



HAL
open science

Spectroscopie Raman résolue en temps pour les hautes températures

Eric Stéphane Fotso Gueutue

► **To cite this version:**

Eric Stéphane Fotso Gueutue. Spectroscopie Raman résolue en temps pour les hautes températures. Autre. Université d'Orléans, 2018. Français. NNT : 2018ORLE2023 . tel-02096073

HAL Id: tel-02096073

<https://theses.hal.science/tel-02096073v1>

Submitted on 11 Apr 2019

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

ÉNERGIE, MATÉRIAUX, SCIENCES DE LA TERRE ET DE L'UNIVERS

LABORATOIRE CEMHTI-CNRS UPR 3079

THÈSE présentée par :

Éric Stéphane FOTSO GUEUTUE

Soutenue le : **06 juin 2018**

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

Discipline/ Spécialité : Physique « Sciences des Matériaux »

Spectroscopie Raman résolue en temps pour les hautes températures

THÈSE dirigée par :

Mohamed-Ramzi AMMAR Maitre de Conférences, HDR, Université d'Orléans

Patrick SIMON Directeur de Recherche, CNRS-CEMHTI Orléans

RAPPORTEURS :

Michel MERMOUX Directeur de Recherche, CNRS-LEPMI Grenoble

Bernard HUMBERT Professeur, Université de Nantes, CNRS-IMN

JURY proposé :

Djamila HOURLIER Directeur de Recherche, CNRS-IEMN-Lille

Yeny TOBON-CORREA Maître de conférences, Université Lille-LASIR

Bernard HUMBERT Professeur, Université de Nantes, IMN

Michel MERMOUX Directeur de Recherche, CNRS-LEPMI-Grenoble

Georges CHOLLON Chargé de Recherche, HDR, CNRS-LCTS Bordeaux

Patrick SIMON Directeur de Recherche, CNRS-CEMHTI-Orléans

Mohamed-Ramzi AMMAR Maitre de Conférences HDR, Université d'Orléans

Remerciements

Ce travail de thèse s'est effectué au laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation, (CEMHTI, CNRS-UPR 3079). Cette thèse a été possible grâce au financement de la **Région Centre Val de Loire** et du **CNRS**. Je leur exprime toute ma gratitude.

Je tiens à remercier l'équipe de direction du CEMHTI conduite par **Catherine BESSADA**, pour son accueil chaleureux au sein du laboratoire et aussi pour l'ensemble des moyens mis à ma disposition.

Mes plus grands remerciements sont adressés à mes deux directeurs de thèse **Mohamed-Ramzi AMMAR** et **Patrick SIMON**, responsable de l'équipe « Optique et Rayonnement Thermique ». Un très grand merci pour vos précieux conseils, pour tous nos discussions et échanges, vos critiques constructives et vos commentaires qui m'ont permis de développer encore plus de rigueur, de curiosité scientifique et d'ingéniosité. Merci pour votre disponibilité et surtout pour m'avoir fait partager vos connaissances dans une très bonne humeur. Je vous exprime toute ma gratitude pour vos grandes qualités scientifiques et humaines. Je vous suis très reconnaissant pour votre encadrement de qualité, votre patience et vos encouragements et surtout pour l'autonomie à laquelle j'ai eu accès dès les premiers instants. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée pour mener à bien ce projet. Je n'aurais pas pu rêver d'avoir de meilleurs directeurs de thèse.

Je souhaite remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'évaluer ce travail. J'exprime ma profonde gratitude à Messieurs **MERMOUX** et **HUMBERT** pour m'avoir fait l'honneur de rapporter ce travail. Merci également à Mesdames **HOURLIER** et **TOBON CORREA** et ainsi qu'à Monsieur **CHOLLON** pour l'examen minutieux de ce travail.

Je tiens également à remercier chaleureusement **Aurélien CANIZARES** pour sa disponibilité, son aide précieuse en Raman, sa bonne humeur lors de longues séances consacrées à l'alignement délicat des optiques de la voie Pockels. Merci à **Nicole RAIMBOUX** pour ton aide précieuse dans la conception des pièces mécaniques qui ont fortement amélioré les performances de la voie Pockels.

Toute ma gratitude à **Domingos DE SOUSA MENESES**, pour sa disponibilité, nos multiples échanges et discussions. Un grand merci pour la réalisation du modèle d'ajustement qui m'a permis de mesurer la dépendance temporelle des diffusions Raman résonnantes et non résonnantes à l'aide du logiciel FOCUS.

Je remercie **Louis HENNET** pour sa disponibilité lors de nos multiples séances d'élaboration de billes en céramiques par lévitation aérodynamique, parfois avec **Alexey**. Merci, **Louis** pour tes conseils avisés, pour la mesure de la température par pyrométrie. Je suis très reconnaissant pour toute la documentation et tes équipements que tu as mis à ma disposition pendant cette thèse.

J'adresse mes remerciements au Professeur **Jacques POIRIER**, pour sa disponibilité et aussi pour avoir accepté de nous fournir les différentes formulations de matrices réfractaires d'intérêt, qui ont été utilisées pour illustrer un exemple d'application du dispositif Raman

optimisé. Sans ces matrices l'accomplissement du chapitre 5 n'aurait pas pu être possible. Je remercie vivement **Adrian VILLALBA-WEINBERG** avec qui j'ai été en étroite interaction lors du frittage des matrices réfractaires et de la réalisation de micrographie MEB lors de cette étude.

Je tiens à remercier chaleureusement **Lionel DESGRANGES**, pour m'avoir fourni les échantillons de céramique de ThO_2 irradié. Ces échantillons ont été obtenus en grande partie dans le cadre de la thèse de **Ritesh MOHUN**, sans ces échantillons il n'y aurait pas eu toute l'étude de la dépendance temporelle de la luminescence de ThO_2 .

Je tiens à remercier **Esidor NZOENSOK** pour son soutien et pour tous les précieux conseils et encouragements qu'il m'a apportés, un grand merci pour tout.

Merci à toi **Emmanuel VERON** pour ta disponibilité lors des mesures de diffraction de rayons X en température et pour toutes les données cristallographiques que tu m'as fournies sur Gd_2O_3 . Je remercie également **Sandra ORY** pour sa disponibilité lors des mesures de DSC. Merci à **Séverine BRASSAMIN** pour son aide lors des mesures sous gaz. Je tiens à remercier **Philippe MELIN** pour sa disponibilité lors de l'usinage de porte échantillon en alumine et pour la réparation des fours.

Je tiens à remercier chaleureusement les autres membres de l'équipe « Optique et rayonnement thermique » du CEMHTI : **Yann VAILLS**, **Lionel COSSON**, **Leire DEL CAMPO**, **Cédric BLANCHARD**, **Olivier ROZENBAUM**, **Mohamed MALKI**, **Guillaume GUIMBRETIERE**, pour toutes nos discussions lors des réunions d'équipe.

Je remercie également **Ludovic BRUTINOT**, **Marie-France ROUILLIER**, **Raphaëlle DHENNIN** et **Nadège PERRIER**, **Anne-Marie HEUVELINE** pour le travail formidable que vous accomplissez en vous occupant des bons de commandes, ordres de missions et de la validation de moyens de transport et de logement dans le cadre des missions. Je vous exprime toute ma gratitude. Je tiens également à remercier **Florent POUPARD** et **François VIVET** pour leurs assistances techniques lors des interventions de maintenance informatique.

Je tiens également à remercier mes promotionnaires du CEMHTI avec lesquels j'ai partagé d'excellents moments : Merci à toi **Maxime YON**, alias « **Monsieur Matlab** » mon collègue de bureau pour ta bonne humeur permanente et ton agréable compagnie à *l'open-space*. Merci à toi **Alexey NOVIKOV**, pour ta gentillesse au quotidien et ta bonne humeur. Merci à vous **Kelly MACHADO** et **Assia MABROUK** pour votre bonne humeur.

Une grosse pensée pour les doctorants du Laboratoire **Babacar DIALLO**, **Ghenima OUKALI**, **Pierre Alexandre MARTIN**, **Charlotte MONTEIRO** et **William ASPLET**, **Mouna SASSI** et **Najoua ZAYYOUN**.

Je remercie l'ensemble du personnel du laboratoire qui a participé à rendre agréable mon séjour au CEMHTI.

Je remercie également le directeur adjoint de l'IUT-Orléans, **Loïc BURNEL** pour son soutien et ses précieux conseils. L'ensemble des moyens qu'il a mis à ma disposition ont fortement contribué aux succès de ma mission complémentaire d'enseignement de métrologie auprès des étudiants de DUT de Chimie.

Je voudrais également remercier l'équipe spectroscopie moléculaire du laboratoire d'application des Ulis, Messieurs **JEGO, BECCARD, FANTON, LE BRAS, BERNARD-MOULIN, DUMOULIN** et Madame **GORIN-NINAT**.

Je voudrais également remercier tous mes enseignants que j'ai croisés durant mes études et qui m'ont transmis leurs passions pour les sciences des matériaux, ce qui m'a orienté vers cette thèse. J'ai une pensée spéciale pour mes Directeurs de stage Master 2, Mesdames **Emeline DUDOGNON** et **Natalia CORREIA** du laboratoire UMET à Lille et au Pr **NDJAKA** de l'université de Yaoundé I. Je tiens également à remercier le Pr **BOUETOU** pour tous ces conseils.

Je tiens remercier **Barnabé TCHINDA** pour tous ses conseils et je remercie également **Daniella KOUETCHA, Daniella TCHANA, Stéphanie SIGNE, Yannick ATEBA, Cyril TCHIFFO, Silvia POKAM**, et tous ceux que j'oublie pour toutes nos discussions. Un grand merci à toi **Irène KOM** pour ta convivialité et tes précieux conseils.

Je voudrais spécialement remercier mes parents, **Bernard GUEUTUE** et **Marie GUEUTUE** vous m'avez toujours soutenu dans tous mes projets. Je vous aime de tout mon cœur. Un grand merci à **Bertille DJUISSI** qui m'a encouragé pendant la rédaction de mes travaux et qui a relu entièrement ce travail. Merci à **Rolande CHEGNO** pour tous tes encouragements et conseils. Un grand merci à **Christian TATUEDOM** et **Landry NONO** vous m'avez toujours soutenu. Merci d'être toujours à mes côtés.

Dédicace

Ce mémoire et cette réussite sont dédiés

A mes parents Bernard GUEUTUE et Marie GUEUTUE,

Vous qui m'avez toujours soutenu, encouragé, cette réussite est la vôtre.

Bertille DJUISSI et Rolande CHEGNO,

Christian TATUEDOM et Landry NONO,

A toute ma famille,

Sommaire

REMERCIEMENTS.....	3
DEDICACE.....	7
SOMMAIRE.....	9
LISTE DES ABREVIATIONS.....	13
SYMBOLES.....	15
INTRODUCTION GENERALE.....	17
CHAPITRE 1.....	19
GENERALITES, PRINCIPES FONDAMENTAUX SUR LA SPECTROSCOPIE RAMAN.....	19
Introduction.....	21
1.1 Principe de la diffusion Raman.....	22
1.1.1 Description classique.....	26
1.1.2 Règles de sélection.....	29
1.1.3 Description quantique.....	31
1.1.4 Diffusion Raman résonnante.....	34
1.1.5 Section efficace de diffusion.....	37
1.2 Apport de la spectroscopie Raman à l'étude des matériaux à haute température: Intérêts et challenges.	37
1.2.1 Réduction de l'émissivité par le contrôle de la pureté du matériau.....	43
1.2.2 Utilisation d'excitatrice Raman dans la gamme de l'ultraviolet.....	44
1.2.3 Filtrage spatial de l'émission thermique.....	46
1.2.4 Utilisation de la diffusion Raman anti-Stokes.....	47
1.2.5 Filtrage temporel de l'émission thermique.....	48
1.2.6 Correction de Bose-Einstein des spectres Raman.....	51
Conclusion.....	53
CHAPITRE 2.....	55
ASPECTS EXPERIMENTAUX - PREPARATION DES ECHANTILLONS ET METHODES DE CARACTERISATION.....	55
Introduction.....	57
2.1 Préparation des échantillons.....	57
2.1.1 Moyens de chauffage en Raman.....	59
2.1.2 Contrôle de la température.....	62
2.2 Configuration générale du spectromètre Raman Jobin Yvon T64000.....	68
2.2.1 Source laser continue et détecteur CCD.....	69
2.2.1.1 Source continue.....	70
2.2.1.2 Détecteur CCD.....	71
2.2.2 Source impulsionnelle et détecteur intensifié ICCD.....	74
2.2.2.1 Source impulsionnelle.....	75
2.2.2.2 Détecteur intensifié ICCD.....	76
2.2.3 Système dispersif.....	82
2.3 Résolution spatiale et spectrale du spectromètre.....	84
2.3.1 Résolution latérale.....	85
2.3.2 Résolution axiale.....	87
2.3.3 Résolution spectrale.....	88
2.4 Configuration de travail.....	88
Conclusion.....	90

CHAPITRE 3	91
DEPENDANCE TEMPORELLE ET SPECTROSCOPIE RAMAN	91
Introduction	93
3.1 Diffusion Raman et luminescence	93
3.1.1 Mise en œuvre de la dépendance temporelle	97
3.1.2 Séparation des raies Raman et de luminescence de la zirconite	99
3.1.3 Dépendance temporelle de la réponse optique de ThO ₂ irradié : diffusion Raman et luminescence	104
3.1.3.1 Oxyde de thorium irradié	105
3.1.3.2 Analyses vibrationnelles Raman	106
3.1.3.3 Dépendance temporelle de la luminescence de ThO ₂ irradié	109
3.1.3.4 Cinétique de la luminescence de ThO ₂ irradié aux ions krypton	111
3.2 Le Raman résonnant et non résonnant	115
3.2.1 Matériaux résonnants	116
3.2.1.1 Carbone sp ²	116
3.2.1.2 Diiode	117
3.2.1.3 Bêta-carotène	117
3.2.2 Matériaux non résonnants	119
3.2.2.1 Nitrure de bore hexagonal h-BN	119
3.2.2.2 Carbone sp ³	119
3.3 Protocole expérimental	120
3.4 Dépendance temporelle des réponses Raman résonnante et non résonnante	121
3.5 Recherche de potentiels artefacts liés au dispositif	133
3.6 Résultats optimisés de la dépendance temporelle des diffusions Raman résonnantes et non résonnantes ..	138
3.7 Dépendance temporelle des raies Raman de ThO ₂ irradié aux ions Kr	140
Conclusion	142
CHAPITRE 4	145
APPLICATIONS A LA HAUTE TEMPERATURE	145
Introduction	147
4.1 Optimisation d'un système innovant de spectroscopie Raman résolu en temps	148
4.2 Polymorphisme de l'oxyde de gadolinium	150
4.2.1 Applications	150
4.2.2 Structures et modes de vibration	150
4.2.2.1 Phase cubique C-Gd ₂ O ₃	151
4.2.2.2 Phase monoclinique B-Gd ₂ O ₃	152
4.2.2.3 Phase trigonale A-Gd ₂ O ₃	152
4.2.2.4 Phases hexagonale H-Gd ₂ O ₃ et cubique X-Gd ₂ O ₃	153
4.2.3 Etude de la transition de phase C-B	154
4.2.4 Influence de la température sur la cinétique de la transition : C-Gd ₂ O ₃ → B-Gd ₂ O ₃	158
4.2.5 Transformation de B-Gd ₂ O ₃ à H-Gd ₂ O ₃	162
4.3 Étude <i>in situ</i> de la transformation solide-liquide de h-BN jusqu'à 2700 °C	166
4.3.1 Matériau, structure, modes de vibration et applications	166
4.3.2 Étude de l'anharmonicité des modes de vibration E _{2g} jusqu'à 1500°C sous air	167
4.3.3 Étude des modes de vibration E _{2g} de h-BN jusqu'à 2700°C	169
4.4 Autres analyses Raman <i>in situ</i> à haute température	172
4.4.1 Oxyde d'yttrium Y ₂ O ₃	172
4.4.1.1 Mesures <i>in situ</i> en température par spectroscopie Raman sur Y ₂ O ₃	173
4.4.2 Etude <i>in situ</i> en température des transitions de phases dans la zirconite	176
4.4.2.1 Zirconite	176
4.4.2.2 La zirconite monoclinique	177
4.4.2.3 La zirconite quadratique	177
4.4.2.4 La zirconite cubique	177
4.4.2.5 Etude de la transformation quadratique-cubique	178
4.4.3 Mesure Raman sur l'oxyde de cérium	180
4.4.3.1 Oxyde de cérium, CeO ₂	180
4.4.3.2 Dépendance en température des spectres Raman de la cérium jusqu'à 1500°C	181
4.5 Développement et optimisation d'un Raman innovant résolu en temps : commutateur de Pockels	183
4.5.1 Principe de fonctionnement de la cellule de Pockels	184
4.5.2 Développement du système optique	186
4.5.3 Procédures de réglages optiques de la cellule de Pockels	189
4.5.3.1 Alignements de l'optique	190
4.5.3.2 Réglage de la tension de fonctionnement de la cellule de Pockels	191
4.5.4 Mesures Raman avec la voie Pockels	192
4.5.4.1 Filtrage temporel et spatial de l'émission thermique	192
4.5.4.2 Soustraction de l'émission thermique	193

4.5.5	Comparaison des spectres Raman de h-BN obtenus avec les voies Pockels et ICCD	194
Conclusion.....		199
CHAPITRE 5.....		201
EXEMPLE D'ETUDE DE REACTIVITE A HAUTE TEMPERATURE :		
DECOMPOSITION DU ZIRCON DANS UNE MATRICE CERAMIQUE		201
Introduction		204
5.1	Contexte de l'utilisation des réfractaires pour incération de déchets	205
5.2	Transformation du zircon	206
5.2.1	Structure et modes de vibration du zircon.....	206
5.2.2	Etude <i>in situ</i> de la transformation du zircon	209
5.2.3	Etude <i>in situ</i> de la transformation du zircon dans une matrice avec et sans additifs.	212
5.3	Etude <i>ex situ</i> de la répartition spatiale des phases formées à la surface de la matrice.	215
5.3.1	Microstructure de la matrice.....	215
5.3.2	Traitement des données obtenues avec le système d'imagerie Raman.	216
5.3.3	Répartition du zircon et de la zircone dans la matrice sans additifs.....	218
5.3.4	Répartition spatiale du zircon et de la zircone dans la matrice avec additif.....	229
Conclusion.....		233
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES		234
ANNEXE A : MEB ET DRX.....		238
A.1	Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	238
A.2	Diffraction des rayons X sur poudre (DRX).....	238
ANNEXE B : COMMUNICATIONS SCIENTIFIQUES.....		239
B.1	Publication	239
B.2	Présentations Orales.....	239
B.3	Poster	240
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		249

Liste des abréviations

CEMHTI : Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation.

CNRS : Centre National de la Recherche Scientifique

CEA : Commissariat à l'Energie Atomique et aux énergies alternatives

ESA : Agence Spatiale Européenne

Roscosmos : Entreprise d'État pour les Activités Spatiales (Agence Russe)

LCTS : Laboratoire des Composites ThermoStructuraux

LSI : Laboratoire des Solides Irradiés

GANIL : Grand Accélérateur National d'Ions Lourds

IR : Infra-Rouge

UV : Ultra-Violet

RX : Rayons X

CCD : *Coupled Charge Device*

ICCD : *Intensified Coupled Charge Device*

MCP : *Micro Channel Plate*

IPDA : *Intensified Photodiode Array Detector.*

PECVD: *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

SERD : *Shift Excitation Raman Différence Spectroscopy*

TTL : *Transistor Transistor Logic*

Nd :YLF : *Neodymium-doped yttrium lithium fluoride*

YAG :Nd³⁺ : *Neodymium-doped Yttrium Aluminium Garnet*

CP: Composantes Principales

DCLS : *Direct Classical Least Square component analysis*

ACP: Analyse en Composantes Principales

HDAC : *Hydrothermal Diamond Anvil Cell*

OPO : Oscillateur Paramétrique Optique

Symboles

T : Température	entre l'état initial à l'état final au cours du temps
t : Temps	
τ_1 : Délai	[α] : Tenseur de polarisabilité de rang 2
τ_2 : Temps d'ouverture du détecteur ICCD	[β] : Tenseur d'hyper polarisabilité de rang 3
τ_m, τ_c : Temps caractéristique associé et à la formation de la phase monoclinique et cubique de Gd_2O_3	[γ] : Second tenseur d'hyper polarisabilité de rang 4.
λ : Longueur d'onde	Q_k : Coordonnée normale de vibration
ν : Fréquence de vibration du matériau	Q_m : Amplitude de vibration de la coordonnée normale
ν_0 : Fréquence de la source laser	$n(\nu)$: Densité de phonons présents sur un niveau d'énergie de vibration.
$\nu_0 - \nu$: Fréquence de la diffusion Raman Stokes	k_B : Constante de Boltzmann,
$\nu_0 + \nu$: Fréquence de la diffusion Raman anti- Stokes	$L_0(\tilde{\nu}, T)$: Luminance d'un corps noir
$\tilde{\nu}$: Nombre d'ondes	$\epsilon(\tilde{\nu}, \theta, T)$: Emissivité spectrale
E : Energie	$L(\tilde{\nu}, \theta, T)$: Luminance du matériau
c : Vitesse de la lumière	T_g : Température de transition vitreuse
h : Constante de Planck	η : Efficacité quantique
\vec{E} : Vecteur du champ électrique	ϕ_P : Flux moyen de photons incidents par unité de temps et de pixel
\vec{E}_0 : Amplitude du champ électrique.	NA : Ouverture numérique
\vec{p} : Moment dipolaire électrique total	G : Gain d'intensification des électrons
$\vec{p}^{(1)}$: Terme linéaire en \vec{E} du moment dipolaire électrique	$N_{\text{détecteur}}$: Source de bruit total d'un détecteur ICCD ou CCD
$\vec{p}^{(2)}$: Terme quadratique en \vec{E} du moment dipolaire électrique	N_{dark} : Bruit généré thermiquement
$\vec{p}^{(3)}$: Terme cubique en \vec{E} du moment dipolaire électrique	N_{signal} : Bruit généré par des photons
$\vec{p}(\nu_0 - \nu_k)$: Moments dipolaires induits associés aux diffusions Raman Stokes	N_{lecture} : Bruit généré par le circuit électronique lors de la conversion de la charge de chaque pixel.
$\vec{p}(\nu_0 + \nu_k)$: Moments dipolaires induits associés aux diffusions Raman anti Stokes	R_L : Résolution latérale
P_{if} : probabilité de transition du processus de diffusion Raman au troisième ordre	ΔZ : Résolution axiale

Introduction générale

Les matériaux sous conditions extrêmes sont le trait commun des activités de recherche du CEMHTI, qu'il s'agisse de très hautes températures ou d'irradiations par faisceaux d'ions. Le domaine des hautes températures présente un intérêt sur le plan académique (réactions chimiques, diagrammes de phases, *etc...*) comme sur le plan applicatif, en lien avec les nombreux domaines industriels potentiellement concernés : verres, céramiques et réfractaires, ciments, nucléaire, aéronautique et spatial, *etc...* Pour mieux connaître et comprendre le comportement de matériaux à haute température, la méthode la plus simple est d'appliquer cette température, puis de revenir à température ambiante, le plus souvent par une trempe brutale pour tenter de figer l'état de haute température. On pourra alors caractériser ensuite les changements intervenus. Mais ceci suppose que le refroidissement n'a pas affecté l'état du matériau. Si des transitions de phase se produisent lors du refroidissement, la caractérisation « *ex situ* » ne renseignera pas directement sur l'état à haute température.

C'est pourquoi il est fondamental de développer des méthodes pour pouvoir caractériser le comportement directement à haute température, dans les conditions d'usage des matériaux. Ces mesures « *in situ* » apportent une connaissance directe sur les objets sondés, et complètent la connaissance acquise par les mesures *ex situ*. Mais il n'est pas toujours simple de concevoir et développer de tels outils. Le CEMHTI s'est spécialisé dans ces méthodologies de mesures en conditions extrêmes, avec notamment des systèmes opérationnels en résonance magnétique nucléaire, en infrarouge, en diffraction et diffusion de rayons X et de neutrons, opérationnels jusqu'à plus de 2000°C.

Dans cette thèse, nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la spectrométrie de diffusion Raman [1]. Cette méthode se prête *a priori* particulièrement bien au principe de mesures *in situ*, puisqu'il suffit d'un accès optique à l'échantillon pour y envoyer le rayon laser incident et recueillir la lumière diffusée. Ceci a été mis à profit dans de très nombreux environnements, et notamment au CEMHTI, sous irradiation en particulier. Mais les hautes températures présentent une difficulté particulière, liée à l'intensité lumineuse de l'émission thermique dégagée par l'échantillon chauffé, qui masque le signal Raman au-dessus de 800-1200°C. Au début des années 2000, un premier montage avait été développé au laboratoire, basé sur un système de résolution temporelle (laser et détection pulsés).

