Au plus simple, l'image Raman peut être construite en partant d'une information spectrale réduite à une seule observable, comme l'intensité d'une raie caractéristique (par exemples, la T_{2g} de UO_2 – figure 2.15, les bandes G et D du graphite – figure 2.5 dans le chapitre 2). Plus compliqués sont l'obtention et le choix d'un paramètre plus pertinent pour extraire puis présenter dans une cartographie l'information recherchée. Car en effet on voit ici les subtiles difficultés liées au traitement de données cartographiques hyper-spectrales :

- La nécessité de réduire l'information à un unique paramètre car les coordonnées spatiales (x, y) occupant deux axes de la représentation et le cerveau humain gérant difficilement plus de 3 dimensions, l'information spectroscopique doit se résumer dans un troisième et unique paramètre.
- La deuxième subtile difficulté vient du choix de ce paramètre car comme nous avons tenté de le souligner tout au long de la thèse, les philosophies et algorithmes de traitement des données sont nombreux (voire innombrables). De nouvelles méthodes sont publiées en permanence car c'est un point clef que la thèse illustre dans le cas de l'usage de la spectroscopie Raman : il n'y a pas de méthode multivariée plus efficace et plus juste qu'une autre. Chaque problématique découvre ou développe une méthodologie adaptée à ses données et ses questionnements.

Ainsi, à l'occasion de l'étude des carbones, nous avons souligné l'influence du polissage sur les spectres Raman. Dans le chapitre 3, une rapide préliminaire démarche de classification en aveugle basée sur une PCA et l'évaluation de distances Raman entre individus a permis d'isoler des groupes pouvant être rattachés à l'histoire thermique des lots. Une dispersion interne à chaque lot semble pouvoir être rattachée à l'historique du polissage des échantillons. Dans le chapitre 4, par une étude plus fine des paramètres Raman usuels (intensités et largeurs de bandes) et combinée à des mesures de DRX, nous avons observé que l'intensité relative de la bande D augmente imprévisiblement pour les carbones polis, induisant une surestimation

possible de l'ordre structural intrinsèque. De plus, il apparaît que bien que le rapport des intensités augmente, la largeur de la bande G n'est liée qu'à des effets de collage sp^2 et reste quasiment inchangée. La corrélation entre la largeur de la bande G et le diamètre de "cristallite" plus grand que $L_a = 15$ nm valable à la fois pour les carbones graphitisés polis et non polis a été établie.

Dans le cas de l'imagerie Raman des céramiques UO_2 , nous avons alors développé une philosophie plus qu'une algorithmique. L'analyse de simples cartographies d'intensité a permis d'observer une inhomogénéité évidente de la surface, bien qu'il s'agisse d'un matériau de symétrie cubique. L'application d'une procédure d'ajustement avec des profils Lorentziens et d'une commune ACP a permis une reconstruction de la surface de la zone scannée, utilisant les différents paramètres : intensité, largeur et position des bandes T_{2g} et U^* et les scores des CPs. Pour comprendre la corrélation entre les paramètres extraits avec ces deux méthodes différentes, ceux obtenus par l'ajustement ont été utilisés pour simuler les spectres identiques à ceux obtenus expérimentalement, qui ont ensuite été déconvolués avec l'ACP, et tracés en fonction des scores des CP correspondantes. Cela a permis non seulement de mettre en évidence les corrélations entre les scores des CPs et les paramètres des bandes Raman, mais aussi d'établir des hypothèses sur les raisons des déviations : écarts à la stœchiométrie, effets de contraintes...

L'effet d'anisotropie d'intensité de T_{2g} présent sur ces cartes a été calculé via les angles d'Euler de chaque cristallite déterminés par EBSD.. Une comparaison des indices $\{h k l\}$ estimés au moyen des images IPF et ceux calculés avec les angles d'Euler pour les mêmes grains a mis en évidence la corrélation entre les résultats expérimentaux et calculés.

Ces résultats mettent en lumière le comportement particulier de certaines zones de la surface, dont l'intensité calculée ne correspond pas à la mesure. Sur ces zones, de plus, la raie T_{2g} varie légèrement de sa position moyenne, confirmant un comportement particulier. Les effets pouvant induire un tel comportement peuvent être de plusieurs types :

1) un effet particulier des joints de grains, et la superposition de plusieurs signaux Raman de grains différents, dus à la profondeur de pénétration différente des deux méthodes ($\sim 3-4$ μm en Raman et ~ 10 nm en EBSD).

2) des changements locaux de stœchiométrie, que ce soit en oxygène ou en cations. La présence d'une couche de surface suroxydée de type U_4O_9 .

3) des contraintes localisées sur ces zones spécifiques, qui paraissent souvent topologiquement liées à des joints de grains. Ces contraintes pourraient provenir du frittage de la céramique, ou du recuit sous atmosphère réductrice qui suit. Des mesures cartographiques sur céramiques brutes de frittage, ou recuites à des températures inférieures, permettraient d'avancer sur ce point.

L'enjeu de ce travail était donc de montrer tout le potentiel d'un traitement de données élaboré pour gérer de séries de données Raman, qu'il s'agisse de jeu de données sur des échantillons différents, ou de cartographies d'un échantillon inhomogène. Il s'agissait aussi de sonder des inhomogénéités à différentes échelles de longueur, soit en dessous de la limite de résolution spatiale de la spectroscopie Raman, soit au-dessus.