L'objet de cette thèse est de développer et optimiser ce système, de manière à en sonder les potentialités et les limites. Si ce système avait été à l'origine développé pour les hautes températures, il était vite apparu que la spectroscopie Raman résolue en temps pouvait offrir bien d'autres possibilités. C'est ainsi que nous considérerons ses performances pour séparer Raman et luminescence, et même pour l'étude de phénomènes de luminescence en fonction du temps. Une autre application, très originale, sera de sonder les différences temporelles entre signaux Raman résonnants et non résonnants. Même si la haute température est la motivation principale de cette thèse, elle n'en sera pas l'unique sujet. De fait, le fil conducteur de la thèse est bien plus défini par la mise en œuvre, l'utilisation et les applications de la spectroscopie Raman résolue en temps, à l'échelle nanoseconde.

La thèse est subdivisée en 5 chapitres. Le premier présente les principes fondamentaux de la spectroscopie Raman ainsi que l'état de l'art sur les mesures Raman à haute température. Le second chapitre présente les aspects expérimentaux. Il décrit les différentes étapes de préparations des échantillons ainsi que la configuration détaillée du spectromètre Raman utilisé. Le chapitre 3 est consacré aux applications de la résolution temporelle en Raman à température ambiante. Il est constitué de deux parties. La première traite de la luminescence à travers deux exemples (zircon monoclinique et thorine irradiée). La seconde partie est consacrée à la comparaison de la dépendance temporelle des diffusions Raman résonnante et non résonnante. Le chapitre 4 traite des hautes températures. Il est subdivisé en trois parties, la première se focalise sur la détermination des paramètres optimisés qui seront utilisés pour filtrer la contribution de l'émission thermique. La seconde partie quant à elle est consacrée aux résultats acquis avec une détection de type ICCD, sur plusieurs oxydes réfractaires (oxydes de gadolinium, d'yttrium et de cérium), et des performances de la voie ICCD. Elle s'effectue à travers l'étude des transformations de phases. La troisième partie compare les performances de deux systèmes de filtrage temporel utilisés (ICCD et commutateur de Pockels) à travers une étude de la dépendance en température du mode E_{2g} du nitrure de bore hexagonal jusqu'à 2700 °C. Le chapitre 5 est une application de ce dispositif pour l'étude *in situ* de la transformation du zircon dans une matrice réfractaire, complétée par une analyse en imagerie Raman *ex situ* renseignant sur les mécanismes de transformation. Les conclusions de ce travail et les perspectives d'études qui s'en dégagent terminent le manuscrit.

Chapitre 1

Généralités, principes fondamentaux sur la spectroscopie Raman

Introduction	21
1.1 Principe de la diffusion Raman	22
1.1.1 Description classique	26
1.1.2 Règles de sélection	29
1.1.3 Description quantique	31
1.1.4 Diffusion Raman résonnante	34
1.1.5 Section efficace de diffusion	37
1.2 Apport de la spectroscopie Raman à l'étude des matériaux à haute température:	37
1.2.1 Réduction de l'émissivité par le contrôle de la pureté du matériau	43
1.2.2 Utilisation d'excitatrice Raman dans la gamme de l'ultraviolet.....	44
1.2.3 Filtrage spatial de l'émission thermique.....	46
1.2.4 Utilisation de la diffusion Raman anti-Stokes	47
1.2.5 Filtrage temporel de l'émission thermique	48
1.2.6 Correction de Bose-Einstein des spectres Raman.....	51
Conclusion.....	53

Introduction

La spectroscopie Raman est une méthode simple d'utilisation, non destructive et bien connue pour sonder les propriétés physiques et chimiques des matériaux. Elle fournit des informations importantes sur la structure moléculaire ou cristalline d'un échantillon, ceci sans ou très peu de préparation préalable. C'est un outil puissant utilisé pour l'identification de phases organiques ou minérales. Elle est adaptée à l'étude de cinétiques de transformations de phases de matériaux soumis à différentes conditions d'usage comme l'irradiation, la pression et la température. Les récents développements technologiques réalisés dans la conception de sources lasers, de spectromètres et de détecteurs, ont permis l'émergence de nouveaux systèmes plus robustes, plus performants et parfois miniaturisés. De fait, diverses applications se sont développées, par exemple dans l'exploration de la planète Mars avec la conception d'un spectromètre laser Raman embarqué à bord de la mission ESA/Roscosmos ExoMars 2020 qui fournira une identification précise des phases minérales et la possibilité de détecter des composés organiques sur la planète rouge [2]. Une véritable course technologique vers la haute température va susciter le développement de nouvelles applications pour les matériaux dans l'industrie verrière, dans des conditions géologiques (température et pression) et dans le domaine des matériaux réfractaires où la majorité de matériaux utilisés lors des processus de transformation de matière subissent des températures allant de 600°C à plus de 2000°C afin de remplir leurs rôles de protections, de contenants ou d'isolants suivant les applications [3]. Pour chacune de ces applications, il est important d'avoir des informations sur les cinétiques d'évolution des propriétés de ces matériaux dans leurs environnements d'usage. Améliorer les performances des spectromètres Raman capables d'effectuer des analyses *in situ* de transformations de phase de matériaux dans de tels environnements d'usage est une priorité. Pour cela, il est nécessaire de comprendre quels sont les principes fondamentaux sur la spectroscopie Raman, ses atouts et ses limites. Dans ce chapitre, notre attention sera portée sur deux points. Le premier sera axé sur les notions nécessaires à la compréhension des principes fondamentaux de la spectroscopie de diffusion Raman. Une brève description du traitement classique et quantique de la diffusion Raman ainsi que son caractère résonant seront présentés. Le second point sera axé sur l'intérêt et les *challenges* lorsqu'il s'agira d'effectuer des mesures Raman *in situ* en température. Les différentes solutions proposées dans la littérature pour effectuer de telles mesures seront présentées de même que celle adoptée dans ce travail.

1.1 Principe de la diffusion Raman

Les méthodes spectroscopiques sont basées sur l'interaction d'une onde électromagnétique avec la matière. L'onde électromagnétique peut être exprimée en fonction de la longueur d'onde λ , de la fréquence ν , du nombre d'ondes $\tilde{\nu}$ ou de l'énergie E , comme l'illustre la figure 1.

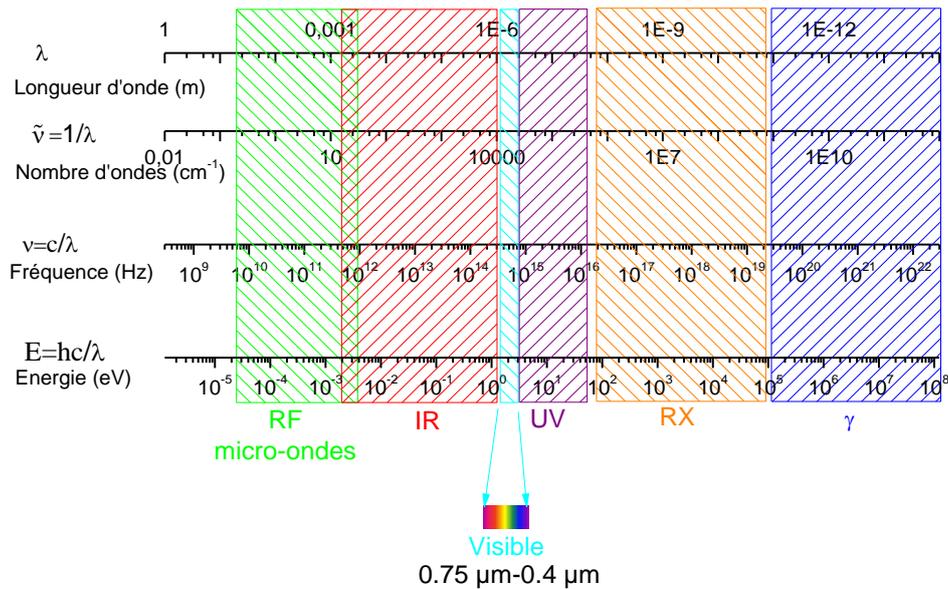


Figure 1 : Différentes régions du spectre électromagnétique (micro-onde, IR, visible, UV, RX, γ) avec c la vitesse de la lumière 3×10^8 m/s et h la constante de Planck 6.63×10^{-34} J.s

Différentes interactions peuvent intervenir selon le domaine spectral exploité. Elles permettent de remonter aux propriétés des matériaux. Chaque domaine spectral est associé à différentes méthodes spectroscopiques selon l'interaction mise en jeu [4].

Par exemple, dans la région des radiofréquences (10^{-4} -1) cm^{-1} , les spectroscopies par résonance magnétique nucléaire (RMN) et par résonance paramagnétique électronique (RPE) permettent d'étudier les transitions d'état de spin des noyaux ou des électrons lorsque le matériau est soumis à un champ magnétique. La région des micro-ondes (1-20 cm^{-1}) est favorable à l'utilisation de la spectroscopie rotationnelle pour l'étude des transitions rotationnelles dans des molécules. La spectroscopie infrarouge est utilisée dans la région (20- 10^4) cm^{-1} pour l'étude des transitions entre les niveaux vibrationnels du matériau. L'utilisation de la spectroscopie UV-Visible dans le domaine (10^4 - 10^6) cm^{-1} permet d'étudier les transitions entre les niveaux d'énergie des électrons de valence. Dans la région des rayons X

(10^6 - 10^8) cm^{-1} , la spectroscopie d'absorption de rayons X permet de sonder les transitions entre les niveaux d'énergie des électrons de cœur. Finalement, la région gamma (10^8 - 10^{10}) cm^{-1} est utilisée pour étudier le réarrangement des particules élémentaires dans le noyau. Tout au long de ce travail, nous nous focaliserons sur le domaine spectral UV-visible. En effet, il permet d'étudier aussi les propriétés vibrationnelles de la matière via la spectroscopie de diffusion Raman.

La diffusion Raman a été initialement prédite en 1923 par Smekal *et al.* [5] et ce n'est qu'en 1928 que Raman et Krishnan [1] vont confirmer cette prédiction. Ils effectuent la première mesure expérimentale de l'effet Raman. Cette découverte a valu le prix Nobel à Raman en 1930. Ce résultat sera également observé quelques mois plus tard en France par Cabannes [6] et Rocard [7] sur des matériaux solides. Une équipe de chercheurs russes dirigée par Mandelstam et Landsberg [8, 9] a également observé l'effet Raman sur du quartz. L'avènement des sources lasers dans les années 1960 va fortement contribuer à l'essor de la spectroscopie Raman. De plus, les progrès technologiques réalisés dans la conception de spectromètres et la fabrication des détecteurs CCD dans les années 1990 ont fortement amélioré la sensibilité de la détection et les performances de la méthode. Aujourd'hui, plusieurs études scientifiques sont menées afin d'utiliser la spectroscopie Raman pour de nouvelles applications dans divers environnements.

La diffusion Raman ou diffusion inélastique est un processus au cours duquel il n'y a pas de conservation d'énergie entre la lumière incidente et celle diffusée. Ceci n'est pas le cas de la diffusion élastique de la lumière, encore appelée diffusion Rayleigh [10]. Cette diffusion inélastique est produite par les vibrations moléculaires ou cristallines de la matière. L'utilisation de la lumière principalement dans la gamme du visible fait de la spectroscopie Raman une méthode optique capable d'étudier les propriétés (vibrationnelles, structurales, mécaniques et électroniques) de la matière. Cette méthode est complémentaire à la spectroscopie infrarouge. Les spectres Raman obtenus sont considérés comme « l'empreinte digitale » d'un matériau. En effet, la position des raies permet d'identifier les espèces chimiques présentes. L'intensité des raies nous donne des informations sur la concentration des espèces chimiques. La largeur à mi-hauteur apporte des informations sur les propriétés d'ordre et de désordre ainsi que la taille des cristallites dans les solides. Enfin, le décalage des raies permet d'accéder aux informations sur l'état de contrainte et sur la température locale de l'échantillon.

Le principe de la diffusion Raman consiste à envoyer une source monochromatique de fréquence ν_0 , située dans la gamme UV-visible, sur un échantillon qui peut être à l'état solide, liquide ou gazeux. Le rayonnement diffusé (élastiquement et inélastiquement) est analysé à l'aide d'un spectromètre. Le principe de cette diffusion est illustré schématiquement à la figure 2.

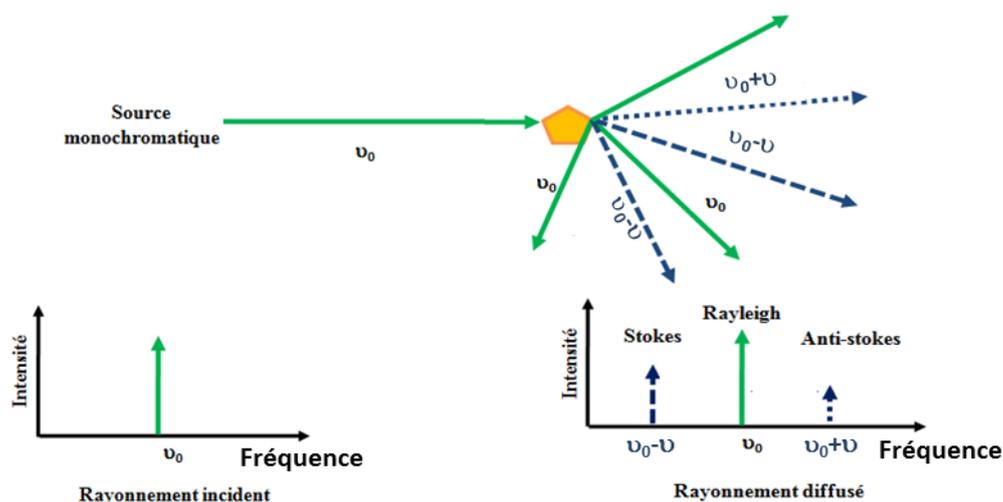


Figure 2 : Représentation schématique du principe des diffusions Raman et Rayleigh.

La diffusion Raman est caractérisée par une très faible intensité : environ 1 photon sur 10^6 photons diffuse inélastiquement. Les fréquences notées $\nu_0 - \nu$ et $\nu_0 + \nu$ sont respectivement associées à la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes. La diffusion Rayleigh est plus intense que la diffusion Raman. Elle se produit lorsque la fréquence de la lumière diffusée est identique à celle de la lumière incidente. En fait, l'analyse Raman consiste à déterminer le décalage entre la fréquence du rayonnement incident ν_0 et celle diffusée aux fréquences $\nu_0 \pm \nu$. Ce décalage est directement lié aux fréquences de vibration du matériau. Il s'exprime généralement en nombre d'ondes noté $\tilde{\nu}$ (cm^{-1}).

La figure 3 montre un exemple du premier spectre Raman d'une molécule de tétrachlorure de carbone, CCl_4 obtenu par Sir Raman *et al.*[11]. Au cours de cette analyse, une lampe de mercure a été utilisée comme excitatrice avec une plaque photographique pour assurer la détection. Les résultats obtenus mettent en évidence la présence d'une partie de la lumière diffusée par CCl_4 liquide à une longueur d'onde différente de celle de la lumière incidente. Le spectre de CCl_4 liquide a été reproduit par Long [12] en utilisant un laser Argon de longueur d'onde $\lambda = 487.99$ nm, assez proche de celle de la raie du mercure située à 435.38 nm.

L'accord obtenu entre ces deux analyses est remarquable comme l'illustre les pointillés de la figure 3c.

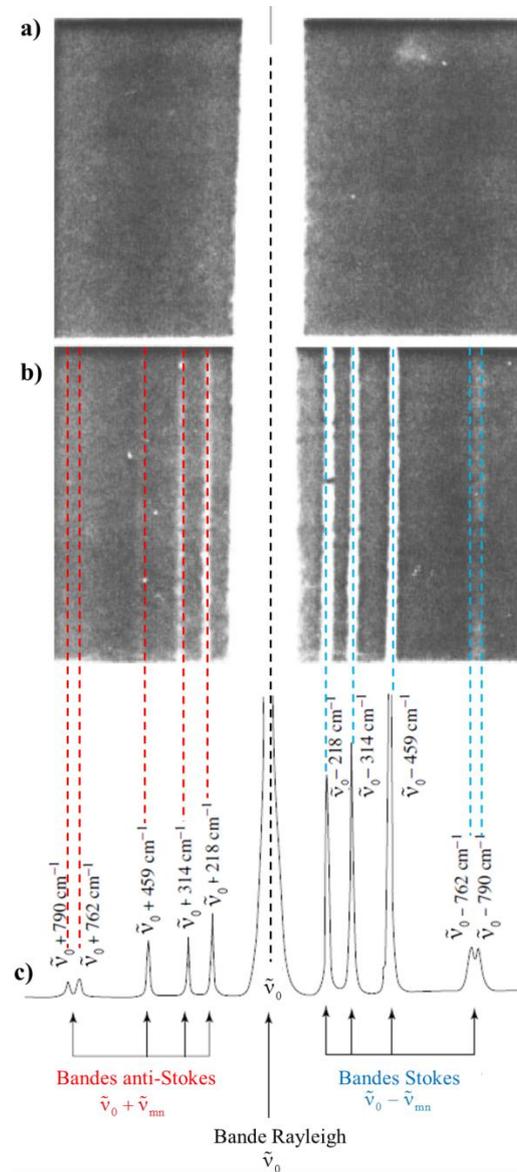


Figure 3 : a) Image de la raie du mercure de longueur d'onde $\lambda = 435.38 \text{ nm}$. b) Image obtenue sur une plaque photographique associée à la diffusion Rayleigh et Raman de la molécule CCl_4 (liquide) [11]. c) Spectre Raman enregistré sur CCl_4 avec un laser Argon de longueur d'onde $\lambda = 487.99 \text{ nm}$ rapporté par Long [12].

La diffusion Raman peut être décrite suivant une approche classique ou quantique.

1.1.1 Description classique

L'approche classique de la diffusion Raman est utilisée afin de décrire la dépendance en fréquence du moment dipolaire électrique induit. D'après la théorie classique, la diffusion Raman peut être expliquée comme suit [12] : lorsque la matière est soumise à l'action d'un champ électromagnétique de fréquence ν_0 , le vecteur du champ électrique, \vec{E} associé à l'onde électromagnétique incidente de fréquence ν_0 fluctue avec le temps t suivant l'équation (1).

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (1)$$

\vec{E}_0 est l'amplitude maximum du champ électrique et t représente le temps. Sous l'action de ce rayonnement incident, le nuage électronique de la molécule (ou du cristal) subit une déformation. La variation de la distribution des électrons induit par conséquent, un moment dipolaire électrique total noté \vec{p} [12].

$$\vec{p} = \vec{p}^{(1)} + \vec{p}^{(2)} + \vec{p}^{(3)} + \dots \quad (2)$$

$\vec{p}^{(1)}$ correspond au terme linéaire en \vec{E} décrivant la diffusion Raman et Rayleigh; $\vec{p}^{(2)}$ et $\vec{p}^{(3)}$ sont les termes non linéaires en \vec{E} . $\vec{p}^{(2)}$ représente le terme quadratique en \vec{E} , ce terme est associé à l'effet hyper Raman. $\vec{p}^{(3)}$ est le terme cubique en \vec{E} . Ces moments dipolaires sont donnés par les expressions suivantes :

$$\vec{p}^{(1)} = [\alpha] \cdot \vec{E}; \quad \vec{p}^{(2)} = \frac{1}{2} [\beta] \cdot \vec{E} \cdot \vec{E}; \quad \vec{p}^{(3)} = \frac{1}{6} [\gamma] \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \cdot \vec{E} \quad (3)$$

$[\alpha]$ est le tenseur de rang 2 de polarisabilité, il correspond à la capacité qu'a le nuage électronique à se déformer autour de la molécule ; $[\beta]$ et $[\gamma]$ correspondent respectivement au tenseur d'hyper polarisabilité de rang 3 et au second tenseur d'hyper polarisabilité de rang 4. Lors du traitement classique de l'effet Raman, seuls les termes linéaires avec le champ électrique \vec{E} sont considérés. Les termes d'ordres supérieurs seront négligés. L'expression du moment dipolaire électrique induit \vec{p} devient :

$$\vec{p} = [\alpha] \cdot \vec{E} \quad (4)$$

En remplaçant l'expression du champ électrique \vec{E} défini par la relation (1), dans l'expression du terme linéaire du moment dipolaire électrique induit, \vec{p} s'écrit :

$$\vec{p} = [\alpha] \vec{E}_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (5)$$

Si une molécule vibre avec une fréquence ν_k , alors l'expression de la coordonnée normale de vibration notée Q_k s'écrit :

$$Q_k = Q_m \cos(2\pi\nu_k t) \quad (6)$$

Q_m correspond à l'amplitude de vibration de la coordonnée normale. Chaque composante du tenseur de polarisabilité $[\alpha]$ s'écrit comme une fonction des différentes coordonnées normales de vibration via le développement de Taylor au premier ordre du tenseur de polarisabilité au voisinage de la position d'équilibre :

$$\alpha_{ij} = (\alpha_{ij})_0 + \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 Q_k + \dots \quad (7)$$

$(\alpha_{ij})_0$ est la valeur du tenseur de polarisabilité à la position d'équilibre. Q_k décrit les coordonnées normales de vibrations associées à la fréquence de vibration ν_k . L'approximation d'harmonicité électrique stipule que la variation de la polarisabilité lors des vibrations, est proportionnelle à la première puissance des coordonnées normales de vibration Q_k . L'expression des composantes de polarisabilité est fonction de la $k^{\text{ième}}$ coordonnée normale de vibration s'écrit :

$$(\alpha_{ij})_k \approx (\alpha_{ij})_0 + (\alpha'_{ij})_0 Q_k \quad \text{avec} \quad (\alpha'_{ij})_0 = \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \quad (8)$$

$(\alpha'_{ij})_0$ correspond aux composantes de la dérivée du tenseur polarisabilité par rapport à la coordonnée normale Q_k . L'expression (8) est valable pour toutes les composantes du tenseur de la polarisabilité $[\alpha]$, d'où cette relation :

$$[\alpha]_k = [\alpha_0] + [\alpha']_k Q_k \quad (9)$$

L'expression de la coordonnée normale de vibration Q_k , (relation (6)), est introduite dans l'expression de la polarisabilité définie dans la relation (9), nous obtenons cette nouvelle expression :

$$[\alpha]_k = [\alpha_0] + [\alpha']_k Q_m \cos(2\pi \nu_k t) \quad (10)$$

La relation (5) du moment dipolaire électrique induit est introduite dans l'expression du tenseur de la polarisabilité défini en (10) ainsi que celle du champ électrique \vec{E} donnée en (1). Nous obtenons la relation suivante du moment dipolaire électrique induit \vec{p} .

$$\vec{p} = [\alpha_0] \vec{E}_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + [\alpha']_k \vec{E}_0 Q_m \cos(2\pi \nu_0 t) \cos(2\pi \nu_k t) \quad (11)$$

La dépendance en fréquence du moment dipolaire induit s'écrit alors sous la forme :

$$\vec{p} = [\alpha_0] \vec{E}_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \frac{1}{2} [\alpha']_k \vec{E}_0 Q_m [\cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k)t + \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k)t] \quad (12)$$

Si nous posons :

$$\begin{aligned} \vec{p}(\nu_0) &= [\alpha_0] \vec{E}_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \\ \vec{p}(\nu_0 + \nu_k) &= \frac{1}{2} [\alpha']_k Q_m \vec{E}_0 \cos 2\pi(\nu_0 + \nu_k)t \\ \vec{p}(\nu_0 - \nu_k) &= \frac{1}{2} [\alpha']_k Q_m \vec{E}_0 \cos 2\pi(\nu_0 - \nu_k)t \end{aligned}$$

La dépendance en fréquence du moment dipolaire électrique induit \vec{p} s'écrit comme la somme de trois termes, donnée par l'expression suivante :

$$\vec{p} = \vec{p}(\nu_0) + \vec{p}(\nu_0 + \nu_k) + \vec{p}(\nu_0 - \nu_k) \quad (13)$$

Le terme $\vec{p}(\nu_0)$ est associé aux dipôles oscillants à la fréquence ν_0 de la lumière incidente. Il correspond à la diffusion Rayleigh. Les deux autres termes $\vec{p}(\nu_0 - \nu_k)$ et $\vec{p}(\nu_0 + \nu_k)$ correspondent respectivement aux moments dipolaires induits associés aux diffusions Raman Stokes et anti Stokes. La diffusion Stokes est produite lorsque la lumière diffusée possède une longueur d'onde plus grande que celle de la lumière incidente et donc moins d'énergie. Lorsque la longueur d'onde de la lumière diffusée est plus courte c'est-à-dire possède une énergie élevée, on parle de diffusion anti-Stokes.

D'après le traitement classique, la diffusion Raman provient des oscillations de dipôle électrique vibrant à la fréquence ν_0 modulées par les fréquences de vibrations ν_k des molécules. La figure 4 résume schématiquement les mécanismes de diffusions Rayleigh et Raman: Le dipôle électrique induit total n'aura qu'une seule composante en fréquence $\vec{p}(\nu_0)$

en l'absence de vibration dans la molécule ($\nu_k = 0$), comme illustré sur la figure 4a. En revanche, si la molécule vibre à une fréquence $\nu_k \neq 0$, comme sur la figure 4b, alors le moment dipolaire total induit \bar{p} de la molécule est la somme des trois termes associés respectivement aux diffusion Rayleigh, $\bar{p}(\nu_0)$, Raman Stokes $\bar{p}(\nu_0 - \nu_k)$ et anti Stokes $\bar{p}(\nu_0 + \nu_k)$.

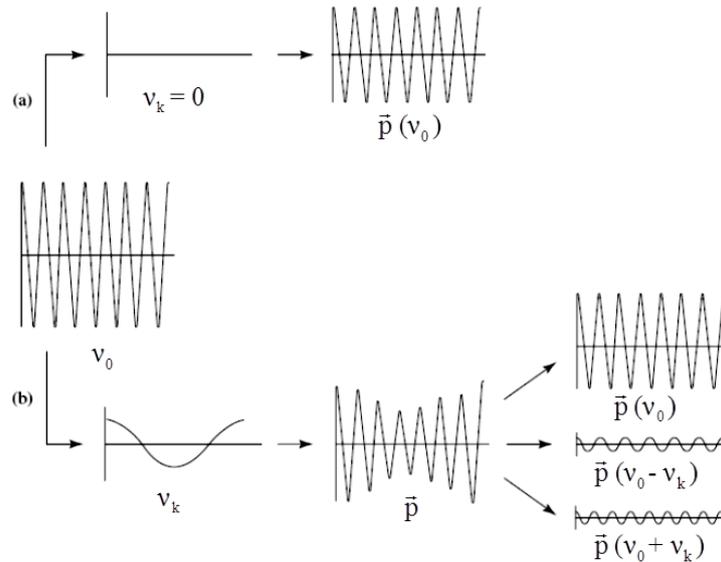


Figure 4 : Dépendance en fréquence du moment dipolaire électrique induit \bar{p} : a) dans le cas de la diffusion Rayleigh ($\nu_k=0$) ; b) dans le cas de la diffusion Raman Stokes et anti Stokes ($\nu_k \neq 0$) [12].

1.1.2 Règles de sélection

La diffusion Raman n'est possible que si les règles de sélection fixant les conditions de l'activité d'une vibration moléculaire sont vérifiées. En effet, une molécule a une activité en Raman s'il y a une variation de la polarisabilité au cours de la vibration. Autrement dit, la condition pour avoir une diffusion Raman associée à une fréquence de vibration ν_k , d'une coordonnée normale Q_k est qu'il faudrait qu'au moins une composante de la dérivée du tenseur de polarisabilité par rapport à cette coordonnée normale soit non nulle à la position d'équilibre [12].

$$(\alpha'_{ij})_k = \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \neq 0 \quad (14)$$

Cette relation fournit une règle de sélection utile pour identifier l'activité Raman. Par exemple, si on considère une petite molécule, ayant une symétrie linéaire, de type A-B-A, nous avons 4 modes de vibrations :

Un mode d'élongation symétrique, un mode d'élongation anti symétrique et deux modes de flexion ayant la même fréquence de vibration. Ces modes sont représentés sur la figure 5. Parmi ces 4 modes de vibration, seul le mode d'élongation symétrique est actif en Raman. En effet, la variation des composantes de la dérivée du tenseur polarisabilité par rapport à la coordonnée normale Q_k autour de la position d'équilibre est non nulle, $(\alpha'_{ij})_k \neq 0$.

Les modes d'élongation antisymétrique et de flexion ne sont pas actifs en Raman car $(\alpha'_{ij})_k = 0$, cependant ils sont actifs en infrarouge. La comparaison des activités vibrationnelles dans la molécule (A-B-A) considérée ci-dessus montre que, pour les molécules ayant un centre de symétrie, les vibrations qui sont actives en Raman ne sont pas actives en infrarouge, et vice versa. Cela nous montre la complémentarité entre ces deux méthodes. Le résumé de l'activité Raman des modes de vibrations de la molécule A-B-A est représenté sur la figure 5.

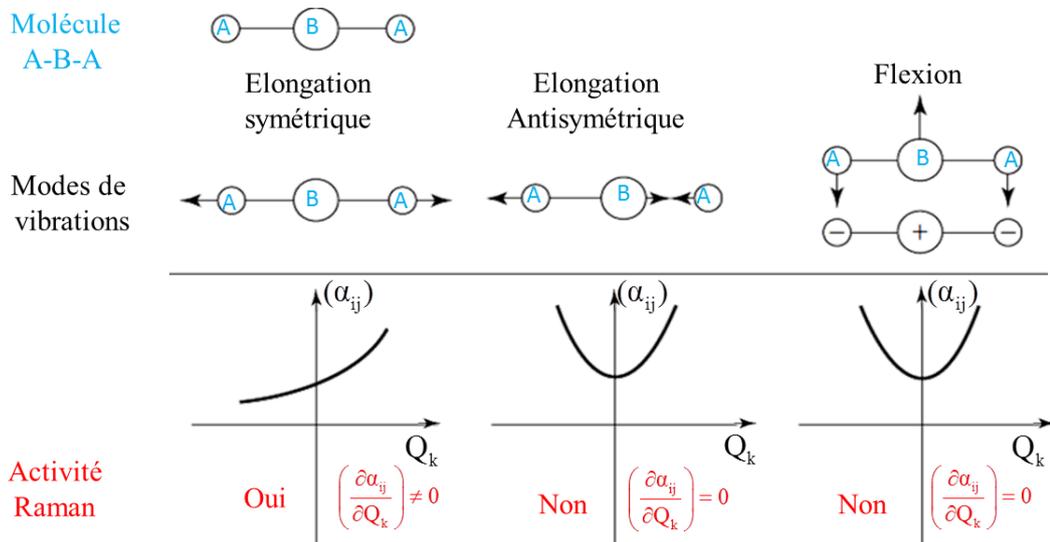


Figure 5 : Activité Raman des modes de vibration de la molécule A-B-A, linéaire et symétrique au voisinage de la position d'équilibre [12].

La règle de sélection $(\alpha'_{ij})_k \neq 0$ n'est valable que dans le cas de l'approximation d'harmonicité électrique. En dehors de cette approximation, il est possible d'activer de nouveaux modes de vibrations qui possèdent des fréquences du type $\nu_0 \pm n \nu_k$: avec $n \in \mathbb{N}$, $\nu_0 \pm (\nu_k \pm \nu_l)$ même si les vibrations fondamentales ne sont pas actives. ν_l est la fréquence de vibration associée à la coordonnées normale de vibration noté Q_l . Ces nouvelles fréquences sont liées aux termes anharmoniques, car elles sont liées à l'existence des composantes de la

dérivée seconde du tenseur polarisabilité telle que $\left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial^2 Q_k}\right)_0, \left(\frac{\partial^2 \alpha_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l}\right)_0$.

L'approche classique de la diffusion Raman permet une description qualitative des spectres Raman. Elle rend bien compte des caractéristiques de la dépendance des fréquences moléculaires de vibrations, de l'effet de la polarisation et de l'identification des règles de sélection. Cependant, ce traitement ne permet pas d'expliquer la différence d'intensités observée entre les diffusions Raman Stokes et anti-Stokes. De plus, il n'est pas possible d'obtenir des informations sur les modes Raman dus aux rotations moléculaires, ou encore dans des transitions vibrationnelles vers un niveau électronique. Compte tenu de toutes ces restrictions, l'approche quantique de la diffusion Raman a été développée afin de traiter tous les aspects non expliqués par la théorie classique, dans le but d'obtenir une description quantitative des propriétés de vibrations des molécules des états fondamentaux et excités.

1.1.3 Description quantique

Dans cette rubrique, l'attention sera portée sur la description physique du traitement quantique de la diffusion Raman dans les solides. Cette étude facilite la description quantitative des propriétés du rayonnement diffusé par des solides et celle des paramètres qui influencent l'intensité Raman.

Le traitement quantique de la diffusion Raman est examiné dans plusieurs ouvrages. C'est le cas par exemple de Long [12], Cardona *et al.*[13] et Loudon *et al.*[14] qui traitent de la diffusion Raman dans les solides [14, 15]. Au cours de la diffusion Raman, l'attention sera portée sur les interactions entre les photons provenant d'une source laser et la matière. L'approche quantique de l'effet Raman est décrite par un processus de perturbation de troisième ordre constituée en trois étapes, chacune de ces étapes seront décrites par la suite.

- Absorption d'un photon incident et création d'une paire électron-trou,
- Diffusion d'une paire d'électron-trou et création d'un phonon,
- Recombinaison de la paire électron-trou et émission d'un photon.

Au cours de ces étapes, diverses interactions sont considérées : tout d'abord, celles entre les photons notés (r) et les électrons (e) représentées par l'hamiltonien H_{e-r} . De même, les interactions entre les électrons et les phonons notés (p) sont décrites à travers le terme de l'hamiltonien noté H_{e-p} . Les interactions entre les électrons et les défauts sont également considérées si le matériau a des défauts. En fait, la diffusion Raman est interprétée comme une succession de trois transitions intermédiaires allant de l'état initial $|i\rangle$ à un état final $|f\rangle$ [16].

La première étape est la transition de $|i\rangle \xrightarrow{(1) H_{e-r}} |a\rangle$, elle consiste à l'absorption d'un photon incident de fréquence ν_0 et de vecteur d'onde \vec{k}_0 par le solide, suivie de la création d'une paire électron-trou. La deuxième étape correspond à la transition de l'état intermédiaire $|a\rangle \xrightarrow{(2) H_{e-p}} |b\rangle$. La molécule passe ainsi d'un état excité vers un nouvel état excité intermédiaire. Ce processus implique une création d'un phonon de fréquence ν_q , et de vecteur d'onde \vec{q} . La troisième étape correspond à la transition de l'état intermédiaire $|b\rangle$ à l'état final $|f\rangle$ noté $|b\rangle \xrightarrow{(3) H_{e-r}} |f\rangle$. Il se produit une recombinaison de la paire électron-trou, suivie de l'émission d'un photon avec une fréquence ν_d et de vecteur d'onde noté \vec{k}_d . Les photons émis possèdent alors une énergie $h\nu_d$.

La probabilité de transition du processus de diffusion Raman au troisième ordre entre l'état initial du système $|i\rangle$ et l'état final $|f\rangle$ au cours du temps est donnée par la relation suivante :

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{e-r} | b \rangle \langle b | H_{e-p} | a \rangle \langle a | H_{e-r} | i \rangle}{(E_f - E_b - i\Gamma)(E_i - E_a - i\Gamma)} \right|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (15)$$

$\sum_{a,b}$ correspond à la somme de tous les états quantiques possibles du système. Le terme du numérateur $\langle f | H_{e-r} | b \rangle \langle b | H_{e-p} | a \rangle \langle a | H_{e-r} | i \rangle$ est associé aux différentes interactions entre les états $|i\rangle \xrightarrow{(1) H_{e-r}} |a\rangle \xrightarrow{(2) H_{e-p}} |b\rangle \xrightarrow{(3) H_{e-r}} |f\rangle$, E_i et E_f représentent les énergies associées aux états

$|i\rangle$ et $|f\rangle$. E_a et E_b sont les énergies associées aux états intermédiaires $|a\rangle, |b\rangle$. Le terme $\delta(E_i - E_f)$ permet d'assurer la conservation de l'énergie. Il est défini par l'expression

suivante : $\delta(E_i - E_f) = \begin{cases} 1 & \text{si } E_i = E_f \\ 0 & \text{si } E_i \neq E_f \end{cases}$ et Γ est associé à la largeur totale d'un niveau.

A la résonance lors que ($E_i = E_a$ ou $E_f = E_b$), la probabilité de transition du terme P_{if} va tendre vers 1.

La figure 6 donne une description schématique de l'approche quantique de la diffusion Raman, sous forme de diagramme de Feynman.

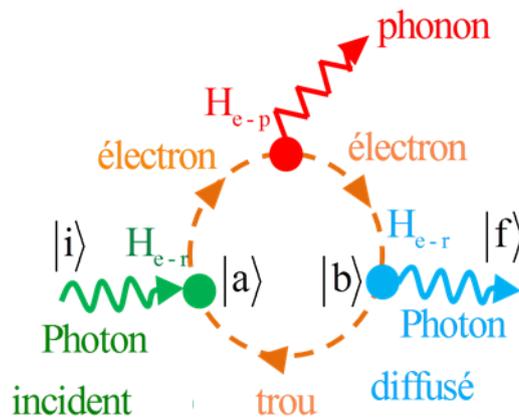


Figure 6 : Représentation schématique du processus de diffusion Raman à un phonon par le modèle quantique selon Loudon [15].

Au cours de la diffusion Raman, il est nécessaire de satisfaire les lois de conservation de la fréquence, du vecteur d'onde et de l'énergie. Elles sont données par les relations suivantes :

$$v_i = v_d \pm v_q ; \quad \vec{k}_i = \vec{k}_d \pm \vec{q} ; \quad E_i = E_d \pm E_q = hv_i \quad (16)$$

v_i, v_d et v_q sont les fréquences associées au photon incident, au photon diffusé et au phonon, ayant pour vecteurs d'ondes respectifs \vec{k}_i, \vec{k}_d et \vec{q} avec les énergies correspondantes E_i, E_d et E_q . Il est à souligner que le processus de diffusion implique $v_d \gg v_q$ et $\vec{k}_i \approx \vec{k}_d$. Par conséquent, la spectroscopie Raman est une technique de centre de zone de Brillouin ($q \sim 0$).

Le traitement quantique de la diffusion Raman permet d'expliquer la différence d'intensité observée des raies de la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes. Il ressort que cette différence d'intensité s'explique à l'aide de la probabilité des transitions entre les niveaux d'énergie pour une température donnée. En effet, l'intensité Raman suit la statistique de Bose-

Einstein et l'expression du facteur de population, noté $n(\nu)$, met en évidence la densité de phonons présents sur un niveau d'énergie de vibration. Elle est décrite par la loi de distribution de Bose-Einstein :

$$n(\nu) = \left(\frac{1}{e^{(h\nu/k_B T)} - 1} \right) \quad (17)$$

k_B est la constante de Boltzmann, $k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ et T est la température en K. Par conséquent, une transition vers un niveau énergétique plus élevé (Stokes) aura une plus grande probabilité de se produire qu'une transition vers les basses énergies (anti-Stokes). L'approche quantique de la diffusion Raman permet également d'expliquer le phénomène de diffusion Raman en condition de résonance.

1.1.4 Diffusion Raman résonnante

La diffusion Raman résonnante est utilisée pour diverses applications lorsqu'il s'agit d'étudier les transitions vibrationnelles entre un niveau fondamental et un niveau électronique excité. L'approche théorique utilisée pour la description de la diffusion Raman résonnante a été proposée par différents auteurs comme Albrecht *et al.* [17, 18], Clark *et al.* [19, 20] et Rousseau *et al.* [21].

La diffusion Raman résonnante se produit lorsque l'énergie de l'excitation laser est choisie de telle sorte qu'elle coïncide avec un niveau électronique excité. Dans ce cas, l'énergie de l'excitatrice laser correspond à une transition entre un niveau vibrationnel fondamental et un niveau électronique excité [4]. Le principe de la diffusion Raman résonnante est représenté à la figure 7.

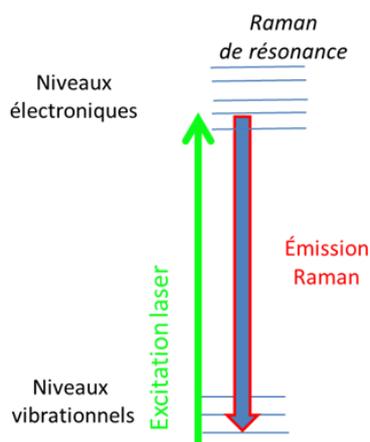


Figure 7 : Principe de la diffusion Raman résonnante : transition entre un niveau vibrationnel et un niveau électronique

En condition de résonance, l'intensité des bandes Raman est sélectivement augmentée par un facteur variant entre 10^3 et 10^6 par rapport à l'intensité de la diffusion Raman non résonnante [22]. Cette augmentation de l'intensité s'explique par le fait que lorsque l'énergie du laser incident correspond à l'énergie nécessaire pour effectuer une transition électronique entre le fondamental et un état excité $|a\rangle$ (résonance à l'excitation) ou $|b\rangle$ (résonance à la diffusion), nous avons ($E_i = E_a$ ou $E_f = E_b$). De fait, le dénominateur de la probabilité de transition du processus de diffusion Raman définie à l'équation (15) est presque nul.

Dans ces conditions, il se produit une exaltation de l'intensité Raman. La figure 8 illustre un exemple de résonance Raman d'une molécule de diiode I_2 dissoute dans du cyclohexane (non résonnante). Pour ce faire, un spectre visible en transmittance de molécules I_2 a été enregistré. Il a pour but de déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale, celle-ci est située à $\lambda=523$ nm (figure 8a). Ensuite l'acquisition des spectres Raman sur une molécule de diiode dissoute dans le cyclohexane avec différentes longueurs d'ondes à 647 nm, 568 nm, 530 nm, 514 nm et 488 nm situées autour de la longueur d'onde d'absorption maximale (figure 8b). La raie Raman la plus intense située à 817 cm^{-1} est attribuée au cyclohexane. Elle est utilisée comme une calibration d'intensité en normalisant les spectres. Les raies Raman de diiode situées à $210, 420, 630$ et 840 cm^{-1} (harmoniques) ont une sélectivité et une sensibilité qui augmentent au voisinage de la fréquence d'absorption électronique.

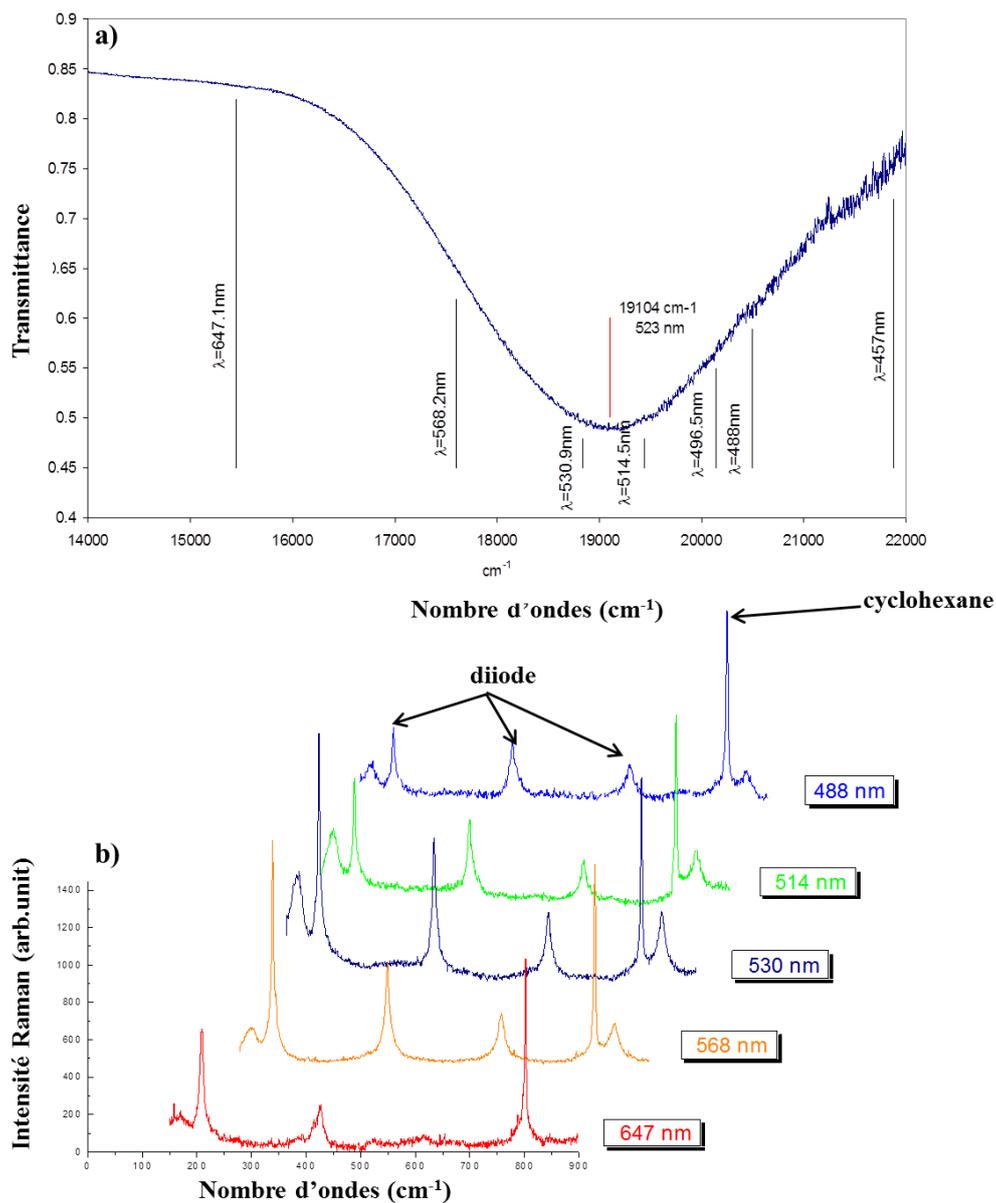


Figure 8 : a) Spectre de transmittance du diode pur ayant un maximum d'absorption autour de 523 nm. b) Spectres du diode dissous dans le cyclohexane enregistrés avec différentes longueurs d'ondes 647 nm, 568 nm, 530 nm, 514 nm et 488 nm.

1.1.5 Section efficace de diffusion

La section efficace de diffusion est un indicateur majeur de l'intensité Raman. Elle correspond au rapport entre la quantité de photons qui diffusent inélastiquement dans un angle solide et la quantité de photons incidents à la surface de l'échantillon, et s'exprime en $\text{cm}^2/\text{molécules}$.

La section efficace de diffusion Raman hors résonance est très faible, elle est comprise entre 10^{-29} et 10^{-32} $\text{cm}^2/\text{molécule}$. Pour cette raison, le signal Raman est difficile à détecter dans certains environnements. Toutefois, la diffusion Raman bénéficie d'un atout qui compense la faible intensité du processus. Il s'agit de la possibilité d'utiliser une source laser intense et des détecteurs très sensibles.

1.2 Apport de la spectroscopie Raman à l'étude des matériaux à haute température : Intérêts et challenges.

Les matériaux sont de plus en plus utilisés dans divers secteurs pour les applications en milieu hostile. Ces matériaux sont parfois soumis à de haute température lors de leur élaboration ou de leur fonctionnement (usage). Par exemple, dans l'industrie aéronautique, les matériaux sont de plus en plus utilisés pour l'élaboration des barrières de protections thermiques à base de matériaux composites à matrice céramique. Cet axe de recherche est essentiellement développé au sein du laboratoire LCTS [23, 24].

Dans l'industrie des réfractaires [25], ces matériaux vont subir différents traitements thermiques lors de l'élaboration des matrices destinées à être utilisées dans des fours à incération de déchets. D'autres exemples d'applications dans l'industrie verrière, en géologie et dans le domaine de l'énergie nucléaire illustrent l'intérêt d'améliorer les méthodes spectroscopiques pour l'étude de ces matériaux. Dans chacune de ces différentes applications, suivre en temps réel les transformations qui s'opèrent est essentiel. Ces matériaux sont appelés à fonctionner et à résister à la haute température, avec parfois des conditions d'agressivité chimique notable. Il apparaît donc indispensable d'améliorer les performances des dispositifs Raman capables de suivre les propriétés physico-chimiques lors d'analyse *in situ* jusqu'à très haute température. Cependant, le principal challenge est de trouver le moyen de limiter la contribution de tous signaux susceptibles de masquer la faible réponse Raman

dans cet environnement. Effectuer des analyses dans une telle configuration permettra d'accéder à diverses informations. Par exemple, l'étude de transitions de phase solide-solide ou lors du passage à l'état fondu ainsi que la détermination des cinétiques de réaction. Ces informations sont des données essentielles pour le développement d'applications fiables et sécurisées.