Les perspectives ouvertes se situent à deux niveaux. Concernant les matériaux sous investigation tout d'abord, les potentialités ouvertes par les traitements de données des images UO_2 , et la compréhension profonde de ces images, permettent d'envisager l'étude fine d'endommagements par irradiation de ces céramiques : dépendance en fonction de l'orientation du grain, effets particuliers aux joints de grains, etc... Il est notamment prévu d'irradier l'échantillon vierge étudié dans ce travail par Raman et EBSD, afin de comparer les données Raman avant et après irradiation, sur les mêmes assemblées de grains et joints de grains. Ceci serait complété par l'étude de série de monocristaux UO_2 de différentes orientations, irradiés dans les mêmes conditions, afin de cerner le rôle spécifique des joints de grains.

De manière plus globale, ces études fines d'images Raman gagneraient à être mises en œuvre sur bien d'autres domaines d'applications. Parmi les domaines actuels d'intérêts du CEMHTI, on pourra citer d'autres familles de matériaux ayant subi des dommages par irradiation, afin de sonder de manière détaillée et différenciée les différents régimes de dommages en fonction de la profondeur (SiC, verres, etc...), les problématiques de corrosion de céramiques, les contraintes liées à l'histoire thermique dans les verres, par exemple. De fait, toute problématique de matériau présentant une inhomogénéité relève potentiellement de ces approches, tout particulièrement si cette inhomogénéité ne correspond qu'à de faibles écarts à un spectre moyen.

Enfin, d'un point de vue méthodologique, il serait intéressant d'élargir le type d'approche utilisée (ici, ACP et classifications) à d'autres méthodes de type analyse multivariée: analyse par composantes indépendantes, méthodes bayésiennes ou encore des méthodes de traitement d'images, en considérant la dimension spectrale comme une dimension spatiale supplémentaire. Ces méthodes dépassent souvent le domaine du physicochimiste et sont plutôt du ressort du mathématicien, c'est pourquoi nous avons déjà pris des contacts et tenté des tests préliminaires avec nos collègues du Laboratoire de Mathématiques - Analyse, Probabilités, Modélisation d'Orléans. Cette thèse n'est donc qu'une première étape.

Références bibliographiques

- 1 R. Loudon, *Raman effect in Crystals*, Adv. Phys. **13**, 423 (1964).
- 2 G. Turrell and J. Corset, *Raman microscopy. Developments and Applications* (Academic Press, 1996).
- 3 P. Colomban, *The on-site/remote Raman analysis with mobile instruments: a review of drawbacks and success in cultural heritage studies and other associated fields*, J. Raman Spectrosc. **43**, 1529 (2012).
- 4 P. Colomban and J. Corset, *Foreword to the special on Raman (micro)spectrometry and materials science*, J. Raman Spectrosc. **30**, 863 (1999).
- 5 L. Brillouin, *Influence of the thermal agitation on the viscosity of the liquids - Propagation of elastic waves in a milieu in motion*, J. Phys. Radium **3**, 362 (1922).
- 6 A. Smekal, *Technical strength and molecular strength*, Naturwissenschaften **10**, 799 (1922).
- 7 C. V. Raman and K. S. Krishnan, *A theory of light-scattering in liquids*, Philos. Mag. **5**, 498 (1928).
- 8 Y. Rocard, *On the Theory of Light scattering in Liquids*, Philos. Mag. **6**, 204 (1928).
- 9 J. Cabannes, *Polarisation of Raman radiations in liquids and crystals*, Trans. Faraday Soc. **25**, 0813 (1929).
- 10 G. Landsberg and L. Mandelstam, *A new appearance in the light diffusion in crystals*, Naturwissenschaften **16**, 772 (1928).
- 11 G. Landsberg and L. Mandelstam, *A new occurrence in the light diffusion of crystals*, Naturwissenschaften **16**, 557 (1928).
- 12 V. Heine, *Group Theory in Quantum Mechanics* (Pergamon, New York, 1960).
- 13 F. A. Cotton, *Chemical applications of group theory* (Interscience Publishers, New York, 1963).
- 14 M. C. Munisso, W. L. Zhu, and G. Pezzotti, *Raman tensor analysis of sapphire single crystal and its application to define crystallographic orientation in polycrystalline alumina*, Phys. Status Solidi B-Basic Solid State Phys. **246**, 1893 (2009).
- 15 R. Loudon, *Theory of resonance Raman effect in crystals*, Journal De Physique **26**, 677 (1965).
- 16 T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell, *Raman Effect in Zinc Oxide*, Physical Review **142**, 570 (1966).
- 17 D. L. Rousseau, R. P. Bauman, and S. P. S. Porto, *Normal mode determination in crystals*, Journal of Raman Spectroscopy **10**, 253 (1981).
- 18 P. Gans, *Data Fitting in the Chemical Sciences* (Wiley, New York, 1992).
- 19 M. Bradley, *Curve Fitting in Raman and IR Spectroscopy: Basic Theory of Line Shapes and Applications* (Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA, 2007).
- 20 *Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. Analytical, Biophysical and Life-Science Applications* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2011).
- 21 in *Technology note from the Spectroscopy Products Division /SPD/TN/091* (Renishaw, 2003).
- 22 D. F. Rendle, *X-ray diffraction in forensic sciences*, THE RIGAKU JOURNAL **19**, 11 (2003).
- 23 G. T. Kokotailo and C. A. Fyfe, *Zeolite structure analysis with powder X-ray diffraction and solid-state NMR techniques*, THE RIGAKU JOURNAL **12**, 3 (1995).
- 24 H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials*, 1974).
- 25 T. Maitland and S. Sitzman, *Electron Backscatter Diffraction (EBSD) Technique and Materials Characterization Examples in Scanning Microscopy for Nanotechnology. Techniques and Applications*, edited by W. Zhou and Z. L. Wang, Hardcover, 2007), Chap.
- 26 A. P. Day, *Channel 5 User Manual, HKL Technology A/S* (Hobro, Denmark 2001).

- 27 T. Baudin, A.-L. Etter, and R. Penelle, *Annealing twin formation and recrystallization study of cold-drawn copper wires from EBSD measurements*, *Materials Characterization* **58**, 947 (2007).
- 28 R. J. M. Konings, D. Manara, O. Benes, and C. Gueneau, *Nuclear Reactor Fuels: Materials with Highly Complex Behaviour* in *Minos - Materials Innovation for Nuclear Optimized Systems*, edited by C. Galle, 2013), Vol. 51, Chap.
- 29 D. H. M. Lin, D. Manara, Z. Varga, A. Berlizov, T. Fanghanel, and K. Mayer, *Applicability of Raman spectroscopy as a tool in nuclear forensics for analysis of uranium ore concentrates*, *Radiochimica Acta* **101**, 779 (2013).
- 30 T. Livneh and E. Sterer, *Effect of pressure on the resonant multiphonon Raman scattering in UO₂*, *Phys. Rev. B* **73** (2006).
- 31 D. Manara and B. Renker, *Raman spectra of stoichiometric and hyperstoichiometric uranium dioxide*, *J. Nucl. Mater.* **321**, 233 (2003).
- 32 A. Canizares, et al., *In situ Raman monitoring of materials under irradiation: study of uranium dioxide alteration by water radiolysis*, *J. Raman Spectrosc.* **43**, 1492 (2012).
- 33 L. Desgranges, G. Baldinozzi, P. Simon, G. Guimbretiere, and A. Canizares, *Raman spectrum of U4O9: a new interpretation of damage lines in UO₂*, *J. Raman Spectrosc.* **43**, 455 (2012).
- 34 L. Desgranges, G. Guimbretiere, P. Simon, C. Jegou, and R. Caraballo, *A possible new mechanism for defect formation in irradiated UO₂*, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. Mater. Atoms* **315**, 169 (2013).
- 35 L. Desgranges, Y. Pontillon, P. Matheron, M. Marcet, P. Simon, G. Guimbretiere, and F. Porcher, *Miscibility Gap in the U-Nd-O Phase Diagram: a New Approach of Nuclear Oxides in the Environment?*, *Inorg. Chem.* **51**, 9147 (2012).
- 36 G. Guimbretière, A. Canizarès, P. Simon, Y. A. Tobon-Correa, M. R. Ammar, C. Corbel, and M. F. Barthe, *In-Situ Raman Observation of the First Step of Uranium Dioxide Weathering Exposed to Water Radiolysis*, *Spectroscopy Letters* **44**, 570 (2011).
- 37 G. Guimbretière, et al., *In situ Raman monitoring of He²⁺ irradiation induced damage in a UO₂ ceramic*, *Applied Physics Letters* **103**, 041904 (2013).
- 38 G. Guimbretière, et al., *Determination of in-depth damaged profile by Raman line scan in a pre-cut He²⁺ irradiated UO₂*, *Applied Physics Letters* **100**, 251914 (2012).
- 39 M. R. Ammar, E. Charon, J. N. Rouzaud, J. Aleon, G. Guimbretiere, and P. Simon, *On a Reliable Structural Characterization of Polished Carbons in Meteorites by Raman Microspectroscopy*, *Spectroscopy Letters* **44**, 535 (2011).
- 40 M. R. Ammar and J. N. Rouzaud, *How to obtain a reliable structural characterization of polished graphitized carbons by Raman microspectroscopy*, *J. Raman Spectrosc.* **43**, 207 (2012).
- 41 M. R. Ammar, J. N. Rouzaud, C. E. Vaudey, N. Toulhoat, and N. Moncoffre, *Characterization of graphite implanted with chlorine ions using combined Raman microspectrometry and transmission electron microscopy on thin sections prepared by focused ion beam*, *Carbon* **48**, 1244 (2010).
- 42 A. C. Ferrari, *Raman spectroscopy of graphene and graphite: Disorder, electron-phonon coupling, doping and nonadiabatic effects*, *Solid State Commun.* **143**, 47 (2007).
- 43 A. C. Ferrari and J. Robertson, *Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon*, *Phys. Rev. B* **61**, 14095 (2000).
- 44 A. C. Ferrari and J. Robertson, *Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond*, *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **362**, 2477 (2004).
- 45 L. G. Cancado, A. Jorio, and M. A. Pimenta, *Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size*, *Phys. Rev. B* **76** (2007).
- 46 L. G. Cancado, et al., *Anisotropy of the Raman spectra of nanographite ribbons*, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004).