La spectroscopie Raman est un outil de choix utilisé pour caractériser les matériaux à haute température. Elle a déjà fait ses preuves dans la caractérisation *in situ* des matériaux dans des environnements hostiles et complexes grâce à la possibilité de déporter une sonde reliée au spectromètre et au laser par une fibre optique. Un certain nombre d'études ont été réalisés au CEMHTI. Nous pouvons citer son application dans le domaine de la géologie lors des mesures sur le terrain [26, 27]. Pour des applications dans le nucléaire, Canizarès *et al.*[27] ont développé une sonde Raman couplée à une ligne cyclotron pour suivre *in situ* la modification des matériaux sous irradiation. Dans le domaine des matériaux réfractaires, Bost *et al.*[28] ont montré la possibilité de suivre la formation de carbone sp^2 sur des oxydes de fer par effet catalytique dans un environnement réducteur de type CO/H_2 . Les travaux de Labbaye *et al.* [29] présentent une application des mesures Raman *in situ* dans un réacteur de dépôt chimique en phase vapeur, assisté par plasma (PECVD) pour suivre la croissance des nanotubes de carbone en fonction de la température.

D'autres exemples d'applications de mesures Raman ont été également développés dans l'exploration sous-marine par Brewer *et al.* [30]. Ils ont conçu un spectromètre Raman capable d'explorer les fonds marins jusqu'à 3.6 km en profondeur. Des analyses ont été également effectuées dans des environnements à haute pression et basse température, par exemple Loubeyre *et al.* [31] ont enregistré des spectres Raman de l'hydrogène solide à une pression de 320 GPa et une température de 100 K. L'équipe de Goncharov *et al.* [32] a effectué des mesures Raman *in situ* à la température de 2027°C et à une pression de 26 GPa sur du nitrure de bore cubique, c-BN, placé dans une cellule à enclumes de diamant. Les résultats obtenus ont permis de déterminer la dépendance en température et en pression des phonons optiques transverses (TO) du nitrure de bore cubique c-BN [32]. À ces différents exemples, nous pouvons ajouter l'utilisation des spectromètres Raman embarqués à bord des missions spatiales ESA/Roscosmos ExoMars 2018 et 2020 dans le but de fournir des informations directes sur les composés organiques potentiels pouvant donner des signatures présentes ou passées de vie sur Mars, ainsi que des informations minéralogiques générales sur les processus géologiques [2, 33]. La diversité d'applications distinctes souligne le caractère

versatile de cette technique et sa capacité à s'adapter à l'analyse *in situ* de matériaux dans des environnements complexes et variés comme l'illustre la figure 9.

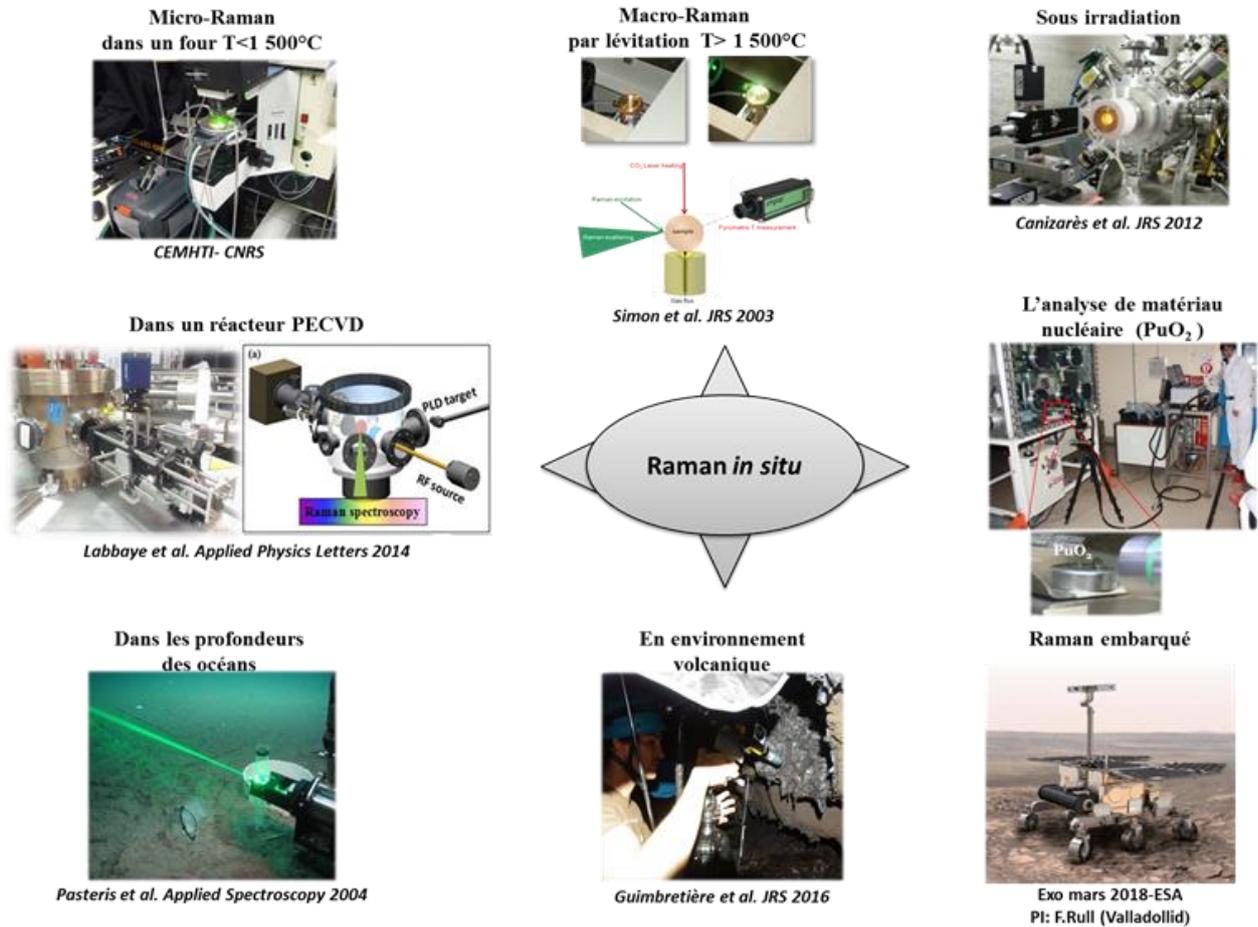


Figure 9 : Exemples d'applications de la spectroscopie Raman *in situ* dans des environnements complexes

Tout matériau dont la température est supérieure à 0 K émet de la lumière. Son intensité dépend de la température, de la longueur d'onde, de la direction d'émission et du matériau lui-même. Lorsque la température augmente, le rayonnement croît également suivant la loi de Planck, décrit par la relation suivante :

$$L_0(\tilde{\nu}, T) = \frac{C_1 \tilde{\nu}^3}{C_2 \tilde{\nu} e^{\frac{hc}{T} - 1}} \quad (18)$$

$L_0(\tilde{\nu}, T)$ est la luminance d'un corps noir, elle correspond à la puissance par unité de surface du rayonnement émis par l'échantillon à une température T dans une direction donnée et par unité d'angle solide. Elle s'exprime en $W \cdot m^{-3} \cdot sr^{-1}$. C_1 et C_2 sont des constantes définies par

$C_1 = 2hc^2 = 1.191 \times 10^{-16}$ (W.m⁻².sr⁻¹) et $C_2 = 1.439 \times 10^{-2}$ (m.K), h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, $\tilde{\nu}$ est le nombre d'ondes et T la température en K.

La position de l'intensité spectrale maximale de la luminance se déplace vers les hautes énergies, de l'infrarouge vers l'ultraviolet au fur et à mesure que la température augmente. Cette évolution est représentée à la figure 10a. Ce rayonnement reste dans la gamme IR tant que cette température est inférieure à 500°C environ. Au-delà de cette température, le rayonnement commence à être visible. Il prend d'abord une couleur rouge ensuite orange et enfin jaune vif semblable à celle de l'acier chaud. C'est ce qu'on appelle l'émission thermique.

Cette situation est représentée à la figure 10a à travers les images d'une bille en lévitation chauffées à des températures comprises entre 30°C et 2000°C. La couleur verte de la bille à la température ambiante est liée à l'excitatrice Raman utilisée ($\lambda_0 = 532$ nm). D'autre part, nous devons garder à l'esprit que le signal Raman est très faible, non détectable visuellement.

La contribution de la luminance d'un matériau devient de plus en plus perceptible sur les spectres Raman à partir de températures supérieures à 500 - 700°C. Cette valeur n'est qu'un ordre de grandeur dans la mesure où l'intensité Raman dépend fortement du matériau, des conditions expérimentales et de la longueur d'onde laser en particulier.

Utilisons par exemple un laser continu vert ($\lambda_0 = 532$ nm, $\tilde{\nu}_0 = 18797$ cm⁻¹) et un détecteur CCD pour enregistrer des spectres Raman sur une céramique de zircon monoclinique entre 30°C et 1200°C. Le spectre enregistré à la température de 30°C est constitué des raies Raman bien définies et de luminescence. Cette luminescence est traitée en détail au chapitre 3. Les tirets de couleur rouge sont associés à la contribution de la luminance d'origine thermique, elle a été calculée à partir de la loi de Planck. Les raies associées à la diffusion Raman Stokes ($\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}$) enregistrées à 1200°C sont complètement masquées par la contribution du rayonnement thermique comme l'illustre la figure 10b.

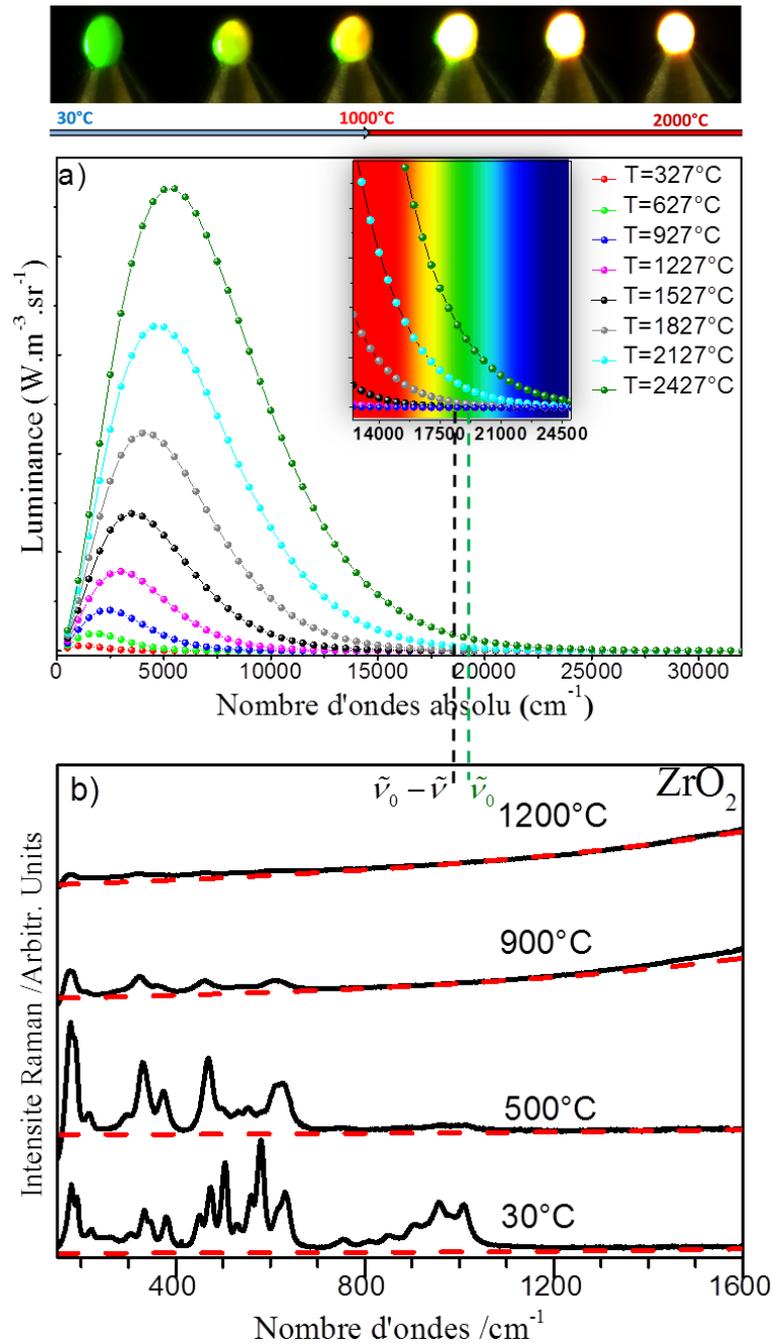


Figure 10 : a) Evolution de la luminance d'un corps noir $L_0(\tilde{\nu}, T)$ chauffé à différentes températures en fonction du nombre d'ondes absolu. Les inserts de cette figure correspondent respectivement à la gamme spectrale du visible et au rayonnement thermique émis par une bille chauffée avec un laser CO_2 entre 30°C et 2000°C b) Spectre de la zircone monoclinique enregistré avec un laser continu vert à 532 nm et un détecteur CCD nm aux températures 30°C , 500°C , 900°C et 1200°C [34]. Les tirets rouges sont associés au rayonnement spectral émis par le corps noir à chacune de ces températures. Le temps d'acquisition de chaque spectre est d'une minute.

La plupart du temps, les excitatrices utilisées pour la diffusion Raman sont dans la gamme spectrale du visible (insert de la figure 10a). Par conséquent, l'émission thermique est beaucoup plus intense que l'intensité Raman, de sorte que le signal Raman est masqué à haute température, lorsqu'on utilise un spectromètre Raman en 'configuration normale'.

Le comportement du corps noir est une limite supérieure de luminance, son émissivité est égale à 1. Un matériau réel a une émissivité spectrale inférieure à 1 notée $\varepsilon(\tilde{\nu}, T, \theta)$. Elle est définie par le rapport entre la luminance émise par le matériau notée $L(\tilde{\nu}, T, \theta)$ et celle émise par le corps noir à la même fréquence et à la même température, $L_o(\tilde{\nu}, T)$. C'est par définition une grandeur comprise entre 0 et 1.

$$\varepsilon(\tilde{\nu}, T, \theta) = \frac{L(\tilde{\nu}, T, \theta)}{L_o(\tilde{\nu}, T)} \quad (19)$$

Cette expression montre que pour réduire la contribution de l'intensité de la luminance du matériau $L(\tilde{\nu}, T, \theta)$, deux approches sont possibles : limiter l'émissivité, $\varepsilon(\tilde{\nu}, T, \theta)$ en contrôlant la pureté du matériau [35], ou réduire la contribution de la luminance du terme du corps noir, $L_o(\tilde{\nu}, T)$.

Dans cette perspective, différentes équipes de recherches se sont intéressées à l'utilisation de la spectroscopie Raman pour effectuer des analyses à haute température sur des matériaux. C'est le cas d'Exarhos *et al.*[36], Mermoux *et al.*[37], Fayette *et al.*[38], McMillan *et al.*[39], Daniel *et al.*[40] et Farrow *et al.*[41]. Leurs travaux ont permis de proposer différentes solutions afin de limiter la contribution de l'effet de l'émission thermique sur les spectres Raman. Ces différentes solutions seront présentées par la suite.

1.2.1 Réduction de l'émissivité par le contrôle de la pureté du matériau

À l'équilibre thermique, l'émissivité spectrale d'un corps est égale à l'absorptivité. Cette dernière est définie comme le rapport entre le flux spectral absorbé et le flux spectral incident à une longueur d'onde donnée. Par conséquent, si un matériau présente une faible absorption sur une certaine gamme spectrale, son émissivité sera négligeable.

Pour visualiser ceci, il est possible de comparer le rayonnement émis de deux échantillons de silice, pure et impure, portés à une température au voisinage de la température de transition vitreuse ($T_g = 1200^\circ\text{C}$). Le premier échantillon a une très bonne pureté chimique et le second contient des impuretés à base d'ions d'éléments de transition. Cette comparaison montre que la silice pure émet très peu et apparaît en pyrométrie visible à une température proche de la température ambiante [35]. La silice qui contient des impuretés émet une lumière jaune-orangée et semble plus chaude. Ce résultat est illustré sur la figure 11 en utilisant deux billes de silice dont l'une est pure (figure 11a) et la seconde contenant des impuretés de cobalt (figure 11b). Elles ont été chauffées à la même température de 700°C .

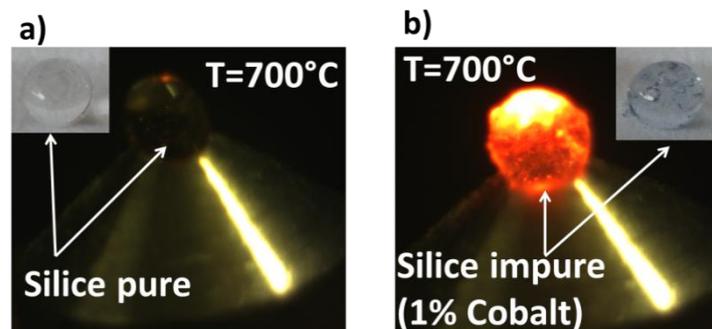


Figure 11 : a) Bille de silice pure chauffée à une température de 700°C b) Silice contenant des impuretés de cobalt chauffée à la température de 700°C .

Pour contrôler l'émissivité des matériaux, une solution envisageable consiste à réduire dans la mesure du possible les mécanismes d'absorption susceptibles de générer une forte émission. Pour cela, il est nécessaire de contrôler divers paramètres tels que : la qualité de la surface de l'échantillon à analyser et sa porosité pour minimiser les effets de texture et également de réduire le volume à analyser. Ces paramètres jouent un rôle important lors de l'absorption de la lumière à la surface du matériau.

Notons qu'il est conseillé de travailler sur des échantillons polis « miroir » et transparents dans la gamme spectrale d'analyse Raman. Toutefois, il n'est pas toujours possible d'avoir des échantillons qui remplissent ces critères. En outre, lorsqu'un matériau est soumis à la température, les phénomènes de désordre augmentent généralement et deviennent de plus en plus importants. Ils peuvent favoriser des phénomènes d'absorption et (ou) de diffusion. Pour cette raison d'autres approches sont utilisées pour limiter directement la contribution de la luminance du terme du corps noir. Nous pouvons par exemple citer l'utilisation des excitatrices Raman dans la gamme de l'ultraviolet.

1.2.2 Utilisation d'excitatrice Raman vers la gamme de l'ultraviolet

Pour limiter la contribution de l'émission thermique lors des analyses Raman en température, une alternative au contrôle de l'émissivité du matériau consiste à décaler les excitatrices vers la gamme de l'ultraviolet. Cette solution a été proposée pour la première fois par Farrow *et al.* [41]. L'avantage d'acquérir les spectres Raman dans cette zone s'explique par le fait que la diffusion Raman est spectralement plus éloignée du maximum de la luminance comme l'illustre la figure 10a. Par conséquent, l'émission thermique dans la gamme de l'ultraviolet est moins intense que celle de la gamme du visible. Par exemple, lorsqu'un échantillon est chauffé à 2327°C, la luminance obtenue avec une excitatrice de 244 nm est comparable à celle obtenue à 1227°C avec une excitatrice de 514 nm [42].

Ce second exemple représenté à la figure 12 illustre une comparaison des spectres Raman obtenus sur la zircone ZrO_2 enregistrés avec trois lasers continus : jaune, vert et violet. L'idée consiste à effectuer des acquisitions à haute température avec un spectromètre Raman 'conventionnel'. La plage de température est comprise entre l'ambiante et 1500°C. Cette limitation de la température est due au four utilisé (Linkam TS1500). Pour chacune des longueurs d'ondes $\lambda = 568.2$ nm (jaune) ; $\lambda = 514.5$ nm (vert) et $\lambda = 457.9$ nm (violet), les acquisitions de spectres Raman sont effectuées avec les mêmes conditions expérimentales.

Au regard des résultats obtenus, le spectre Raman de ZrO_2 enregistré à 1200°C avec un laser continu jaune est essentiellement constitué d'un fond intense de luminance d'origine thermique (*cf* figure12 a) qui masque la totalité du signal Raman.

A la même température, l'utilisation du laser continu vert permet d'obtenir des raies Raman mieux définies. En outre, les pointillés rouges inséré sur les figures 12 b-c indiquent la transformation de la zircone monoclinique en quadratique ($m\text{-ZrO}_2 \rightarrow q\text{-ZrO}_2$).

Cette transformation est plus visible lorsque le laser continu violet est utilisé. Ceci se traduit par le fait que les raies Raman du spectre du ZrO_2 quadratique, obtenu à 1300°C , sont mieux définies et ont un meilleur rapport signal sur bruit (cf figures 12 c).

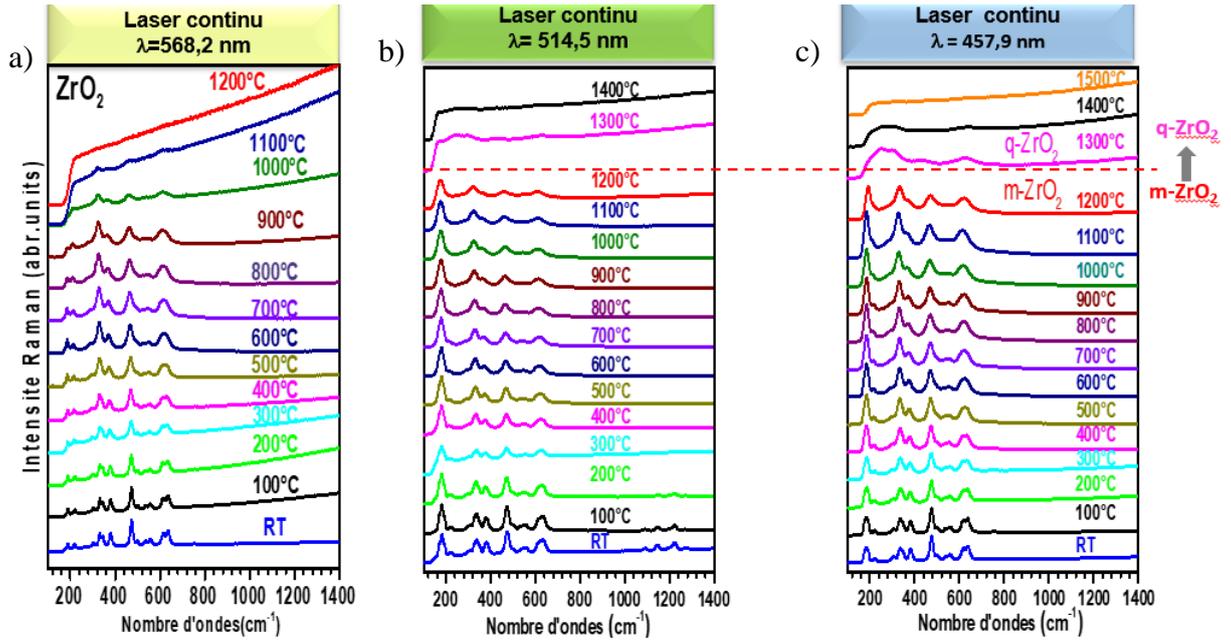


Figure 12 : Comparaison des spectres Raman de la zircone enregistrés à haute température ($T < 1500^\circ\text{C}$) avec un Raman conventionnel. Ces spectres ont été enregistrés avec des sources lasers continus jaune (fig 12a), verte (fig 12b) et violette (fig 12c)

Plusieurs études ont été réalisées sur divers matériaux : par exemple, Yashima *et al.* [43] ont utilisé un laser Ar^+ de longueur d'onde $\lambda = 363.8 \text{ nm}$ pour la caractérisation *in situ* en température de céramiques réfractaires de ZrO_2 jusqu'à 1500°C .

D'autres travaux réalisés avec une excitatrice de $\lambda = 363.8 \text{ nm}$ ont permis de caractériser l'oxyde d'hafnium HfO_2 jusqu'à 1812°C (Fujimori *et al.* 2001 [44]). Zouboulis *et al.* [45] ont utilisé une excitatrice YAG: Nd^{+3} quadruplée à $\lambda = 266 \text{ nm}$ sur des échantillons de saphir jusqu'à 1450°C . Plus récemment, les travaux de Montagnac *et al.* [42] ont permis de montrer l'intérêt d'utiliser une excitatrice dans l'UV de longueur d'onde 244 nm afin d'effectuer des mesures en température sur un échantillon de graphite jusqu'à une température de 2427°C . Bien que l'utilisation d'excitatrice UV permette d'augmenter l'intensité de la diffusion Raman, la profondeur de pénétration reste plutôt faible, ce qui limite son utilisation à

l'analyse de surfaces de matériaux. De plus le matériau peut être facilement endommagé, si la puissance du laser n'est pas contrôlée.