47 O. A. Maslova, M. R. Ammar, G. Guimbretiere, J. N. Rouzaud, and P. Simon, *Determination of*
48 *crystallite size in polished graphitized carbon by Raman spectroscopy*, Phys. Rev. B **86** (2012).
49 *Le carbone dans tous les états* (Overseas Publishers Association, Amsterdam B.V. , 1997).
50 C.-E. Vaudey, These de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon-I, 2010.
51 É. Charon, These de Doctorat, Université Paris-Sud XI, 2012.
52 J.-N. Rouzaud, *Relations entre la microtexture et les propriétés des matériaux carbonés*,
53 Applications à la caractérisation des charbons, Thèse de Doctorat d'Etat, Université d'Orléans
(1984).
54 M. Villey, A. Oberlin, and A. Combaz, *Influence of elemental composition on carbonization*
55 *pyrolysis of sporopollenin and lignite as models of kerogens*, Carbon **17**, 77 (1979).
56 A. Oberlin, J. Boulmier, and M. Villey, in *Kerogen - Insoluble organic matter from*
57 *sedimentary rocks* (Editions Technip, Paris, 1980), Chap. Electron microscopy study of
58 kerogen microtexture. Selected criteria for determining the evolution path and evolution
59 stage of kerogen., p. 191.
60 J. N. Rouzaud, *Contribution of transmission electron microscopy to the study of the coal*
61 *carbonization processes*, Fuel Process. Technol. **24**, 55 (1990).
62 D. E. Baker, *Graphite as a neutron moderator and reflector material*, Nucl. Eng. Des. **14**, 413
63 (1970).
64 M. R. Ammar, Habilitation à Diriger des Recherches, Université d'Orléans, 2014.
65 M. A. Pimenta, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, L. G. Cancado, A. Jorio, and R. Saito,
66 *Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy*, Physical Chemistry
67 Chemical Physics **9**, 1276 (2007).
68 J. Maultzsch, S. Reich, C. Thomsen, H. Requardt, and P. Ordejon, *Phonon dispersion in*
69 *graphite*, Phys. Rev. Lett. **92** (2004).
70 R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Physical Properties of Carbon Nanotubes*
(Imperial College Press, London, 1998).
K. A. Wang, A. M. Rao, P. C. Eklund, M. S. Dresselhaus, and G. Dresselhaus, *Observation of*
higher-order infrared modes in solid C-60 films, Phys. Rev. B **48**, 11375 (1993).
S. Piscanec, M. Lazzeri, F. Mauri, A. C. Ferrari, and J. Robertson, *Kohn anomalies and electron-*
phonon interactions in graphite, Phys. Rev. Lett. **93** (2004).
N. Melanitis, P. L. Tetlow, and C. Galiotis, *Characterization of PAN-based carbon fibres with*
laser Raman spectroscopy .1. Effect of processing variables on Raman band profiles, J. Mater.
Sci. **31**, 851 (1996).
L. Soukup, I. Gregora, L. Jastrabik, and A. Konakova, *Raman spectra and electrical*
conductivity of glassy carbon, Mater. Sci. Eng. B-Solid State Mater. Adv. Technol. **11**, 355
(1992).
E. B. Barros, N. S. Demir, A. G. Souza, J. Mendes, A. Jorio, G. Dresselhaus, and M. S.
Dresselhaus, *Raman spectroscopy of graphitic foams*, Phys. Rev. B **71** (2005).
M. S. Dresselhaus and P. C. Eklund, *Phonons in carbon nanotubes*, Adv. Phys. **49**, 705 (2000).
R. Meilunas, R. P. H. Chang, S. Liu, M. Jensen, and M. M. Kappes, *Infrared and Raman spectra*
of C-60 and C-70 solid films at room temperature, J. Appl. Phys. **70**, 5128 (1991).
M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon*
Nanotubes (Academic Press, New York, 1996).
R. Voggu, B. Das, C. S. Rout, and C. N. R. Rao, *Effects of charge transfer interaction of*
graphene with electron donor and acceptor molecules examined using Raman spectroscopy
and cognate techniques, J. Phys.-Condes. Matter **20** (2008).
R. J. Nemanich and S. A. Solin, *Observation of an anomalously sharp feature in 2nd order*
Raman spectrum of graphite, Solid State Commun. **23**, 417 (1977).
R. J. Nemanich and S. A. Solin, *1st-order and 2nd-order Raman scattering from finite-size*
crystals of graphite, Phys. Rev. B **20**, 392 (1979).

71 A. V. Baranov, A. N. Bekhterev, Y. S. Bobovich, and V. I. Petrov, *Interpretation of some*
72 *singularities in Raman spectra of graphite and glass carbon*, Opt. Spektrosk. **62**, 1036 (1987).
73 C. Thomsen and S. Reich, *Double resonant Raman scattering in graphite*, Phys. Rev. Lett. **85**,
5214 (2000).
74 R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and M. A. Pimenta, *Probing*
phonon dispersion relations of graphite by double resonance Raman scattering, Phys. Rev.
Lett. **88** (2002).
75 R. Saito, et al., *Double resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes*, New
J. Phys. **5** (2003).
76 P. Venezuela, M. Lazzeri, and F. Mauri, *Theory of double-resonant Raman spectra in*
graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands, Phys. Rev. B **84**
(2011).
77 F. Tuinstra and J. L. Koenig, *Raman spectra of graphite*, J. Chem. Phys. **53**, 1126 (1970).
78 G. Silbermann, These de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, 2013.
79 J. N. Rouzaud and A. Oberlin, *Structure, microtexture, and optical properties of anthracene*
and saccharose-based carbons, Carbon **27**, 517 (1989).
80 B. Z. Yu, W. N. Hansen, and J. Ward, *The far-infrared spectra of UO₂, alpha-U₃O₈, and*
gamma-UO₃ using the light pipe reflection method, Applied Spectroscopy **43**, 113 (1989).
81 T. Meek, in *Waste Management 2001 Symposium*, Tucson, Arizona, 2000).
82 E. Pizzi, These de Doctorat, École Centrale des Arts et Manufactures « École Centrale Paris »,
2013.
83 J. J. Katz and D. M. Gruen, *Higher oxides of the actinide elements - The preparation of Np₃O₈*,
J. Am. Chem. Soc. **71**, 2106 (1949).
84 I. Sheft, S. Fried, and N. Davidson, *Preparation of uranium oxide*, J. Am. Chem. Soc. **72**, 2172
(1950).
85 E. Wait, *A cubic form of uranium trioxide*, Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry **1**, 309
(1955).
86 E. Rabinowitch, AEC Reports - ANL **5122** (1953).
87 L. H. Jones, *Systematics in the vibrational spectra of uranyl complexes*, Spectrochimica Acta
10, 395 (1958).
88 L. H. Jones, *Determination of U-O bond distance in uranyl complexes from their infrared*
spectra, Spectrochimica Acta **15**, 409 (1959).
89 H. R. Hoekstra and S. Siegel, *The uranium-oxygen system U₃O₈-UO₃*, Journal of Inorganic &
Nuclear Chemistry **18**, 154 (1961).
90 H. R. Hoekstra, A. Santoro, and S. Siegel, *The low temperature oxidation of UO₂ and U₄O₉*,
Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry **18**, 166 (1961).
91 G. C. Allen, J. A. Crofts, and A. J. Griffiths, *Infrared spectroscopy of uranium-oxygen system*,
Journal of Nuclear Materials **62**, 273 (1976).
92 N. Q. Dao and M. Knidiri, *Infrared absorption spectrum and Raman spectrum of (UO₂)₂F₉⁻*
ion in K₅(UO₂)₂F₉ complex (binuclear ion with condensation via simple fluorine bridge),
Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C **279**, 1041
(1974).
93 J. Schoenes, *Recent spectroscopic studies of UO₂*, Journal of the Chemical Society-Faraday
Transactions **83**, 1205 (1987).
94 P. R. Graves, *Raman microprobe spectroscopy of uranium-dioxide single crystals and ion-*
implanted polycrystals, Applied Spectroscopy **44**, 1665 (1990).
95 V. G. Keramida and W. B. White, *Raman-spectra of oxides with fluorite structure*, J. Chem.
Phys. **59**, 1561 (1973).
A. Hammouda, A. Canizares, P. Simon, A. Boughalout, and M. Kechouane, *Improving the*
sensitivity of Raman signal of ZnO thin films deposited on silicon substrate, Vibrational
Spectroscopy **62**, 217 (2012).

- 96 J. D. Axe and G. D. Pettit, *Infrared Dielectric Dispersion and Lattice Dynamics of Uranium Dioxide and Thorium Dioxide*, Physical Review **151**, 676 (1966).
- 97 H. M. He and D. Shoesmith, *Raman spectroscopic studies of defect structures and phase transition in hyper-stoichiometric UO_{2+x}*, Physical Chemistry Chemical Physics **12**, 8108 (2010).
- 98 H. M. He, Z. Qin, and D. W. Shoesmith, *Characterizing the relationship between hyperstoichiometry, defect structure and local corrosion kinetics of uranium dioxide*, Electrochim. Acta **56**, 53 (2010).
- 99 E. A. Stefaniak, A. Alsecz, I. E. Sajo, A. Worobiec, Z. Mathe, S. Torok, and R. Van Grieken, *Recognition of uranium oxides in soil particulate matter by means of mu-Raman spectrometry*, Journal of Nuclear Materials **381**, 278 (2008).
- 100 S. D. Senanayake, R. Rousseau, D. Colegrave, and H. Idriss, *The reaction of water on polycrystalline UO₂: Pathways to surface and bulk oxidation*, J. Nucl. Mater. **342**, 179 (2005).
- 101 C. Jégou, R. Caraballo, S. Peugeot, D. Roudil, L. Desgranges, and M. Magnin, *Raman spectroscopy characterization of actinide oxides (U_{1-y}Pu_y)O₂ Resistance to oxidation by the laser beam and examination of defects*, J. Nucl. Mater. **405**, 235 (2010).
- 102 H. M. He, P. G. Keech, M. E. Broczkowski, J. J. Noel, and D. W. Shoesmith, *Characterization of the influence of fission product doping on the anodic reactivity of uranium dioxide*, Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie **85**, 702 (2007).
- 103 B. Vajna, G. Patyi, Z. Nagy, A. Bodis, A. Farkas, and G. Marosi, *Comparison of chemometric methods in the analysis of pharmaceuticals with hyperspectral Raman imaging*, J. Raman Spectrosc. **42**, 1977 (2011).
- 104 L. Zhang, M. J. Henson, and S. S. Sekulic, *Multivariate data analysis for Raman imaging of a model pharmaceutical tablet*, Analytica Chimica Acta **545**, 262 (2005).
- 105 C. Y. Lin, J. L. Suhaim, C. L. Nien, M. D. Miljkovic, M. Diem, J. V. Jester, and E. O. Potma, *Picosecond spectral coherent anti-Stokes Raman scattering imaging with principal component analysis of meibomian glands*, J. Biomed. Opt. **16** (2011).
- 106 M. Saraswat, A. K. Wadhvani, and M. Dubey, *Compression of breast cancer images by principal component analysis*, International journal of Advanced Biological and Biomedical Research **1**, 767 (2013).
- 107 E. Furman-Haran, M. S. Feinberg, D. Badikhi, E. Eyal, T. Zehavi, and H. Degani, *Standardization of Radiological Evaluation of Dynamic Contrast Enhanced MRI: Application in Breast Cancer Diagnosis*, Technology in cancer research & treatment **13**, 445 (2014).
- 108 M. M. Elkhoudary, R. A. Abdel Salam, and G. M. Hadad, *Comparative artificial neural network and partial least squares models for analysis of Metronidazole, Diloxanide, Spiramycin and Clotrimazole in pharmaceutical preparations*, Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy **130**, 222 (2014).
- 109 O. Seref, Y. J. Fan, and W. A. Chaovalitwongse, *Mathematical Programming Formulations and Algorithms for Discrete k-Median Clustering of Time-Series Data*, INFORMS J. Comput. **26**, 160 (2014).
- 110 A. Kumar, B. Donley, and P. R. Cavanagh, *Design of an implant for first metatarsophalangeal hemi-arthroplasty*, Computer methods in biomechanics and biomedical engineering **17**, 1777 (2014).
- 111 K. M. Ng, Y. T. R. Lau, C. M. Chan, L. T. Weng, and J. S. Wu, *Surface studies of halloysite nanotubes by XPS and ToF-SIMS*, Surf. Interface Anal. **43**, 795 (2011).
- 112 I. Velzeboer, D. Kupryianchyk, E. Peeters, and A. A. Koelmans, *Community effects of carbon nanotubes in aquatic sediments*, Environ. Int. **37**, 1126 (2011).
- 113 M. Castro, B. Kumar, J. F. Feller, Z. Haddi, A. Amari, and B. Bouchikhi, *Novel e-nose for the discrimination of volatile organic biomarkers with an array of carbon nanotubes (CNT) conductive polymer nanocomposites (CPC) sensors*, Sens. Actuator B-Chem. **159**, 213 (2011).