1.2.3 Filtrage spatial de l'émission thermique

Lorsqu'un échantillon est chauffé, la totalité du volume de l'échantillon contribue à l'émission thermique. Le volume qui rayonne est souvent supérieur au volume sondé par le laser Raman. De ce fait, le signal collecté dans le spectromètre est la somme de deux contributions, celle de la diffusion Raman et du rayonnement thermique. Si nous réduisons le volume de diffusion de l'échantillon représenté par une bille en lévitation chauffée par un laser CO₂ sur la figure 13, seule la diffusion issue du point de focalisation du laser sera collectée par le spectromètre. Ce principe est celui du filtrage spatial de l'émission thermique. Ce montage est constitué de deux lentilles convergentes, placées dans un faisceau parallèle entre l'échantillon et la fente d'entrée du spectromètre, ce qui permet de créer un point de focalisation. Un diaphragme est fixé au point focal des deux lentilles afin d'éliminer la contribution de l'émission thermique ne provenant pas du point de focalisation du laser sur l'échantillon [46].

Ce principe est également utilisé sur un microscope confocal. Les travaux réalisés par Minsky *et al.* [47] montrent qu'un tel système permet de réduire la profondeur du volume à étudier dans le cas d'un matériau transparent à la longueur d'onde d'excitation.

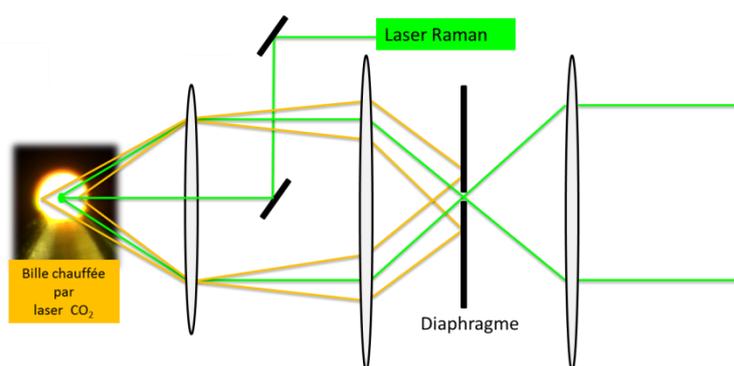


Figure 13 : Principe du filtrage spatial de la luminance d'un échantillon à haute température.

Le filtrage spatial a été utilisé par différents auteurs parmi lesquels nous pouvons citer Gillet *et al.*[48] et McMillan *et al.*[39]. Leurs travaux ont permis d'améliorer considérablement les performances de la méthode de chauffage avec fil chaud. Ainsi, grâce à

ce système de chauffage, des spectres Raman de la silice SiO_2 ont été enregistrés à l'aide d'un microscope Raman confocal, dans une gamme allant de la température ambiante jusqu'à 1677°C . Cependant, souvent l'utilisation du filtrage spatial seul ne permet pas d'obtenir un filtrage suffisant de l'émission thermique. Dans ce cas, il est nécessaire de coupler le filtrage spatial avec d'autres méthodes utilisées pour limiter l'émission thermique.

1.2.4 Utilisation de la diffusion Raman anti-Stokes

La diffusion Raman anti-Stokes est située à plus haute fréquence que la diffusion Stokes, donc relativement plus loin du maximum de l'émission thermique. Une solution utilisée pour réduire la contribution de l'émission thermique qui consiste à enregistrer préférentiellement la partie de la diffusion Raman anti-Stokes. Les travaux réalisés par Fujimori *et al.*[49] montrent cet intérêt. En l'absence d'excitatrice laser, l'intensité de l'émission thermique enregistrée sur un échantillon chauffé entre 1000°C et 1500°C est plus forte dans la gamme de la diffusion Raman Stokes comparé à l'anti-Stokes. Par conséquent, la contribution de l'émission thermique masque principalement la partie de la diffusion Raman Stokes, tandis que le domaine anti-Stokes reste encore exploitable. Cette situation est illustrée à la figure 14a. Des mesures ont été effectuées sur un échantillon d'oxyde d'hafnium HfO_2 chauffé à une température de 1500°C avec un laser continu dans l'UV de longueur d'onde 363.8 nm . Les résultats obtenus montrent une plus faible contribution de l'émission thermique sur la partie du spectre correspondant à la diffusion Raman anti-Stokes (figure 14b). N'oublions pas que plus la température est élevée, plus la différence d'intensité entre les raies Stokes et anti-Stokes diminue.

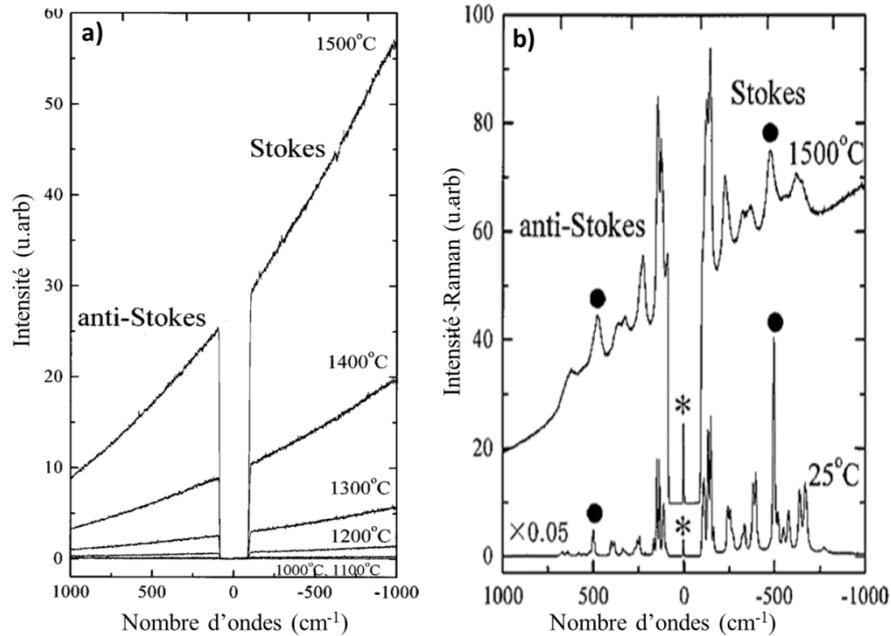


Figure 14 : a) Dépendance en température de l'émission thermique entre 1000°C et 1500°C dans la gamme spectrale des raies Stokes et anti-Stokes. b) Spectres Raman d'oxyde d'hafnium HfO₂ enregistrés à 25°C et 1500°C [49].

Bien que l'acquisition des spectres Raman anti-Stokes soit adaptée lors des mesures en températures, il faut noter que l'utilisation de cette méthode nécessite d'avoir un filtre optique de type Notch (coupe-bande), chargé de rejeter de façon sélective la raie Rayleigh, et non un filtre Edge.

1.2.5 Filtrage temporel de l'émission thermique

La diffusion Raman et l'émission thermique ont des caractéristiques temporelles très différentes. La diffusion Raman est un processus très rapide, quasi instantané, dont le temps caractéristique est plus rapide que la picoseconde. L'émission thermique est un phénomène continu dans le temps. En exploitant cette différence temporelle, il est possible de s'affranchir efficacement de la contribution de l'émission thermique.

Un moyen approprié pour séparer ces deux sources physiques est d'utiliser une détection synchronisée sur une impulsion d'un laser émettant non plus en continu mais en régime impulsionnel. Cette solution s'appelle le filtrage temporel. Les spectromètres Raman équipés d'un tel dispositif sont encore appelés « **Raman résolu en temps** ». La différence

fondamentale qui existe entre ce système et un Raman en configuration habituelle, est la suivante : la source continue et le système de détection de la configuration conventionnelle sont remplacés par un système de détection synchronisé sur un laser pulsé. Ce système sera décrit plus en détails dans le chapitre suivant.

Les premières mesures Raman à haute température réalisées avec un système de ce type ont été effectuées par Exarhos *et al.*[36]. Ils ont permis d'étudier la dépendance en température du mode E_{2g} situé à 1366 cm^{-1} sur du nitrure de bore hexagonal, h-BN. Lors de cette analyse, h-BN a été placé dans un four creux en tube de graphite. Ce four a permis de couvrir une large gamme de température allant de la température ambiante jusqu'à 2052°C . Le détecteur utilisé lors des analyses est un détecteur de type IPDA (*Intensified Photodiode Array Detector*). Un système électronique est chargé de contrôler la synchronisation de l'ouverture du détecteur sur l'impulsion du laser YAG :Nd³⁺ doublé (*Yttrium Aluminium Garnet*) à 532 nm. La largeur d'une impulsion est de 10 ns et la fréquence de répétition des impulsions est de 30 Hz.

Cette méthode a été également utilisée par différents auteurs pour s'affranchir de l'émission thermique ainsi que de la lumière parasite générée par le plasma lors des analyses Raman *in situ* ($T\sim 1300^\circ\text{C}$) [37, 38]. De même, lors de la croissance de film de diamant dans un réacteur plasma. You *et al.*[50] ont réussi à filtrer la contribution de l'émission thermique sur des spectres Raman de métaborate de baryum (BaB_2O_4) jusqu'à plus de 1600°C . Ils ont mis ainsi en évidence la transformation de la phase $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ en $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$ entre 1000 et 1027°C . L'excitatrice utilisée lors de cette analyse est un laser pulsé à 532 nm.

Les travaux de Zucker *et al.* [51], sur l'acquisition de spectres Raman en température sur l'enstatite naturelle MgSiO_3 jusqu'à 1277°C , montrent que l'utilisation d'un laser impulsionnel Nd :YLF (*Neodymium-doped yttrium lithium fluoride*, $\lambda= 526.5\text{ nm}$), avec une largeur d'impulsion de 20 ns et une fréquence de répétition de 1000 Hz filtre bien la contribution de l'émission thermique.

Wang *et al.*[52] ont développé un spectromètre Raman résolu en temps équipé d'un laser UV impulsionnel de longueur d'onde 355 nm avec détecteur intensifié ICCD. Ce système a été utilisé afin d'étudier la microstructure et la croissance des cristaux de triborate de lithium, LiB_3O_5 à haute température. Toutefois, l'utilisation de laser pulsé dans la gamme du visible est une alternative à l'utilisation de laser continu dans l'UV. Si on compare le rapport de la luminance spectrale d'un corps noir à différentes longueurs d'ondes à celle d'un laser

YAG:Nd³⁺ doublé (532 nm) et triplé (355 nm), les résultats obtenus montrent qu'avec un facteur de réjection égal à 100, l'utilisation d'un laser impulsif à 532 nm est mieux adaptée pour effectuer des mesures Raman aux températures supérieures à 2000°C, comparée au cas d'un laser UV continu à 355 nm (figure 15).

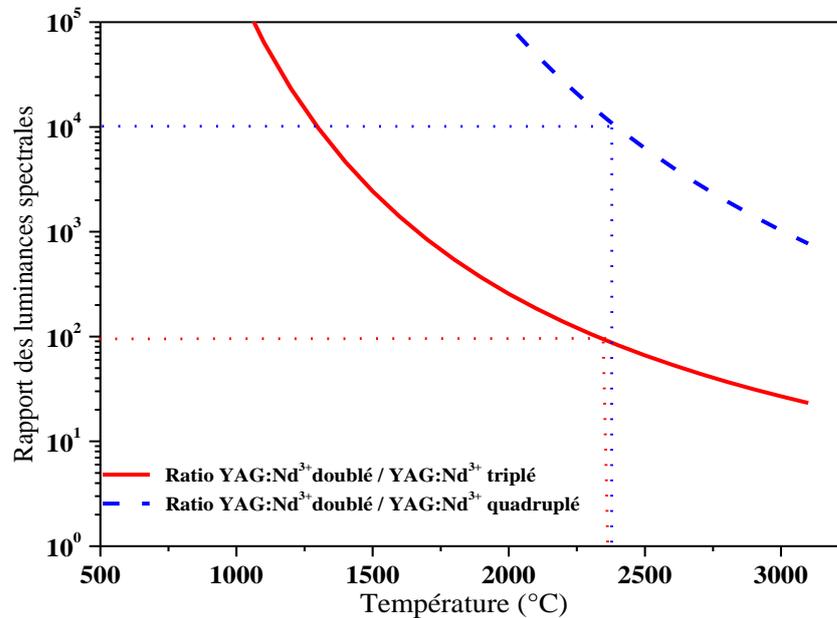


Figure 15 : Rapport des luminances spectrales du corps noir à différentes longueurs d'ondes (YAG : Nd³⁺, doublé, 532 nm / YAG : Nd³⁺, triplé, 355 nm) [35]

Une comparaison similaire a également été effectuée entre le rapport de la luminance entre un laser YAG: Nd³⁺ doublé et quadruplé, représenté sur la figure 15 en pointillés bleus. Au regard des résultats, l'utilisation d'un laser UV à 266 nm est adaptée pour des températures supérieures à 2000°C [35].

Au CEMHTI, il a été développé au cours de ces dernières années un système original de spectroscopie Raman résolue en temps. Plusieurs études ont été réalisées avec ce système dans des gammes de températures inférieures à 1500°C. Nous pouvons citer les travaux réalisés par Dutreilh Colas *et al.* [53] afin d'étudier les relaxations structurales lors du recuit de verres de silice. Une autre étude a été réalisée au-delà de 1500°C mettant en évidence la transformation de phase quadratique-cubique de la zircone [35]. Les performances de ce système Raman résolu en temps seront améliorées au cours de cette étude pour effectuer des mesures de la dépendance temporelle des processus physiques et ainsi qu'un suivi en temps réel de l'évolution des transformations des matériaux de l'ambiante jusqu'à des températures largement supérieures à 2000°C.

1.2.6 Correction de Bose-Einstein des spectres Raman

Le spectre Raman dépend du choix de l'excitatrice laser et de la température à laquelle il est enregistré. Il est nécessaire d'effectuer une correction de l'intensité Raman notée I_{corr} avant de comparer deux spectres enregistrés à des températures différentes. La relation de Bose-Einstein permet de corriger l'intensité des spectres Raman obtenue expérimentalement notée, I_{obs} à différentes températures. La correction au premier ordre de l'intensité Raman Stokes proposée par Long *et al.*[54] a été utilisée lors de nos analyses. Elle est décrite par l'expression suivante :

$$I_{\text{corr}}^{(1)}(T, \tilde{\nu}) = I_{\text{obs}} \frac{\tilde{\nu}_0^3 \tilde{\nu}}{(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu})^4} \cdot \left(1 - e^{-\left(\frac{hc\tilde{\nu}}{k_B T}\right)}\right) \quad (20)$$

h est la constante de Planck, k_B représente la constante de Boltzmann, c la vitesse de la lumière dans le vide, T la température absolue, $\tilde{\nu}_0$ et $\tilde{\nu}$ renvoient respectivement aux nombres d'ondes du laser incident et des vibrations moléculaires ou cristallines Raman.

Les figures 16a-b illustrent l'effet de cette correction de Bose-Einstein sur le spectre de l'oxyde d'yttrium, Y_2O_3 enregistré à 23°C et à 1400°C. Le spectre obtenu après correction est celui en rouge et le spectre en noir correspond au spectre sans correction. Les zones de couleur grise sont celles sur lesquelles l'effet de la correction est le plus visible.

À la température ambiante, cette correction abaisse légèrement l'intensité Raman aux bas nombre d'ondes, (figure 16b) et augmente l'intensité Raman pour de hauts nombre d'ondes (figure 16a).

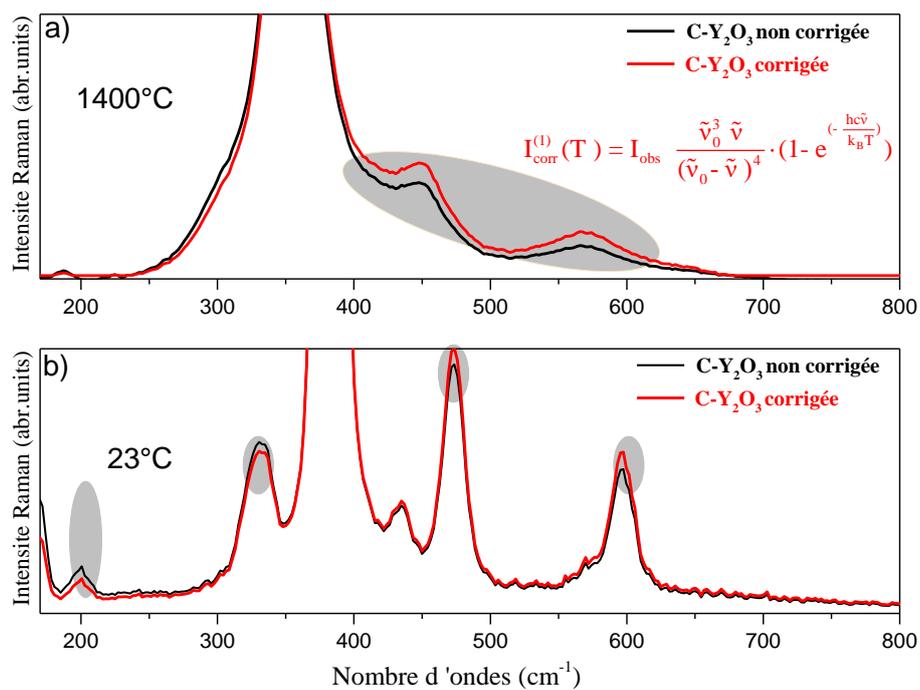


Figure 16 : Comparaison des spectres Raman de Y_2O_3 avant et après la correction de Bose-Einstein à 23°C et 1400°C.

Conclusion

Ce chapitre visait à présenter les notions nécessaires à la compréhension des généralités et du principe de la spectroscopie Raman. Pour le faire, nous avons focalisé notre attention sur la description classique puis quantique afin d'obtenir des informations qualitatives et quantitatives sur les propriétés vibrationnelles des matériaux. Les règles de sélection de l'activité Raman ont été décrites dans le cas des solides. La diffusion Raman résonnante a été présentée afin d'expliquer les transitions vibrationnelles entre un niveau fondamental et un niveau électronique excité. La seconde partie a été consacrée à l'apport de la spectroscopie Raman pour l'étude *in situ* de transformation de phases dans des matériaux de la température ambiante à haute température. Les principales solutions proposées pour limiter la contribution de l'émission thermique sur les spectres Raman ont été présentées. Les solutions les plus adaptés à la haute température consistent à décaler l'excitatrice vers l'UV ou à utiliser le filtrage temporel de l'émission thermique. Dans le cadre de cette étude, nous avons fait le choix d'utiliser le filtrage temporel. Les aspects expérimentaux et le fonctionnement de ce dispositif seront décrits au chapitre suivant.

Chapitre 2

Aspects expérimentaux - Préparation des échantillons et méthodes de caractérisation

Introduction	57
2.1 Préparation des échantillons	57
2.1.1 Moyens de chauffage en Raman	59
2.1.2 Contrôle de la température	62
2.2 Configuration générale du spectromètre Raman Jobin Yvon T64000	68
2.2.1 Source laser continue et détection CCD	69
2.2.2 Source impulsionnelle et détecteur intensifié ICCD.....	74
2.2.3 Système dispersif	82
2.3 Résolution spatiale et spectrale du spectromètre	84
2.3.1 Résolution latérale	85
2.3.2 Résolution axiale	87
2.3.3 Résolution spectrale.....	88
2.4 Configuration de travail	88
Conclusion.....	90

Introduction

Le CEMHTI s'est doté ces dernières années de diverses méthodes spectroscopiques dédiées à la caractérisation de matériaux à très haute température. Les récents progrès technologiques réalisés dans la conception de spectromètres Raman ont permis d'améliorer considérablement l'efficacité des détecteurs et des sources lasers. Ces spectromètres sont utilisés pour répondre aux exigences spécifiques lors de l'élaboration ou de l'utilisation de ces matériaux. Comme pour toute technique spectroscopique, la spectroscopie Raman présente des atouts et certaines limitations (voir chapitre 1). La faible section efficace de diffusion rend le signal Raman difficile à détecter. Cependant, cette situation peut être compensée à travers un choix adapté de la configuration de travail utilisée. Comment pouvons-nous augmenter efficacement le rapport signal sur bruit des spectres Raman sur le plan expérimental ? Et quelles sont les différentes étapes utilisées lors de l'élaboration de nos échantillons ? Dans ce chapitre, nous présenterons la procédure d'élaboration des échantillons et les différentes configurations de travail utilisées lors des analyses.

2.1 Préparation des échantillons

Nos échantillons peuvent être analysés en mode micro- ou macro- Raman, chacun de ces modes nécessite une préparation particulière avec une mise en forme adaptée.

Le mode micro-Raman utilise des échantillons sous forme de pastilles. Celles-ci sont déposées sur une lame de microscope ou à l'intérieur d'un four commercial lors de l'analyse. Le mode macro-Raman quant à lui est utilisé pour des échantillons de forme sphérique de 2 mm de diamètre. Les billes de cette taille offrent la possibilité de pouvoir léviter sur un flux de gaz. L'intérêt d'un tel dispositif est qu'il permet d'éviter une éventuelle pollution entre l'échantillon chaud et le support. Les pastilles et les billes sont fabriquées à partir de poudres cristallines. La procédure de fabrication est constituée de trois principales étapes.

- Une poudre de granulométrie inférieure à 10 μm et d'une pureté de 99.99 % est sélectionnée. Cette poudre est ensuite compactée à une pression de 15 kPa, afin d'élaborer une pastille
- La pastille obtenue est ensuite frittée dans un four à la température de 1200°C pendant une durée de 2 h sous air. Ce traitement thermique conduit à la formation d'une

céramique, il permet de consolider le matériau ; c'est une étape préalable afin d'effectuer des analyses ponctuelles ou de surface.

- La pastille est ensuite pesée afin de déterminer la masse nécessaire à la fabrication d'une bille de 2 mm de diamètre. Cette bille est fabriquée à l'aide d'un lévitateur aérodynamique équipé d'un chauffage par laser CO₂.

Les figures 1a-b représentent respectivement le principe de fonctionnement d'un lévitateur aérodynamique associé à un chauffage par laser, ainsi qu'une vue d'ensemble de ce dispositif.

Le principe consiste à focaliser deux lasers CO₂ émettant à une longueur d'onde de $\lambda=10.64$ μm avec une puissance individuelle de 200 W sur chacune des faces, supérieure et inférieure, de l'échantillon. Ce dernier est maintenu en lévitation par un gaz porteur neutre (Argon ou Azote) qui circule à travers une buse conique illustrée sur la figure 1a.

L'échantillon est chauffé jusqu'à sa température de fusion et se transforme en une « goutte liquide » sustentée sur le jet de gaz, sans contact avec la buse. Une fois que le matériau a complètement fondu, la goutte de liquide formée est refroidie progressivement en réduisant la puissance du laser CO₂ afin de favoriser la cristallisation.

La méthode de chauffage par laser CO₂ est utilisée parce qu'elle permet d'atteindre de très hautes températures ($T\sim 3000^\circ\text{C}$) avec des vitesses de chauffe de l'ordre de la centaine de degrés par seconde $\sim 100^\circ\text{C/s}$. Elle permet aussi d'éviter de polluer l'échantillon lors de l'étape d'élaboration, comme c'est le cas dans un four à creuset qui a des vitesses de chauffe plus lentes $\sim 10^\circ\text{C/min}$.

Cependant, l'utilisation de cette méthode ne permet pas de fabriquer des billes ayant un diamètre supérieur à 4 mm, car dans cette situation, la température de l'échantillon risque d'être non homogène. De plus, une telle bille lévitera difficilement sous un flux de gaz. Pour ces différentes raisons, nous avons choisi de travailler avec des billes de 2 mm de diamètre afin de favoriser une meilleure homogénéisation de la température sur la bille. De plus, le spot du laser CO₂, utilisé pour le chauffage a un diamètre de l'ordre de 2 mm. Ces étapes d'élaboration par lévitation ont été effectuées avec Louis Hennet, ingénieur de recherche au CEMHTI.