- 114 J. T. Robinson, G. S. Hong, Y. Y. Liang, B. Zhang, O. K. Yaghi, and H. J. Dai, *In Vivo Fluorescence Imaging in the Second Near-Infrared Window with Long Circulating Carbon Nanotubes Capable of Ultrahigh Tumor Uptake*, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 10664 (2012).
- 115 E. A. M. Gad and K. S. Khairou, *Physicochemical and Electronic Characteristics of Single Walled Carbon Nanotubes SWCNTs (Qualitative Approach)*, *J. Comput. Theor. Nanosci.* **9**, 720 (2012).
- 116 X. Z. Wang, Y. Yang, R. F. Li, C. McGuinness, J. Adamson, I. L. Megson, and K. Donaldson, *Principal component and causal analysis of structural and acute in vitro toxicity data for nanoparticles*, *Nanotoxicology* **8**, 465 (2014).
- 117 Q. Chen, S. Qi, H. Li, X. Han, Q. Ouyang, and J. Zhao, *Determination of rice syrup adulterant concentration in honey using three-dimensional fluorescence spectra and multivariate calibrations*, *Spectrochimica acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy* **131**, 177 (2014).
- 118 L. S. Magwaza, S. Landahl, P. J. R. Cronje, H. H. Nieuwoudt, A. M. Mouazen, B. M. Nicolai, L. A. Terry, and U. L. Opara, *The use of Vis/NIRS and chemometric analysis to predict fruit defects and postharvest behaviour of 'Nules Clementine' mandarin fruit*, *Food chemistry* **163**, 267 (2014).
- 119 V. Dourtoglou, A. Antonopoulos, T. Dourtoglou, and S. Lalas, *Discrimination of varietal wines according to their volatiles*, *Food chemistry* **159**, 181 (2014).
- 120 P. A. Tu, D. Y. Lin, G. F. Li, J. C. Huang, D. C. Wang, and P. H. Wang, *Characterization of the genetic diversity and population structure for the yellow cattle in Taiwan based on microsatellite markers*, *Anim. Biotechnol.* **25**, 234 (2014).
- 121 S. Yudthavorasit, K. Wongravee, and N. Leepipatpiboon, *Characteristic fingerprint based on gingerol derivative analysis for discrimination of ginger (*Zingiber officinale*) according to geographical origin using HPLC-DAD combined with chemometrics*, *Food chemistry* **158**, 101 (2014).
- 122 Y. K. Kwon, Y. S. Bong, K. S. Lee, and G. S. Hwang, *An integrated analysis for determining the geographical origin of medicinal herbs using ICP-AES/ICP-MS and H-1 NMR analysis*, *Food chemistry* **161**, 168 (2014).
- 123 K. Varmuza and P. Filzmoser, *Introduction to a Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics* (CRC Press, Taylor & Francis group, 2009).
- 124 C. Chatfield and A. Collins, *Introduction to Multivariate Analysis* (CRC Press, 1981).
- 125 L. Lebart, A. Morineau, and M. Piron, *Statistique exploratoire multidimensionnelle* (Dunod, 2000), Chap. 3.
- 126 B. S. Everitt, S. Landau, and M. Leese, *Cluster Analysis* (Wiley, 2011).
- 127 M. B. Eisen, P. T. Spellman, P. O. Brown, and D. Botstein, *Cluster analysis and display of genome-wide expression patterns*, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **95**, 14863 (1998).
- 128 G. Pagès, Escoffier, B., *Analyses Factorielles Simples et Multiples, Objectifs, Methodes et Interpretation* (Dunod, 2008).
- 129 K. Janne, J. Pettersen, N. O. Lindberg, and T. Lundstedt, *Hierarchical principal component analysis (PCA) and projection to latent structure (PLS) technique on spectroscopic data as a data pretreatment for calibration*, *J. Chemometr.* **15**, 203 (2001).
- 130 K. Takai, M. Oga, H. Sato, T. Enoki, Y. Ohki, A. Taomoto, K. Suenaga, and S. Iijima, *Structure and electronic properties of a nongraphitic disordered carbon system and its heat-treatment effects*, *Phys. Rev. B* **67** (2003).
- 131 J. Müller, D. Balzar, R. H. Geiss, D. T. Read, and R. R. Keller, *Comparison of texture in copper and aluminum thin films determined by XRD and EBSD*, *JCPDS-International Centre for Diffraction Data*, 201 (2006).
- 132 B. E. Warren, *X-ray diffraction methods*, *J. Appl. Phys.* **12**, 375 (1941).