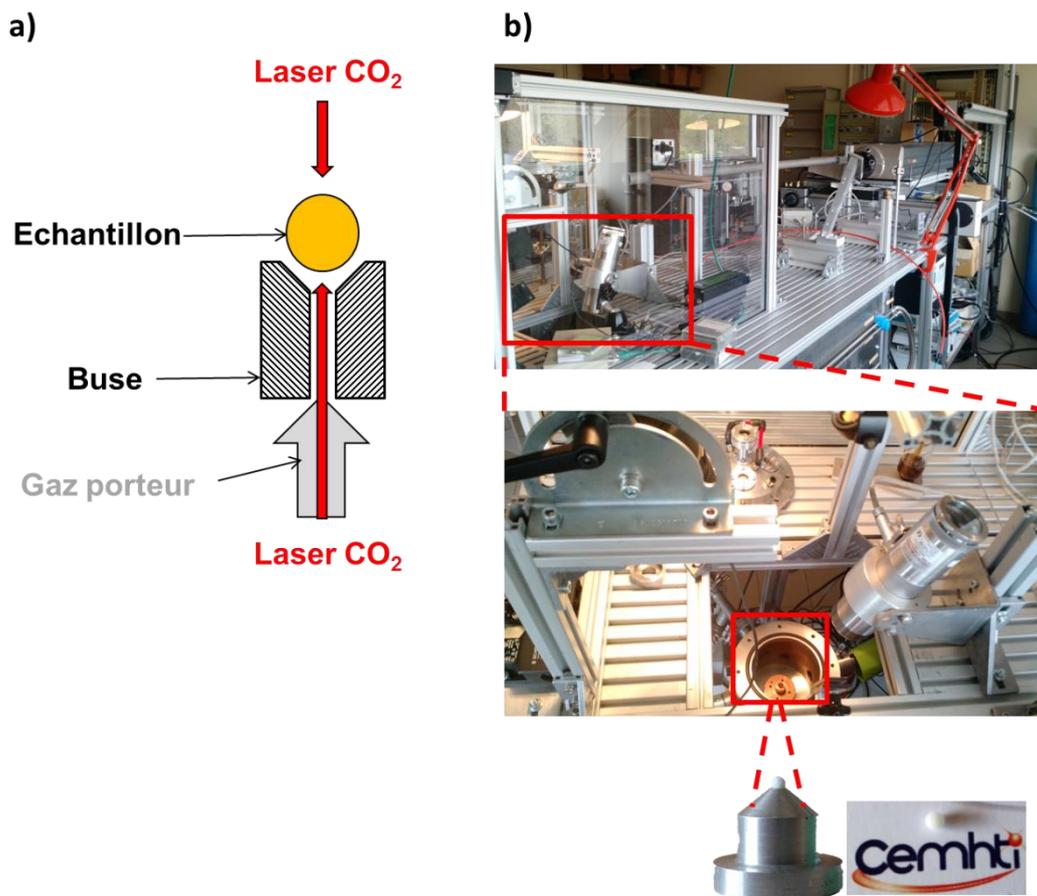


Figure 1 : a) Principe de fonctionnement d'un lévitateur aérodynamique. b) Vue d'ensemble d'un lévitateur utilisé pour la fabrication des billes céramiques.

2.1.1 Moyens de chauffage en Raman

Différents moyens de chauffage ont été utilisés pour réaliser des mesures Raman *in situ* en température sur nos échantillons. Les analyses à des températures inférieures à 1500°C ont été effectuées à l'aide des fours THMS 600 et TS 1500 commercialisés par la société Linkam. Ces fours permettent d'effectuer les mesures sous microscope via un accès par une fenêtre optique en verre de silice, transparente dans la gamme du visible (figure 2a).

De ce fait, il est possible de focaliser le laser sur un échantillon placé à l'intérieur du four. La platine THMS 600 est équipée d'un système de refroidissement fonctionnant à l'azote liquide, elle permet d'accéder à une gamme de température allant de -196°C à 600°C. Cette platine a été utilisée pour des mesures à basses températures. Le four TS 1500 permet, quant à lui, d'effectuer des analyses de la température ambiante jusqu'à 1500°C. Dans ce four,

l'échantillon est déposé sur un monocristal d'oxyde de magnésium, MgO, de 300 μm d'épaisseur et de 7 mm de diamètre afin d'éviter tout contact avec la céramique du four lors du chauffage (Figure 2b).

Il est préférable d'utiliser un support de MgO, plutôt que d'alumine ou corindon, parce qu'il présente une faible réactivité en température et aucune transition de phase. De plus, grâce à la symétrie cubique, aucun mode Raman n'est actif au premier ordre [55]. Ce support est déposé sur une céramique qui contient un élément chauffant cylindrique en platine, relié à un thermocouple de type S (Pt-10%Rh/Pt). Il permet de contrôler la température avec une précision de $\pm 5^\circ\text{C}$.

Un bouclier thermique est utilisé pour protéger la fenêtre optique en verre du four. Toutefois, une ouverture située au centre de ce bouclier permet d'acheminer le faisceau laser sur l'échantillon. (figure 2c). Ce four présente l'avantage de travailler sous atmosphère contrôlée. La figure 2c illustre les différents composants du four TS 1500.

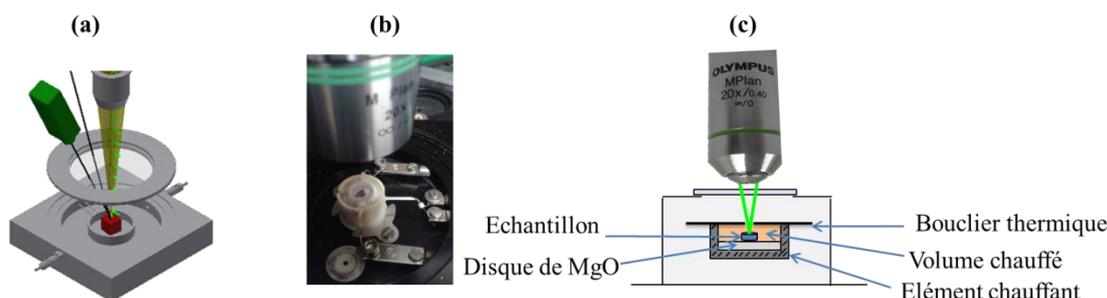


Figure 2 : a) Représentation schématique d'un four Linkam ayant une fenêtre en silice. Il est équipé d'un pyromètre qui contrôle la température. b). Image de l'intérieur d'un four Linkam TS 1500. c) Différents éléments du four Linkam TS 1500

Il est à souligner qu'il n'est plus possible d'utiliser ces fours lorsque la température dépasse 1500°C . Pour cela, Il a été choisi d'utiliser un système de lévitation aérodynamique couplé à un chauffage par laser CO_2 qui émet dans l'infrarouge à la longueur d'onde $\lambda = 10.64 \mu\text{m}$.

Ce système de chauffage est installé dans le compartiment macro-Raman du spectromètre Raman Jobin-Yvon T64000 qui sera décrit plus loin. L'échantillon est situé à 80 mm d'une lentille convergente qui assure la collection de l'intensité diffusée. Ce système de chauffage par laser et lévitation a été développé au CEMHTI. Il est utilisé sur différentes méthodes spectroscopiques, notamment en résonance magnétique nucléaire, pour l'étude des processus de cristallisation de l'alumine liquide à des températures de 2450°C [56], en diffraction de

rayons X [57] et également pour des analyses de diffusion de neutrons sur des liquides à haute températures[58-60].

Le lévitateur aérodynamique et le système de chauffage laser installés sur le spectromètre Raman sont similaires au système utilisé pour la fabrication des billes décrit précédemment. La différence entre ces deux systèmes se situe au niveau du nombre de lasers utilisés pour chauffer l'échantillon, et donc de la puissance disponible. Le lévitateur installé sur le spectromètre Raman est équipé d'un seul laser CO₂ pour chauffer l'échantillon, comme illustré sur la figure 3a, tandis que pour l'élaboration des billes deux lasers CO₂ sont utilisés.

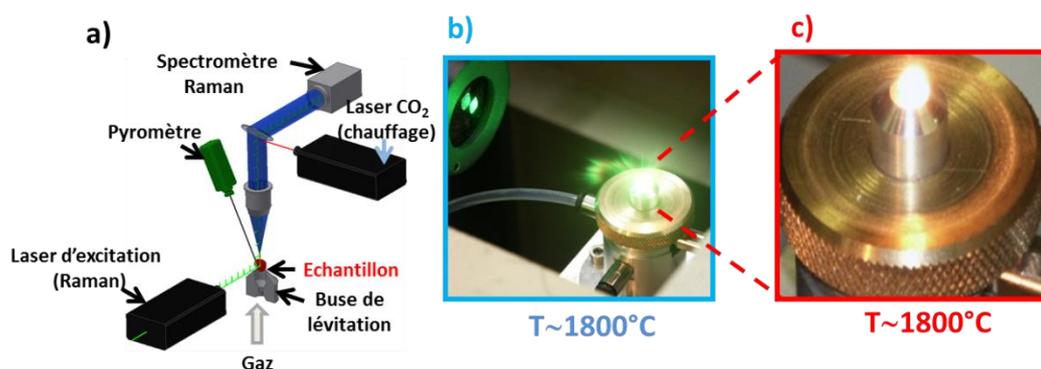


Figure 3 : a) Système de lévitation aérodynamique installé sur le spectromètre T64000. b) Bille de Y₂O₃ posée sur une buse de lévitation en présence d'une excitatrice Raman à la température 1800°C. c) Bille de Y₂O₃ en lévitation sous un chauffage laser sans excitatrice Raman (T~1800°C).

Le système de lévitation est constitué d'une buse conique, chargée d'acheminer le flux de gaz sur un échantillon sphérique situé au-dessus de la buse. Un débitmètre ajuste le débit du flux de gaz sur la bille afin de stabiliser l'écart entre la bille et la buse. L'échantillon en lévitation est ensuite chauffé par un laser CO₂. La buse est maintenue à la température ambiante par un circuit d'eau. Les figures 3b et 3c illustrent l'exemple d'une bille en lévitation chauffée par un laser CO₂ à la température de 1800°C. Ces deux images ont été enregistrées en présence et en l'absence d'une excitatrice Raman.

Lors de l'acquisition d'un spectre, l'excitatrice Raman est focalisée sur l'échantillon en lévitation. La lumière diffusée est collectée par une lentille convergente de distance focale de 80 mm. Cette lumière est acheminée vers le spectromètre Raman pour être analysée. Utiliser un spectromètre Raman équipé d'un chauffage laser CO₂ offre l'avantage de suivre en temps réel les transformations de phases jusqu'à très haute température (T > 2500°C). Bien qu'il soit possible d'utiliser des gaz neutres lors de la lévitation, il est difficile d'assurer un

environnement exempt d'oxygène. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi d'étudier principalement des oxydes tels que Y_2O_3 , ZrO_2 , ayant des transformations de phases réversibles et qui sont stables à haute température sous air. Toutefois, pour les matériaux qui possèdent des transformations de phases irréversibles (Gd_2O_3) ou des réactions chimiques non réversibles ($ZrSiO_4$), les analyses ont été effectuées directement sur la pastille frittée, car l'étape de fabrication de la bille modifie la structure du matériau.

La figure 4 résume l'ensemble des étapes de préparation des échantillons, de la poudre à la fabrication de pastilles ou de billes suivant la gamme de température. Ces pastilles seront utilisées pour des analyses dans un four sous microscope fonctionnant à des températures inférieures à 1500°C . Les billes élaborées par lévitation aérodynamique seront analysées en mode macro Raman, dans une large gamme de température allant au-delà de 2500°C .

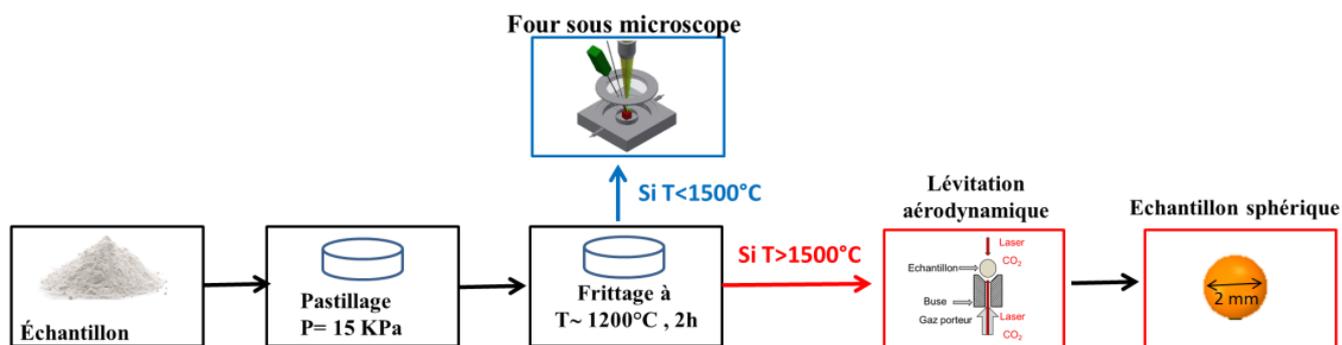


Figure 4 : Différentes étapes de la préparation des échantillons, de la poudre à la fabrication d'une bille.

2.1.2 Contrôle de la température

Mesurer la température locale d'un échantillon au point de focalisation du laser lors d'une analyse Raman est un véritable *challenge*. Pour résoudre ce problème, il existe différentes approches qui permettent de contrôler la température des échantillons. L'une des solutions couramment utilisée consiste à utiliser directement les spectres Raman pour évaluer la température locale de l'échantillon, en utilisant soit le rapport d'intensité entre raies Raman anti-Stokes et Stokes [61, 62] ou le décalage d'une raie Raman en fonction de la température (anharmonicité). Une autre approche consiste à travailler avec des pyromètres optiques préalablement calibrés [63].

Le rapport d'intensité des raies Raman anti Stokes sur les raies Stokes est donné par la relation suivante [64].

$$\frac{I_{\text{Anti-Stokes}}}{I_{\text{Stokes}}} = \left(\frac{\nu_0 + \nu}{\nu_0 - \nu} \right)^4 \gamma e^{\left(\frac{h\nu}{k_B T} \right)} \quad (21)$$

ν_0 et ν sont respectivement associées aux fréquences de l'excitatrice laser et des phonons. h et k_B représentent respectivement la constante de Planck et celle de Boltzmann. Les fréquences $\nu_0 - \nu$ et $\nu_0 + \nu$, sont associées à la diffusion Raman anti-Stokes et Stokes. Le terme $\left(\frac{\nu_0 + \nu}{\nu_0 - \nu} \right)^4$ permet la correction de la dépendance en fréquence de la section efficace de diffusion.

Le facteur correctif γ prend en compte des différences d'efficacité de détection des phonons ayant les fréquences Stokes $\nu_0 - \nu$ et anti Stokes $\nu_0 + \nu$.

Ce facteur γ dépend du dispositif expérimental mais aussi des propriétés optiques du matériau. C'est uniquement après avoir déterminé ce facteur correctif γ que la température locale de l'échantillon peut être déduite.

Une étude réalisée par Hart *et al.*[65] présente des spectres Raman de silicium obtenus sur une gamme de fréquences Stokes et anti Stokes, enregistrés à trois températures différentes 20 K, 460 K et 770 K avec un laser émettant à une longueur d'onde $\lambda = 514.5$ nm (figure 5a). Lorsque la température augmente, le rapport d'intensité des raies Raman anti Stokes et Stokes augmente également. Cette variation de la température crée une augmentation de la largeur des raies du silicium accompagnée d'un décalage du pic caractéristique vers les bas nombre d'ondes.

La figure 5b présente une comparaison entre le rapport d'intensité des raies Raman anti Stokes et Stokes du silicium obtenu expérimentalement entre 20 K et 770 K et l'expression calculée à partir du facteur de population de Bose-Einstein pour les phonons optiques.

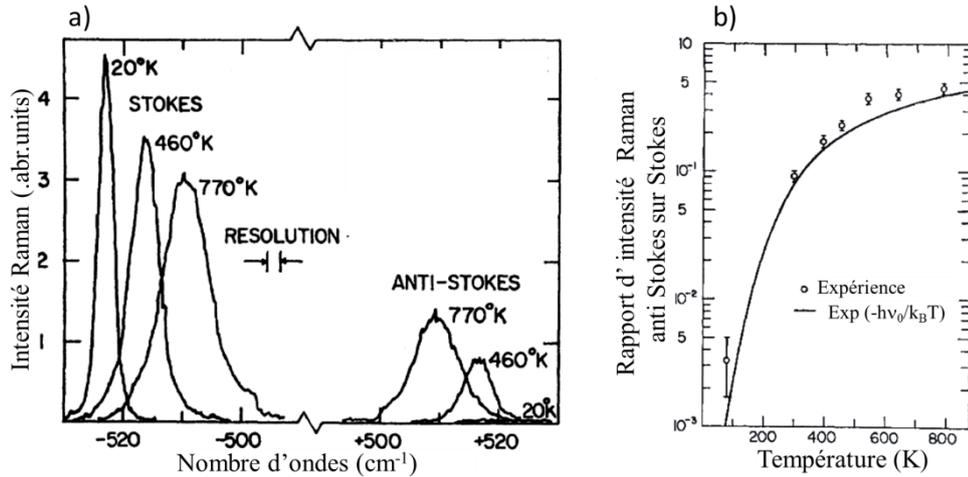


Figure 5 : a) Spectres Raman du silicium associés à la diffusion Raman Stokes et anti-Stokes enregistrés aux températures 20 K, 460 K et 770 K. b) Rapport d'intensité des raies Raman anti-Stokes et Stokes du silicium en fonction de la température. Les cercles correspondent aux données expérimentales et la ligne à la courbe calculée à partir de $e^{(-h\nu_0/k_B T)}$ d'après [65].

Mesurer la température à l'aide du rapport anti-Stokes sur Stokes est une méthode qui n'est pas simple à mettre en œuvre car elle nécessite une bonne calibration du détecteur utilisé. De plus, en condition de résonance Raman, le rapport d'intensité Raman anti-Stokes sur Stokes n'est plus valable. Pour ces différentes raisons, nous n'avons pas utilisé cette approche.

Une autre méthode utilisée pour mesurer la température des matériaux consiste à utiliser un pyromètre basé sur la détermination de la fréquence de Christiansen [66, 67]. Cette fréquence existe dans des matériaux qui possèdent au moins un mode polaire. À cette fréquence, la réflexion (r) et la transmission (t) sont presque nulles et d'après la seconde loi de Kirchhoff ($\epsilon=1-t-r$), l'émissivité du matériau est égale à 1. Le matériau se comporte alors à cette fréquence comme un corps noir. L'avantage d'utiliser un pyromètre qui fonctionne à la fréquence de Christiansen est que la température, la texture et la rugosité de l'échantillon n'influencent plus la valeur de l'émissivité du matériau.

La figure 6 montre la dépendance en température de différentes courbes d'émissivité spectrales d'un monocristal d'alumine de 1 mm d'épaisseur. Cependant, il n'existe pas dans le commerce de pyromètres qui déterminent automatiquement la fréquence de Christiansen d'un matériau. Par conséquent, l'utilisation de cette méthode nécessite d'effectuer simultanément

sur le matériau des mesures Raman et d'émissivité en température (et donc de spectroscopie infrarouge).

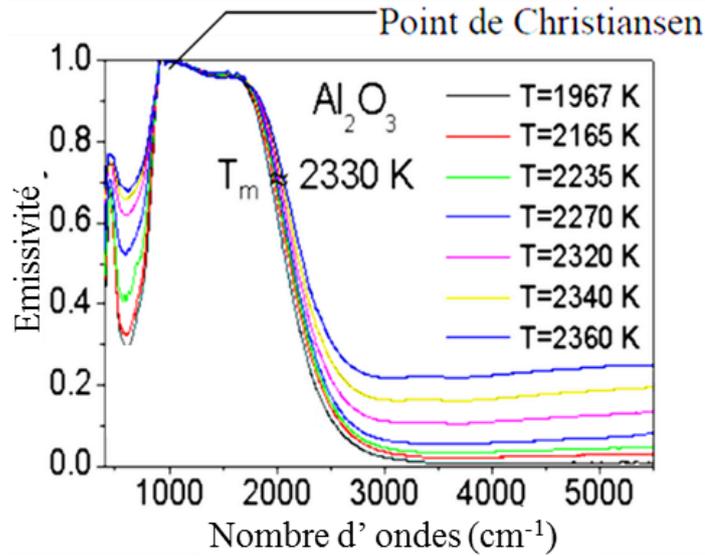


Figure 6 : Dépendance en température de l'émissivité spectrale d'un monocristal d'alumine de 1 mm d'épaisseur, d'après [66]

La démarche adoptée pour mesurer la température des échantillons, lors de nos mesures Raman, consiste à utiliser un pyromètre optique commercialisé par la société IMPAC (modèle IS 140 IGA 140). Ce pyromètre optique fonctionne à une longueur d'onde $\lambda = 1.4 \mu\text{m}$. Il permet d'effectuer une mesure sans contact de la température de l'échantillon dans une plage comprise entre 900°C et 3300°C . En ce qui concerne les températures inférieures à 1500°C , nous avons une précision de 0.3% sur la valeur de la température mesurée. Pour les températures supérieures à 1500°C , la précision garantie par le constructeur est de 0.5%, valeur qu'il faut considérer avec prudence car elle suppose une émissivité connue, et constante en température. Il est placé à une distance de travail de 26 cm de l'échantillon en lévitation. Il permet de mesurer la luminance spectrale suivant un angle d'incidence θ à une température T notée $L(\tilde{\nu}, T, \theta)$. Ainsi, avec la valeur de l'émissivité du matériau, on déduit le flux d'énergie émis de la surface du matériau par unité de longueur d'onde et d'angle solide noté $L_0(\tilde{\nu}, T)$ et à partir de cette grandeur la température T est déterminée. La luminance spectrale mesurée par le pyromètre est donnée par la relation.

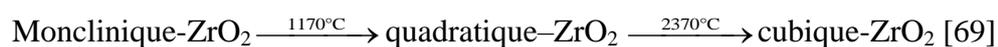
$$L(\tilde{\nu}, T, \theta) = \varepsilon(\tilde{\nu}, T, \theta) \cdot L_0(\tilde{\nu}, T) \quad (22)$$

La valeur de la température mesurée par le pyromètre dépend de l'émissivité $\varepsilon(\tilde{\nu}, T, \theta)$ du matériau ainsi que d'autres facteurs comme :

- Le choix de l'angle d'observation θ du pyromètre.
- L'état de surface du matériau (rugosité, texture et porosité) [68].

Outre ces différents facteurs, il est important de signaler que pendant la mesure, la bille en lévitation n'est pas stable. L'instabilité de la bille conduit à des sources d'erreurs lors de la mesure de la température. Compte tenu de ces différentes contraintes, nous avons choisi de calibrer systématiquement le pyromètre avant chaque analyse.

Pour effectuer cette calibration, des matériaux ont été sélectionnés tels que la zircone ZrO_2 et l'oxyde de gadolinium Gd_2O_3 qui ont des transformations de phases solide-solide connues dans la plage de températures comprises entre 1170°C et 2370°C. Les températures de ces différentes transformations sont représentées par les relations suivantes :



À partir de ces températures de transitions et la connaissance des spectres Raman associés à chacune de ces phases, la valeur de l'émissivité du pyromètre est ajustée de telle sorte que la température affichée par le pyromètre puisse correspondre à la température de la transition de phase du matériau. De plus, une mesure de la dépendance en température d'une raie Raman caractéristique de chaque échantillon est effectuée entre 30°C et 1500°C avec un pas d'acquisition tous les 100°C dans le four Linkam TS1500.

Cette analyse permet d'avoir un second contrôle sur la température. L'erreur commise sur la mesure de la température avec cette méthode est de l'ordre de $\pm 5^\circ C$ pour les températures comprises entre 900°C et 1500°C et de $\pm 10^\circ C$ lorsque la température est supérieure à 1500°C.

Dans le cadre de ce travail, les matériaux utilisés pour effectuer des mesures Raman en température ont été sélectionnés parmi les oxydes et les nitrures. Le point commun à ces deux familles matériaux est qu'ils possèdent des températures de fusion élevées. Par conséquent, ils sont de « bons candidats » pour des applications à haute température. Les matériaux utilisés sont représentés par des zones de couleur grise sur la figure 7, ces matériaux ont des températures de fusion supérieure à 2000°C.

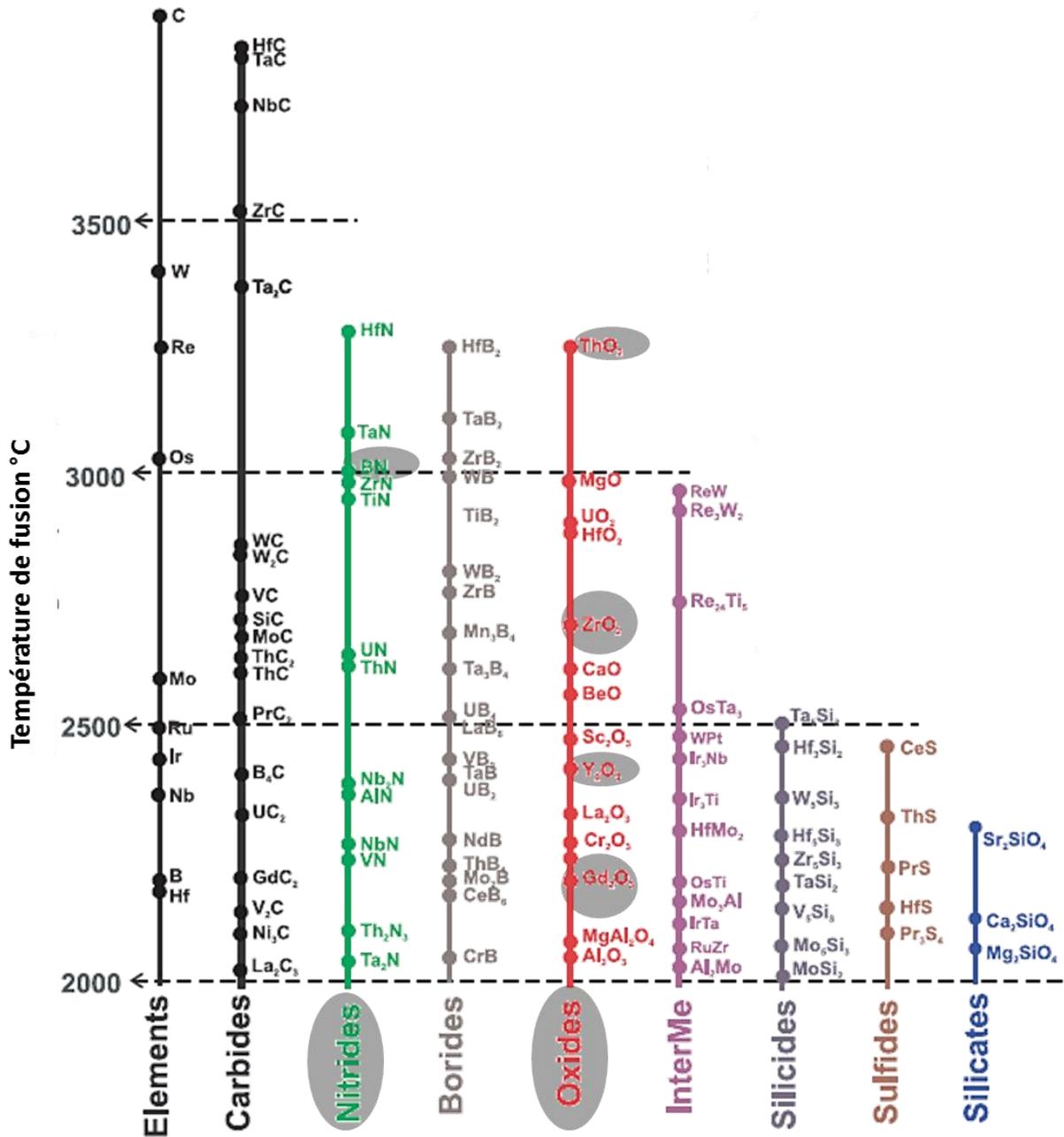


Figure 7 : Matériaux qui possèdent une température de fusion supérieure à 2000°C, [72]. Ceux qui sont sur fond gris ont été analysés en Raman dans cette thèse.

2.2 Configuration générale du spectromètre Raman Jobin-Yvon T64000

Dans cette rubrique, l'attention sera portée sur la configuration générale du spectromètre Raman (Horiba Jobin–Yvon T64000) utilisé lors de nos analyses. Ce dispositif est utilisé au CEMHTI pour des mesures expérimentales dans des conditions « non conventionnelles ». Un travail de développement, à savoir l'installation d'un système original de résolution temporelle, a été réalisé sur ce spectromètre commercial au sein du CEMHTI, dans l'équipe «Optique et Rayonnement Thermique» pour l'adapter à l'étude de matériaux en conditions extrêmes de haute température ou d'étudier la dépendance temporelle de certains phénomènes. Il est également utilisé pour des études dans des environnements spécifiques (gaz fortement réducteurs par exemple). En outre, il permet d'accéder aux bas nombres d'ondes et offre la possibilité de travailler avec des sources Raman continues et impulsionnelles. Les premiers travaux réalisés au sein de l'équipe ont permis d'ajouter différents modules complémentaires sur le spectromètre tels que l'installation d'un système de détection intensifiée, un système de chauffage par laser CO₂ et un système de lévitation aérodynamique.

La figure 8 représente le schéma complet des différents composants du dispositif, il est constitué de trois principales parties :

- Des excitatrices : elles sont composées de sources continues et impulsionnelles
- Un spectromètre qui fonctionne en mode micro ou en macro Raman, en simple ou en triple monochromateur, ce dernier pouvant être additif ou soustractif.
- Un système de détection équipé de deux types de détecteurs : une ICCD *Intensified* CCD) et une CCD.

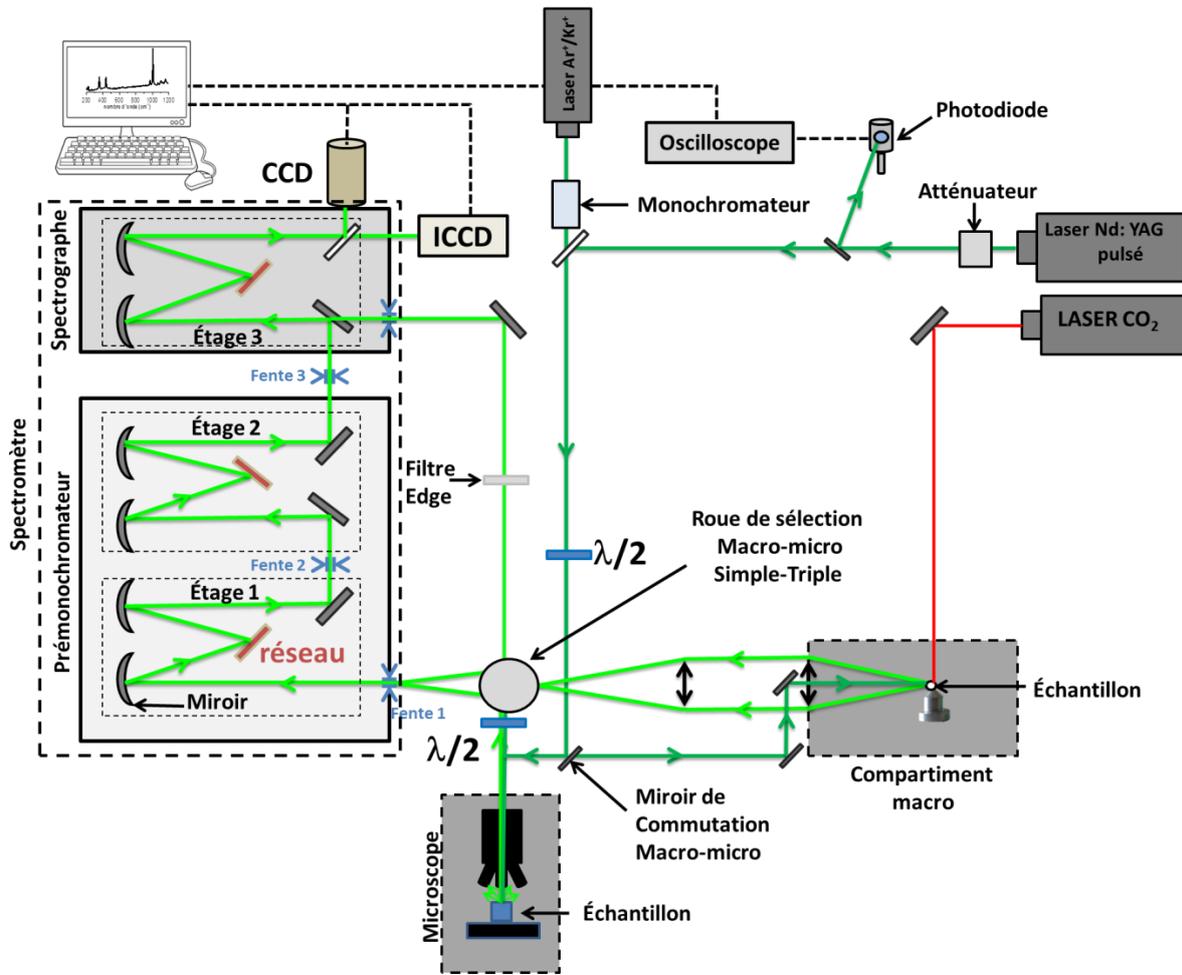


Figure 8 : Représentation schématique du montage optique d'un spectromètre Raman T64000.

2.2.1 Source laser continue et détection CCD

Lors d'une mesure Raman, la longueur d'onde de l'excitation peut être choisie dans le proche infrarouge, le visible ou dans l'ultraviolet, suivant les propriétés des matériaux à caractériser. Les sources lasers utilisées en spectroscopie Raman doivent remplir des conditions particulières telles que :

- L'excitatrice doit être une source monochromatique ayant une intensité stable. Les fluctuations de puissance doivent être faibles. Elles sont comprises entre 1 et 2%, afin de garantir l'exactitude et la reproductibilité des analyses.
- La largeur spectrale du laser doit être inférieure ou égale à 1 cm^{-1} , pour éviter l'élargissement des raies.

- L'excitatrice laser doit être polarisée linéairement afin de travailler sur des échantillons sur lesquels l'intensité Raman dépend de l'orientation.

Les excitatrices continues et impulsionnelles utilisées dans le cadre de ce travail respectent ces différents critères.

2.2.1.1 Source continue

Ce dispositif est équipé d'un laser à gaz ionisé mixte Ar/Kr, du modèle Innova70 Spectrum de Coherent. Ce laser continu fournit différentes longueurs d'ondes dans le domaine du visible allant du rouge (647.1 nm) au bleu-violet (457 nm). Le tableau 1 donne les différentes longueurs d'ondes, les couleurs et les puissances garanties par le constructeur.

Longueur d'onde (nm)	(Gaz, Couleur)	Puissance mesurée (mW)
647.1	(Kr ⁺ , rouge)	1000
568.2	(Kr ⁺ , jaune)	505
530.9	(Kr ⁺ , vert-jaune)	390
520.8	(Kr ⁺ , vert-jaune)	345
514.5	(Ar ⁺ , vert)	1080
488.0	(Ar ⁺ , bleu)	1270
476.5	(Ar ⁺ , bleu)	500
457.9	(Ar ⁺ , bleu-violet)	140

Tableau 1 : Différentes longueurs d'ondes et puissances délivrées par le laser à gaz Ar/Kr.

Le laser à gaz continu Ar/Kr offre la possibilité d'enregistrer des spectres Raman avec différentes longueurs d'ondes. Son utilisation nécessite l'usage systématique des filtres interférentiels chargés d'éliminer les raies plasmas émises lors du fonctionnement du laser. Ces raies plasmas peuvent interférer avec le signal Raman lors de sa détection.

2.2.1.2 Détecteur CCD

Dans ce dispositif, le rôle du détecteur CCD (*Coupled Charge Device*) [73] est d'analyser la lumière qui diffuse inélastiquement. C'est un composant essentiel au fonctionnement du spectromètre et participe à l'amélioration de la qualité des spectres. Il est constitué d'un ensemble de capteurs (pixels sensibles à la lumière) polarisés électriquement dont chacun génère des photoélectrons au contact des photons incidents et les stockent comme une petite charge. La quantité de charges piégées sous chaque pixel est proportionnelle au nombre de photons incidents sur le pixel. Cette charge est 'lue' en modifiant la polarité électrique d'un pixel adjacent de sorte que la charge se déplace de proche en proche hors du capteur. Elle est ensuite convertie en une tension et numérisée. Cette action est effectuée pour chaque pixel afin d'avoir une lecture complète de la zone éclairée par le détecteur et d'afficher un spectre Raman.

Nous avons utilisé un détecteur CCD Spectrum One Jobin-Yvon avec une taille de 1024*256 (pixels ligne*pixels colonne). La taille d'un pixel est de 26 μm *26 μm . Sur ce détecteur, la dispersion spectrale est associée à l'axe du détecteur caractérisé par les 1024 pixels. L'autre axe du détecteur contient 256 pixels, ils sont associés à la dispersion spatiale. En réalité, lors d'une analyse ponctuelle, seule une dizaine de pixels de la dimension verticale est utilisée sur les 256 pixels disponibles. Par exemple, la figure 9 est une représentation schématique de la projection de l'image d'un spectre Raman constitué de 4 fréquences caractéristiques ν_1 , ν_2 , ν_3 et ν_4 sur un détecteur CCD. La largeur de chaque image est associée à celle des raies Raman.

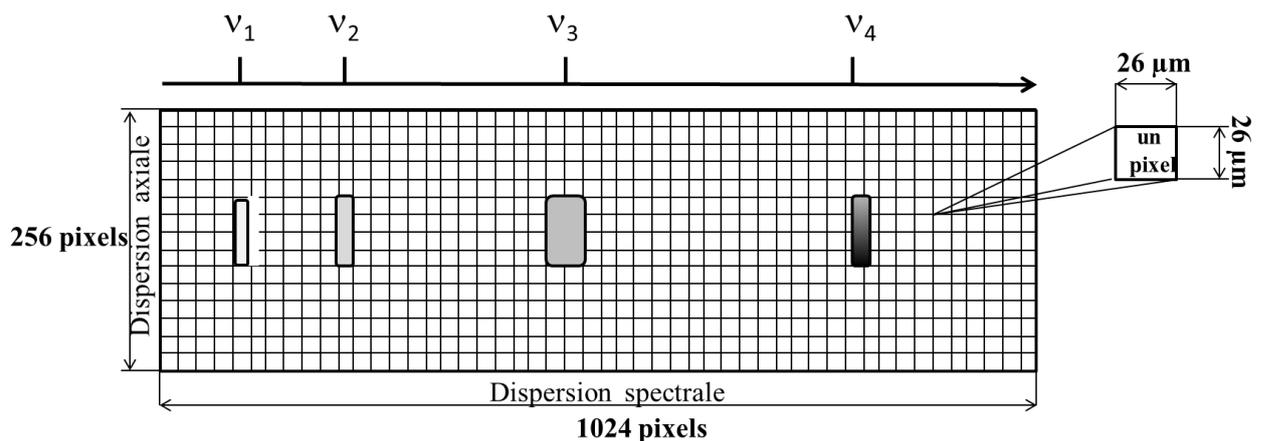


Figure 9 : Représentation de la projection d'une image d'un spectre Raman ayant 4 fréquences caractéristiques $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ sur un détecteur CCD, d'après [74].

Ce détecteur CCD est refroidi via un réservoir d'azote liquide à une température de -133°C . Il est optimisé pour une gamme spectrale comprise entre 400 nm et 900 nm. Son principal avantage est sa grande sensibilité. De plus, le nombre de photons incidents sur la CCD et les charges électroniques créées évoluent de manière linéaire. Les différentes performances de ce détecteur seront utilisées pour améliorer l'intensité du signal Raman.

Une autre solution utilisée pour accroître le signal Raman consiste à augmenter la puissance de l'excitatrice Raman. L'idée est basée sur le fait que l'intensité Raman est proportionnelle à la puissance du laser focalisé sur l'échantillon. Cette solution est illustrée sur la figure 10a, à travers l'exemple de spectres Raman enregistrés sur un monocristal de carbure de silicium SiC-6H (hexagonal). Son spectre Raman est caractérisé par 4 raies, à savoir un mode longitudinal optique (LO) situé à 967 cm^{-1} , un mode transverse optique (TO) située à 966 cm^{-1} et deux autres modes situés respectivement à 788 cm^{-1} et à 769 cm^{-1} [75].

Les spectres de SiC ont été enregistrés en mode micro Raman avec un objectif x20 et une longueur d'onde d'excitation de 514.5 nm. Les puissances laser utilisées ont été choisies entre 0.02 mW et 9 mW. Les spectres obtenus montrent une augmentation de l'intensité des raies Raman avec la puissance du laser. Cette évolution est bien visible sur la figure 10b, qui représente l'évolution linéaire de l'aire de la raie de SiC située entre 950 et 980 cm^{-1} (zone grise) en fonction de la puissance du laser.

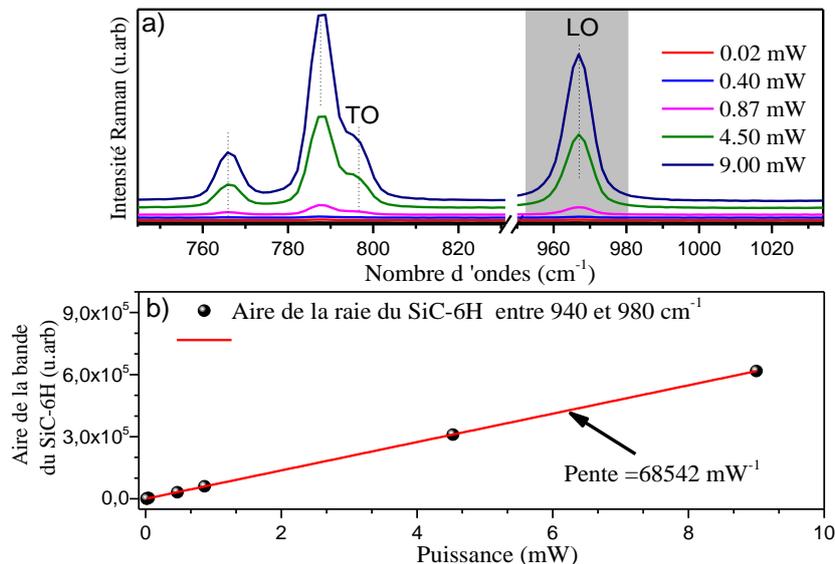


Figure 10 : a) Spectres Raman de SiC-6H enregistrés avec un laser $\lambda=514.5\text{ nm}$ à différentes puissances allant de 0.02 à 9 mW. b) Evolution de l'aire de la raie de SiC située entre 940 et 980 cm^{-1} en fonction de la puissance laser.

L'évolution linéaire de l'intensité Raman avec la puissance laser reste valable indépendamment du choix et de la nature du matériau utilisé. Toutefois, cette solution a des limites, car la puissance du laser ne peut être augmentée indéfiniment au risque de dégrader l'échantillon.

Une autre solution utilisée, pour accroître l'intensité Raman, consiste à augmenter le temps d'acquisition des spectres, afin de collecter le maximum de photons sur le détecteur. Le même échantillon de SiC que précédemment a été utilisé. Cette fois, les spectres Raman ont été enregistrés avec des temps d'acquisition compris entre 10 s et 60 s avec un pas de 5s.

La figure 11a représente l'ensemble des spectres enregistrés. Ces spectres montrent l'augmentation de l'intensité Raman avec le temps d'acquisition. De plus, un décalage des raies vers les bas nombre d'ondes est observé pour les temps longs. C'est certainement dû à l'échauffement du matériau sous l'impact du laser.

La figure 11b présente une évolution linéaire de l'aire sous la raie Raman située entre 950 et 980 cm^{-1} en fonction du temps d'acquisition. Les points noirs sont associés à l'aire sous la raie et la ligne rouge correspond à l'ajustement linéaire. La pente de la droite obtenue est positive. Ce résultat est aussi valable quelle que soit de la nature du matériau analysé. Bien que le fait d'augmenter le temps d'acquisition contribue à l'amélioration de l'intensité Raman, cette solution présente toutefois des limites, car au bout d'un temps suffisamment long, (supérieur à 5 min) sous une puissance de l'ordre de 5 mW le détecteur CCD sature. Ce phénomène peut être plus ou moins accéléré suivant l'intensité des raies Raman.

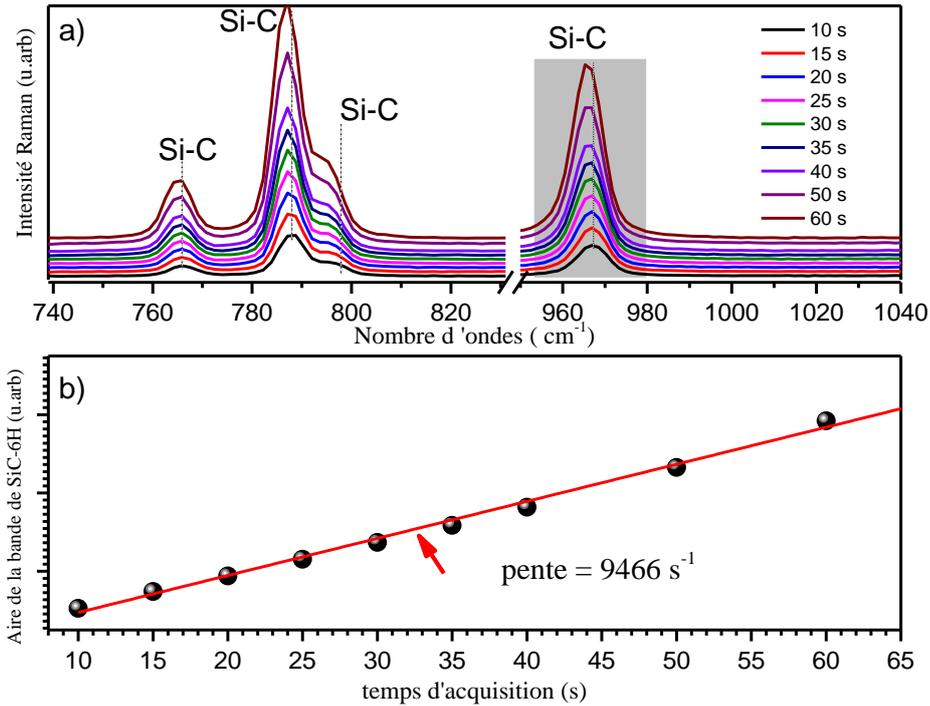


Figure 11 : a) Spectres Raman du carbure de silicium enregistrés à différents temps d’acquisition entre 10 et 60 s avec une excitatrice à 514.5 nm. b) Aire de la raie Raman de SiC (6H) (zone en gris) associé à la vibration de la liaison Si-C, en fonction du temps d’acquisition.

Au cours de nos analyses, un compromis a été effectué entre l’augmentation du temps d’acquisition et la puissance laser suivant le type d’échantillon à étudier.

2.2.2 Source impulsionnelle et détecteur intensifié ICCD

Les sources impulsionnelles et les détecteurs ICCD sont principalement utilisés pour des spectromètres Raman équipés d’une détection résolue en temps. L’avantage d’utiliser une source impulsionnelle comparé à une source continue est qu’elle permet de produire une brève impulsion d’énergie, suffisante pour induire l’effet Raman. Cette impulsion est reproduite périodiquement suivant les caractéristiques du laser. Cette répétition permet d’augmenter la puissance moyenne du laser et par conséquent celle de l’intensité Raman.

2.2.2.1 Source impulsionnelle

Nos mesures ont été effectuées avec un laser impulsionnel Nd³⁺:YAG doublé du modèle T40-X30-532QFC Bar commercialisé par la société *Spectra-Physics*. Il émet dans le visible à la longueur d'onde $\lambda=532$ nm. Ce laser est équipé d'une barrette de diodes de forte puissance. Elle émet une longueur d'onde continue à $\lambda=800$ nm, lorsqu'une intensité de courant comprise entre 11 et 25 A est appliquée sur les diodes lasers. Le faisceau produit est acheminé par fibre optique pour pomper la cavité Nd³⁺:YAG, qui produira un faisceau cohérent à la longueur d'onde $\lambda=1,064$ μm . Ce faisceau émis est pulsé grâce à un système de Q-Switch intégré dans la cavité laser. Un cristal de triborate de lithium (LBO, LiB₃O₅) doubleur de fréquence est placé à la sortie du laser, il permet de convertir la lumière absorbée à $\lambda=1,064$ μm en une longueur d'onde à 532 nm. Les caractéristiques de notre source pulsée sont les suivantes :

- La largeur spectrale est de 1 cm^{-1} .
- La largeur temporelle de l'impulsion laser utilisée varie entre 30 et 50 nanosecondes.
- La fréquence de répétition des impulsions laser est comprise entre 1 Hz et 15 kHz.
- La forme de l'impulsion laser dépend à la fois de l'intensité du courant appliquée sur les diodes laser ainsi que de la fréquence de répétition des impulsions.