- 133 T. P. Mernagh, R. P. Cooney, and R. A. Johnson, *Raman spectra of Graphon carbon black*, Carbon **22**, 39 (1984).
- 134 I. H. Campbell and P. M. Fauchet, *The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors*, Solid State Commun. **58**, 739 (1986).
- 135 I. Kosacki, T. Suzuki, H. U. Anderson, and P. Colomban, *Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO₂ thin films*, Solid State Ion. **149**, 99 (2002).
- 136 J. T. McCartney and S. Ergun, *Electron microscopy of graphitic crystallites in meta-anthracite*, Nature **205**, 962 (1965).
- 137 M. I. Nathan, J. E. Smith, and K. N. Tu, *Raman spectra of glassy carbons*, J. Appl. Phys. **45**, 2370 (1974).
- 138 M. Nakamizo, R. Kammerec, and P. L. Walker, *Laser Raman studies on carbons*, Carbon **12**, 259 (1974).
- 139 P. Lespade, R. Aljishi, and M. S. Dresselhaus, *Model for Raman scattering from incompletely graphitized carbons*, Carbon **20**, 427 (1982).
- 140 B. M. Biwer, W. L. Ebert, and J. K. Bates, *The Raman spectra of several uranyl-containing minerals using a microprobe*, Journal of Nuclear Materials **175**, 188 (1990).
- 141 B. S. M. Rao, E. Gantner, J. Reinhardt, D. Steinert, and H. J. Ache, *Characterization of the solids formed from simulated nuclear fuel reprocessing solutions*, Journal of Nuclear Materials **170**, 39 (1990).
- 142 M. Razdan and D. W. Shoesmith, *Influence of Trivalent-Dopants on the Structural and Electrochemical Properties of Uranium Dioxide (UO₂)*, Journal of The Electrochemical Society **161**, H105 (2014).
- 143 S. M. Angel, J. C. Carter, D. N. Stratis, B. J. Marquardt, and W. E. Brewer, *Some new uses for filtered fiber-optic Raman probes: in situ drug identification and in situ and remote Raman imaging*, J. Raman Spectrosc. **30**, 795 (1999).
- 144 I. Barman, K. M. Tan, and G. P. Singh, *Optical sectioning using single-plane-illumination Raman imaging*, J. Raman Spectrosc. **41**, 1099 (2010).
- 145 W. F. Maddams, *The scope and limitations of curve fitting*, Applied Spectroscopy **34**, 245 (1980).
- 146 J. H. R. Clarke, *Band Shapes and Molecular Dynamics in liquids* in *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, edited by R. J. H. Clark and R. E. Hester, 1978), Chap.
- 147 Y. M. Jung, H. J. Kim, D. Y. Ryu, S. Bin Kim, and J. K. Kim, *Application of principal component analysis-based two-dimensional correlation spectroscopy to characterization of order-disorder transition of polystyrene-block-poly(*n*-pentyl methacrylate) copolymer*, J. Mol. Struct. **799**, 96 (2006).
- 148 L. Chen, et al., *Near-infrared confocal micro-Raman spectroscopy combined with PCA-LDA multivariate analysis for detection of esophageal cancer*, Laser Phys. **23** (2013).
- 149 P. Mobili, A. Londero, G. De Antoni, A. Gomez-Zavaglia, C. Araujo-Andrade, H. Avila-Donoso, R. Ivanov-Tzonchev, I. Moreno, and C. Frausto-Reyes, *Multivariate analysis of Raman spectra applied to microbiology Discrimination of microorganisms at the species level*, Rev. Mex. Fis. **56**, 378 (2010).
- 150 S. Dumas, Y. Dutil, and G. Joncas, *Detection of biomarkers using infra-red spectroscopy*, Acta Astronaut. **67**, 1356 (2010).
- 151 P. Knief, C. Clarke, E. Herzog, M. Davoren, F. M. Lyng, A. D. Meade, and H. J. Byrne, *Raman spectroscopy - a potential platform for the rapid measurement of carbon nanotube-induced cytotoxicity*, Analyst **134**, 1182 (2009).
- 152 M. Amme, B. Renker, B. Schmid, M. P. Feth, H. Bertagnolli, and W. Döbelin, *Raman microspectrometric identification of corrosion products formed on UO₂ nuclear fuel during leaching experiments*, J. Nucl. Mater. **306**, 202 (2002).

- 153 C. Genevois, J. M. Missiaen, F. Robaut, F. Grillon, and C. P. Carry, *Development of a morphological texture in relation with the crystallographic texture during sintering of strontium hexaferrites*, J. European Ceram. Soc. **25**, 719 (2005).
- 154 P. W. Hall, J. S. Swinnea, and D. Kovar, *Fracture resistance of highly textured alumina*, J. Am. Ceram. Soc. **84**, 1514 (2001).
- 155 M. M. Seabaugh, I. H. Kerscht, and G. L. Messing, *Texture development by templated grain growth in liquid-phase-sintered alpha-alumina*, J. Am. Ceram. Soc. **80**, 1181 (1997).
- 156 M. M. Seabaugh, G. L. Messing, and M. D. Vaudin, *Texture development and microstructure evolution in liquid-phase-sintered alpha-alumina ceramics prepared by templated grain growth*, J. Am. Ceram. Soc. **83**, 3109 (2000).
- 157 E. Suvaci and G. L. Messing, *Critical factors in the templated grain growth of textured reaction-bonded alumina (vol 83, pg 2041, 2000)*, J. Am. Ceram. Soc. **83**, 2640 (2000).
- 158 M. M. Seabaugh, M. D. Vaudin, J. P. Cline, and G. L. Messing, *Comparison of texture analysis techniques for highly oriented alpha-Al₂O₃*, J. Am. Ceram. Soc. **83**, 2049 (2000).
- 159 P. O. Dickerson, Bylera, D., McClellan, K., Dickerson, R., Rudman, K., Peralta, P., Lim, H., and McDonald, R., in *Microscopy and Microanalysis*, edited by R. L. Price, Phoenix, Arizona, USA, 2012), p. 1424.
- 160 H. C. Lim, K. Rudman, K. Krishnan, R. McDonald, P. Peralta, P. Dickerson, D. Byler, C. Stanek, and K. J. McClellan, in *International Mechanical Engineering Congress and Exposition San Diego, California, USA, 2013*.
- 161 P. A. Fernandes, P. M. P. Salome, and A. F. da Cunha, *Study of polycrystalline Cu₂ZnSnS₄ films by Raman scattering*, J. Alloy. Compd. **509**, 7600 (2011).
- 162 K. Kumar and E.-H. Yang, *On the growth mode of two-lobed curvilinear graphene domains at atmospheric pressure*, Scientific Reports **3**, 2571 (2013).
- 163 G. Sarau, M. Becker, and S. Christiansen, in *24th European Photovoltaic Solar Energy Conference*, Hamburg, Germany, 2009), p. 969.
- 164 C. Perdikouri, S. Piazzolo, A. Kasiotas, B. C. Schmidt, and A. Putnis, *Hydrothermal replacement of Aragonite by Calcite: interplay between replacement, fracturing and growth*, Eur. J. Mineral. **25**, 123 (2013).
- 165 M. Tarassov, E. Tarassova, and M. Abrashev, in *Bulgarian Geological Society, National Conference with international participation "GEOSCIENCES 2011"*, 2011), p. 35.

Olga A. MASLOVA
SPECTROSCOPIE ET IMAGERIE RAMAN
DE MATÉRIAUX INHOMOGÈNES

Résumé

L'objet de cette thèse consiste en des développements de méthodes en spectroscopie et imagerie Raman. Après une revue des outils statistiques permettant de traiter de gros volumes de données (analyse multivariée, classification), l'étude est appliquée à deux familles de matériaux déjà bien connus, utilisés comme modèles pour tester les limites des développements mis en œuvre. La première famille est une série de matériaux carbonés, traités à différentes températures, avec des inhomogénéités à l'échelle du nm, dont la taille est déduite d'une approche conjointe Raman-diffraction des rayons X. Un autre résultat concerne l'effet du polissage, qui induit des artefacts Raman conduisant à surestimer le désordre structural local, et une méthode basée sur la largeur de la bande G est proposée. L'autre classe de matériaux présente cette fois des inhomogénéités à des échelles supérieures au micromètre, il s'agit de céramiques d'oxyde d'uranium appauvri. L'imagerie Raman, particulièrement bien adaptée en termes d'échelle spatiale, est utilisée pour sonder les surfaces obtenues, Le traitement des données est effectué par un approche mêlant analyse multivariée (analyse en composantes principales), et ajustement classique par Lorentziennes. L'interprétation des données obtenues est soutenue par une analyse par electron backscattering diffraction (EBSD), permettant de séparer l'effet d'orientation des grains de céramiques, d'autres effets sous-jacents. Ceux-ci, principalement localisés aux joints de grains, avec l'existence d'un mode Raman caractéristique, paraissent liés à des variations de stœchiométrie en oxygène ou d'impuretés, ou à des inhomogénéités de contrainte.

Les perspectives de ce travail portent notamment sur la mise en œuvre d'autres méthodes mathématiques, et pour l'aspect matériaux, sur l'analyse fine d'endommagements par irradiation des UO_2 , (effets d'anisotropie, rôle des joints de grains).

Mots clés : imagerie Raman, ACP, oxydes d'uranium, carbones sp^2 , DRX, EBSD

SPECTROSCOPY AND RAMAN IMAGING
OF INHOMOGENEOUS MATERIALS

Summary

This thesis is aimed at developing methodologies in Raman spectroscopy and imaging. After reviewing the statistical instruments which allow treating giant amount of data (multivariate analysis and classification), the study is applied to two families of well-known materials which are used as models for testing the limits of the implemented developments. The first family is a series of carbon materials pyrolyzed at various temperatures and exhibiting inhomogeneities at a nm scale which is suitable for Raman--X-ray diffraction combination. Another results concern the polishing effect on carbon structure. Since it is found to induce Raman artifacts leading to the overestimation of the local structural disorder, a method based on the use of the G band width is therefore proposed in order to evaluate the crystallite size in both unpolished and polished nanographites. The second class of materials presents inhomogeneities at higher (micrometric) scales by the example of uranium dioxide ceramics. Being well adapted in terms of spatial scale, Raman imaging is thus used for probing their surfaces. Data processing is implemented via an approach combining the multivariate (principal component) analysis and the classical fitting procedure with Lorentzian profiles. The interpretation of results is supported via electron backscattering diffraction (EBSD) analysis which enables us to distinguish the orientation effects of ceramic grains from other underlying contributions. The last ones are mainly localized at the grain boundaries, that is testified by the appearance of a specific Raman mode. Their origin seems to be caused by stoichiometric oxygen variations or impurities, as well as strain inhomogeneities.

The perspectives of this work include both the implementation of other mathematical methods and in-depth analysis of UO_2 structure damaged by irradiation (anisotropic effects, role of grain boundaries).

Keywords : Raman imaging, PCA, uranium oxides, sp^2 carbons, XRD, EBSD



CEMHTI-CNRS,
45071Orléans cedex 2