Au cours de ce travail, une fréquence d'impulsion laser de 1000 Hz a été préférentiellement utilisée. De même les intensités de courant appliquées aux diodes lasers ont été choisies entre 11 et 18A. Dans ces conditions, la forme de l'impulsion laser est plus stable. De plus, cette stabilité est systématiquement contrôlée à l'aide d'une photodiode connectée à un oscilloscope haute fréquence (400 MHz). La photodiode collecte une partie du faisceau à la sortie du laser et le signal électrique est ensuite acheminé via un câble coaxial connecté à l'oscilloscope (figure 8).

La figure 12 présente une impulsion laser obtenue avec une fréquence de 1000 Hz et une intensité $I=14$ A. La forme de cette impulsion est constituée de deux principales parties : Un front montant associé au déclenchement de l'impulsion (ouverture du Q-switch) suivie d'un second front, descendant et moins raide, qui se produit lorsque la cavité laser se vide.

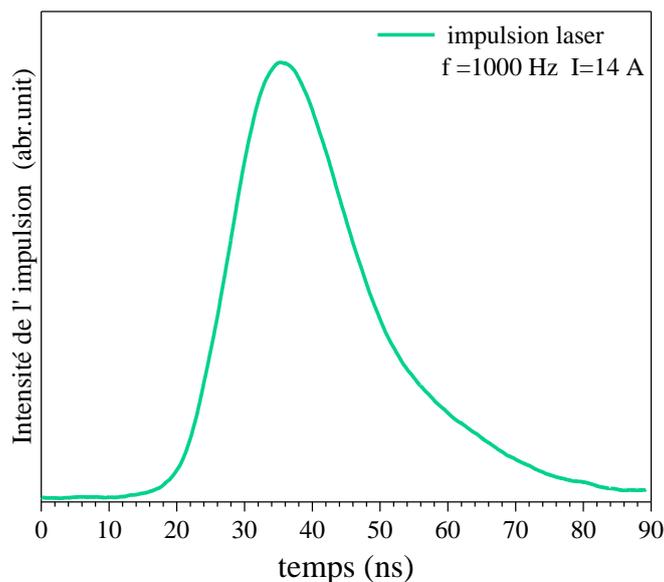


Figure 12 : Forme de l'impulsion laser enregistrée sur un oscilloscope à la fréquence de répétition de 1000 Hz avec un courant de $I=14$ A.

L'énergie libérée par cette impulsion laser est de l'ordre de 50 à 100 μJ pour des analyses en mode macro Raman et de 5 à 10 μJ en mode micro Raman.

2.2.2.2 Détecteur intensifié ICCD

Le détecteur intensifié ICCD (*Intensified Charge Coupled Device*) est un détecteur CCD, couplé à un système d'intensification de photons placé en amont. Comme son nom l'indique, il permet d'amplifier l'intensité d'un faisceau de photons incidents d'un facteur de l'ordre de 10^4 comparativement à un détecteur CCD. L'utilisation d'un détecteur ICCD est compatible avec des systèmes de spectroscopie à résolution temporelle. Il permet d'effectuer des acquisitions rapides sur des échelles de temps allant de la nanoseconde à la milliseconde. Cette caractéristique est utile pour l'étude de cinétiques de transformation de phase ou de réactions. L'intensificateur de l'ICCD est composé de trois éléments principaux : une photocathode, une plaque de micro-canaux ou MCP (*Micro Channel Plate*) et un écran phosphorescent. Ces différents composants sont représentés sur la figure 13.

Le principe de fonctionnement d'un détecteur ICCD est décrit comme suit : les photons incidents éclairent une photocathode et sont convertis en électrons. Ces derniers sont focalisés dans un disque constitué de micro-canaux MCP qui assure l'amplification des électrons par un effet de cascade lors des collisions avec ses différentes parois métallisées. Ainsi, des milliers d'électrons sont générés. Une tension comprise entre 4 et 8 kV est appliquée entre les deux faces des micro-canaux afin d'acheminer ces électrons sur un écran

phosphorescent, qui se charge de reconvertir les électrons en photons. Ces derniers sont acheminés via un réseau de fibres optiques reliant l'écran phosphorescent au détecteur CCD. Au cours de cette étude, nous avons utilisé un détecteur intensifié ICCD du modèle DH720 commercialisé par la société Andor.

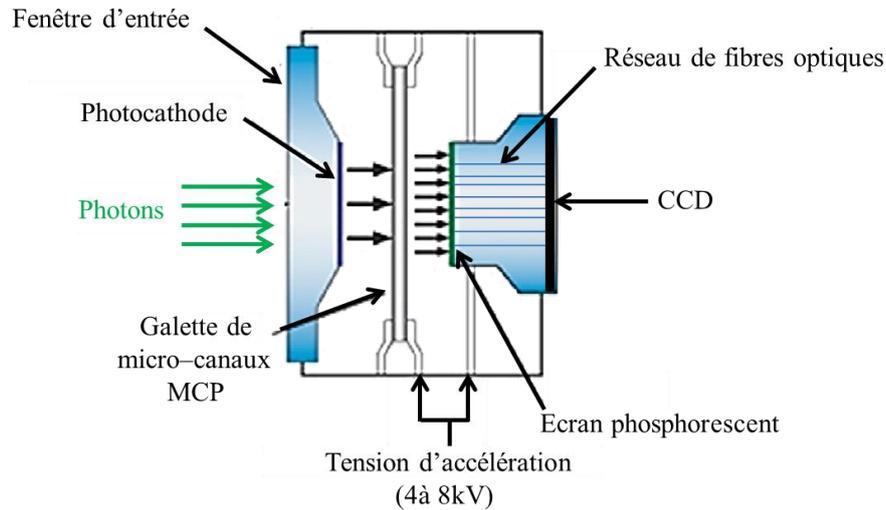


Figure 13 : Principe d'un détecteur intensifié ICCD « technologie Andor »

La dimension de ce détecteur ICCD est de 1024 x 256 pixels avec une taille de pixel de 26 μm x 26 μm . Compte tenu du fait que l'intensificateur est un tube de 25 mm de diamètre, la zone éclairée du détecteur ICCD est réduite à 960 x 256 pixels. Cette zone est illustrée sur la figure 14.

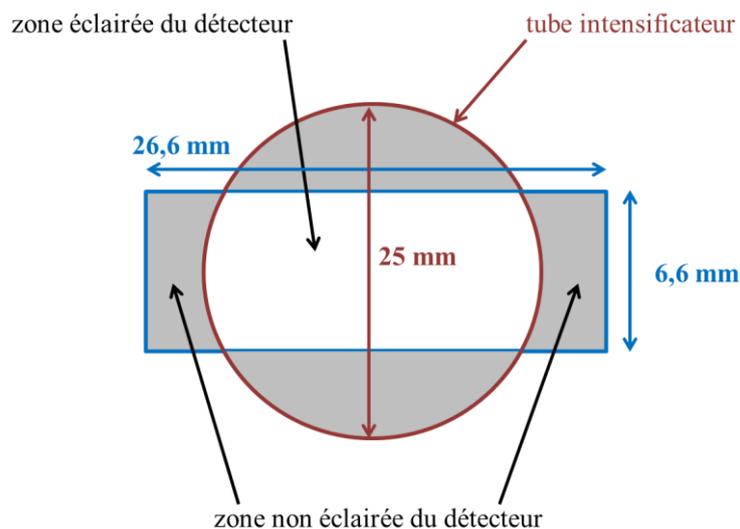


Figure 14 : Représentation de la zone éclairée par l'intensificateur du détecteur ICCD

Ce détecteur est équipé de deux systèmes de refroidissement. Tout d'abord, un refroidissement thermoélectrique assuré par des modules Peltier permet d'atteindre une température de -15 à -20°C . Un autre système de refroidissement externe avec un circuit d'eau est utilisé également. En couplant ces deux systèmes de refroidissement, la température atteinte par le détecteur ICCD est de -25°C . Elle améliore notablement le niveau de bruit du détecteur.

L'utilisation d'un détecteur intensifié ICCD permet de synchroniser l'ouverture de la porte du détecteur sur des impulsions lasers : l'intensificateur peut être commuté sur des temps de l'ordre de la nanoseconde, via l'application de la haute tension d'accélération. Le principe de la synchronisation de l'ouverture de l'ICCD sur l'impulsion laser est représenté sur la figure 15.

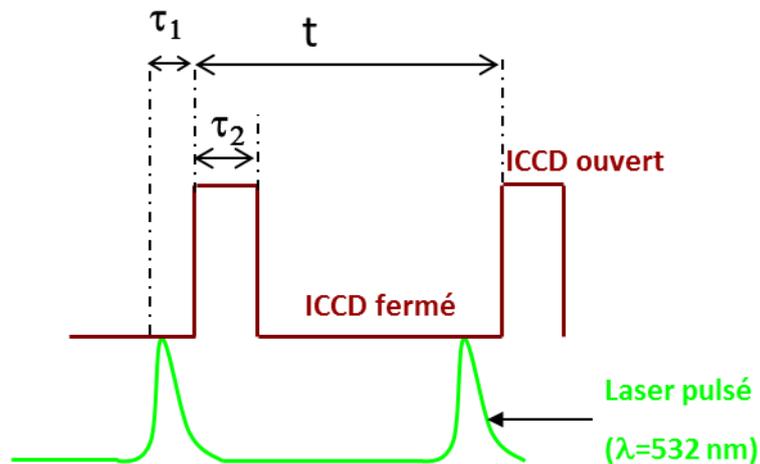


Figure 15 : Synchronisation de l'ouverture du détecteur ICCD sur une impulsion laser.

Le délai noté τ_1 correspond au retard entre l'émission de l'impulsion électrique laser et l'ouverture du détecteur. L'échelle des délais est définie expérimentalement par rapport à une origine (délai=0) qui est l'impulsion électrique TTL (*Transistor Transistor Logic*) fournie par l'électronique du laser. Cette impulsion déclenche l'impulsion laser (ouverture de la cellule Q-switch de la cavité laser), le 'pulse optique' donc. Le temps entre les deux est lié à la transmission du signal électrique dans l'alimentation laser, au temps de réaction de l'électronique haute tension de commande du Q-switch, et enfin au temps de réaction de la cellule Q-switch elle-même. Ce temps dépend des paramètres expérimentaux (courant diodes et donc puissance laser, fréquence de répétition du laser), mais aussi des impédances de la connectique entre les deux éléments, qui peuvent varier légèrement. Ce temps est de l'ordre de 300 à 600 nanosecondes suivant ces paramètres.

Dans la suite de ce travail, on s'intéressera surtout à la position du pulse optique, qui est l'origine physique $t=0$ de l'échelle des phénomènes dépendants du temps qui nous intéressent. Mais parfois, pour certaines figures notamment, on conservera les données expérimentales brutes, avec un $t=0$ correspondant au pulse électrique. Dans tous les cas, pour éviter la moindre ambiguïté, l'origine des temps (électrique ou optique) sera mentionnée.

La largeur de la porte du détecteur notée τ_2 est associée au temps d'ouverture du détecteur et t correspond à la période entre deux impulsions laser. Ces deux paramètres temporels (τ_1 et τ_2) sont contrôlés à l'aide d'un générateur interne à retards (*Digital Delay Generator*) intégré à l'alimentation du détecteur ICCD. On peut ainsi positionner où l'on veut l'ouverture du détecteur par rapport à l'impulsion laser. A partir des deux paramètres t et τ_2 , il est possible de calculer le facteur de réjection de l'émission thermique noté r , qui est défini par la relation suivante.

$$r = \frac{t}{\tau_2} \quad (22)$$

Si nous utilisons une fréquence de répétition des impulsions laser de 1000 Hz, soit $t=1$ ms et un temps ouverture du détecteur $\tau_2=30$ ns, le facteur de réjection r obtenu est de 3.10^4 . La synchronisation de l'ouverture du détecteur ICCD sur une impulsion laser sera utilisée dans ce travail pour s'affranchir des signaux qui perturbent la réponse Raman tels que la luminescence et l'émission thermique. Cette opération doit être effectuée systématiquement avant toute analyse. De plus, nous devons vérifier que la calibration en nombre d'ondes est conservée lorsqu'on passe d'un détecteur CCD à un ICCD.

La procédure de calibration utilisée lors du passage d'un détecteur CCD à un ICCD consiste à enregistrer un spectre d'un matériau étalon (Si, diamant) à l'aide du spectromètre T64000 équipé de son détecteur CCD, qui est préalablement calibré en nombre d'ondes. Ensuite, les différents paramètres d'acquisitions sont enregistrés tels que : la position du centre du réseau, le type de réseau utilisé, la focale du spectromètre et la longueur d'onde du laser. Ces valeurs sont introduites dans le logiciel « Solis » d'Andor qui contrôle le détecteur ICCD. Nous émuloons en fait un spectromètre virtuel, de caractéristiques identiques au T64000, sur le logiciel de la caméra Andor. Le système de commande de l'instrument est constitué de trois PC. L'un contrôle le spectromètre T64000 (position des réseaux, configuration optique macro/micro, simple/triple spectromètre, ouverture des shutters, etc...)

et l'autre contrôle la caméra Andor. Un troisième PC gère le laser pulsé (courant diodes, fréquence de répétition, etc.).

La figure 16 représente un exemple de deux spectres Raman d'une céramique de zircon monoclinique $m\text{-ZrO}_2$, enregistrés dans les mêmes conditions en utilisant un détecteur CCD et un ICCD. Ces spectres ont été enregistrés à la température ambiante avec un laser impulsionnel à 532 nm, le temps d'acquisition de chaque spectre est de 1 s et le réseau utilisé est un 1800 tr/mm.

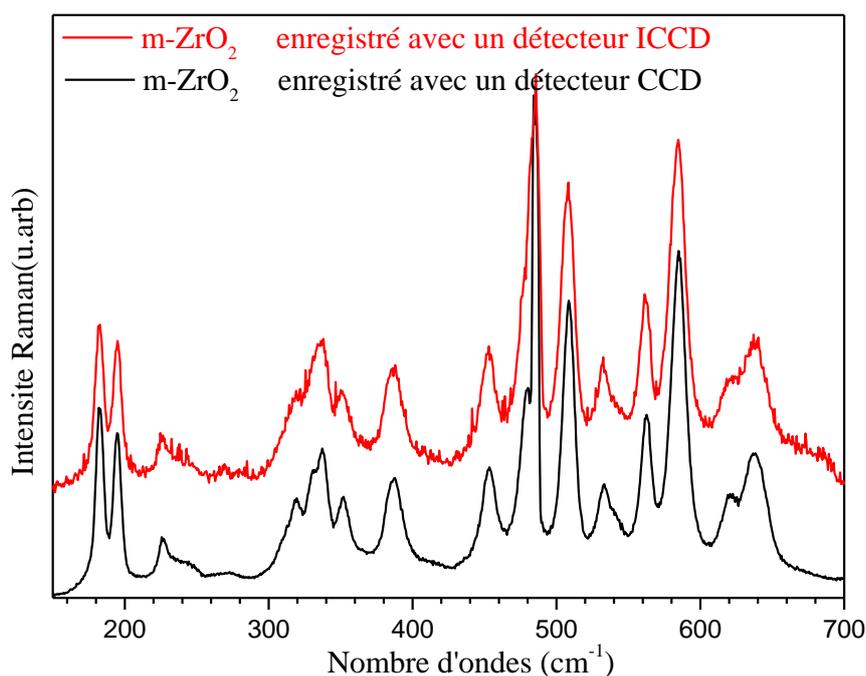


Figure 16 : Spectres Raman de zircon monoclinique enregistré avec deux détecteurs CCD et ICCD dans les mêmes conditions ($\lambda=532$ nm, $t_{\text{acc}}=1$ s/spectre, réseau 1800tr/mm)

Les résultats obtenus montrent que la calibration en nombre d'ondes est respectée lorsqu'on passe du détecteur CCD à l'ICCD. De plus, notons que le spectre de zircon obtenu avec un CCD a un meilleur rapport signal sur bruit comparé à celui obtenu avec un ICCD. Ceci est dû à la bonne sensibilité du détecteur ainsi qu'à son refroidissement à l'azote liquide, mais aussi et surtout à l'absence d'intensificateur. Ceci a motivé l'optimisation de la voie Pockels qui sera décrite par la suite pour une utilisation à haute température.

Les détecteurs CCD et ICCD sont tous les deux des parties essentielles au fonctionnement de notre système. Le choix du meilleur couple entre la source laser et le système de détection est primordial. Il permet de maximiser le potentiel du spectromètre dans son ensemble et d'obtenir un rapport signal sur bruit optimal suivant l'application voulue.

Cependant, il est également nécessaire de considérer les sources de bruits générés par ces détecteurs.

L'utilisation des détecteurs CCD et ICCD entraînent des sources primaires de bruits qui sont de différents types. Elles peuvent être liées à la lumière utilisée, causées par les électrons (thermiques) ou encore générées lors de la lecture par le détecteur.

Le bruit du signal encore appelé 'bruit des photons' noté N_{signal} provient des fluctuations statistiques du nombre de photons émis par un objet. Les photons reçus par le détecteur suivent une statistique de Poisson. Cette source de bruit est intrinsèque à la détection du signal lui-même. Le bruit du signal est proportionnel à la racine carrée de l'intensité du signal. Il est décrit par une distribution de Poisson donnée par la relation [76].

$$N_{\text{signal}} = G \times F \times \sqrt{\eta \phi_p t_d} \quad (22)$$

G est le gain d'intensification des électrons, pour un détecteur ICCD ($G = 1$ pour le cas d'un détecteur CCD car l'intensification est inexistante). F est le facteur qui mesure le bruit introduit par le processus d'intensification. Dans le cas d'un détecteur ICCD, le facteur F est fonction du gain d'intensification, il est compris entre 1.3 et 2 [77]. η est l'efficacité quantique, elle correspond au rapport du nombre de charges collectées sur le nombre de charges incidentes à la surface du détecteur. ϕ_p est le flux moyen de photons incidents par unité de temps et de pixel. t_d correspond au temps d'intégration de chaque spectre exprimé en seconde.

Une seconde source de bruit provient des électrons générés thermiquement dans le détecteur CCD. Cette source de bruit est encore appelée le « bruit noir » noté N_{dark} . Elle correspond au signal non nul enregistré en l'absence de photon incident sur le détecteur. Elle est liée au nombre d'électrons créés thermiquement et s'exprime par la relation suivante :

$$N_{\text{dark}} \propto \sqrt{\text{electrons créés thermiquement}} \quad (22)$$

Ce bruit s'élimine simplement en effectuant la différence entre deux mesures dont l'une est réalisée avec excitatrice et l'autre sans excitatrice. Le refroidissement du détecteur permet aussi de réduire considérablement cette source de bruit.

Le bruit de lecture est le bruit généré par le circuit électronique lors de la conversion de la charge de chaque pixel en un nombre proportionnel à l'intensité de la lumière numérisée.

Il est noté $N_{lecture}$ et dépend de la qualité de l'amplificateur de lecture, du processus de conversion du signal analogique au numérique ainsi que de la vitesse de lecture.

Le bruit total généré par un détecteur CCD ou ICCD, noté $N_{détecteur}$, est donné par la relation suivante :

$$N_{détecteur} = \sqrt{[N_{dark}]^2 + [N_{lecture}]^2 + [N_{signal}]^2} \quad (22)$$

2.2.3 Système dispersif

Le spectromètre T64000 est constitué de trois étages de dispersion, il comporte un pré monochromateur correspondant aux deux premiers étages et un spectrographe qui constitue le troisième étage. Le système de dispersion est illustré sur la figure 8. Les principales caractéristiques de ce spectromètre peuvent être résumées par la focale de chaque étage notée $f = 640$ mm, une ouverture numérique de $f/7.5$ et des réseaux d'une taille de $76*76$ mm². Les trois principaux modes de fonctionnements de ce spectromètre sont les suivants :

- Le mode simple monochromateur
- Le mode triple soustractif
- Le mode triple additif.

Dans le mode simple monochromateur, la lumière est directement envoyée au troisième étage du spectromètre sans passer par le pré-monochromateur. Une roue de sélection, illustrée sur la figure 8, permet d'envoyer le faisceau provenant de la diffusion de l'échantillon directement dans la fente d'entrée du spectrographe. Un filtre Edge, de type passe-bas ou un filtre Notch coupe-bande, est placé avant la fente d'entrée du monochromateur. Il permet d'éliminer la diffusion Rayleigh. La lumière est ensuite dispersée par un réseau et analysée par un détecteur CCD ou ICCD. Cette configuration donne le signal Raman le plus intense.

Le mode simple monochromateur a été utilisé principalement pour l'acquisition des spectres des matériaux ayant des raies Raman dans une gamme spectrale supérieure à 150 cm⁻¹ à cause de la coupure du filtre Edge (ou Notch) qui empêche de travailler aux plus bas nombre d'ondes. Nous avons utilisé un réseau à 1800 tr/mm, afin d'obtenir des raies Raman mieux résolues.

La figure 17 illustre un exemple d'une comparaison entre deux spectres Raman enregistrés avec un réseau 600 tr/mm et un 1800 tr/mm sur une poudre d'oxyde de scandium Sc_2O_3 . Ces spectres ont été enregistrés à la température ambiante, en mode simple monochromateur. Les mesures ont été effectuées avec une excitatrice laser à 514.5 nm et chaque spectre a été enregistré avec un temps d'acquisition de 60 s. Le spectre de couleur noire est obtenu avec un réseau 600 tr/mm et celui en rouge avec un réseau de 1800 tr/mm. Les résultats obtenus montrent, comme attendu, que les raies Raman du spectre enregistré avec un réseau de 600 tr/mm sont plus larges comparées à celle obtenues avec un réseau de 1800 tr/mm qui sont mieux définies.

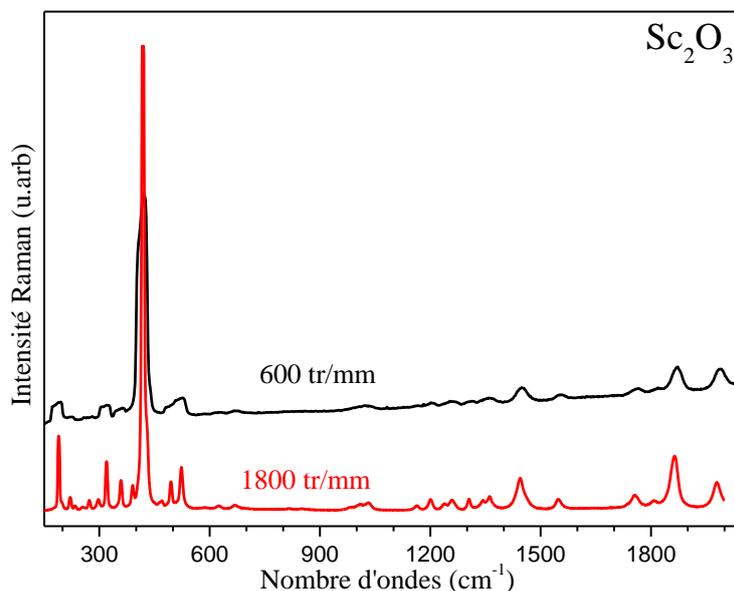


Figure 17 : Spectres Raman de Sc_2O_3 enregistrés avec des réseaux 600 tr/mm et 1800 tr/mm ($\lambda=514.5$ nm, $t = 60$ s/spectre).

Le mode triple additif est particulièrement adapté pour des mesures à haute résolution spectrale. Dans ce mode, les dispersions des trois réseaux sont additionnées pour obtenir la meilleure résolution spectrale, aussi faible que $0,13 \text{ cm}^{-1}$ à 647 nm. Cependant, l'intensité Raman collectée avec ce mode est fortement atténuée à cause des dispersions successives de la lumière à travers les trois étages des monochromateurs. Pour cette raison, nous n'avons pas utilisé le mode triple additif. De plus, notre intérêt se portant essentiellement sur la gamme haute température, les élargissements (anharmonicité, désordre) qui se produisent alors rendent sans intérêt de telles mesures haute résolution.

Le principe de fonctionnement du mode triple soustractif consiste à utiliser un pré monochromateur qui joue le rôle d'un filtre passe-bande accordable pour éliminer la diffusion

Rayleigh. Ce pré-monochromateur est constitué des deux premiers étages (figure 8). Il est composé de deux réseaux de diffraction de 1800 tr/mm séparés par une fente. L'intensité lumineuse provenant de l'interaction entre le laser et l'échantillon passe à travers la fente 1 d'entrée du spectromètre (fente 1, figure 8). Ce faisceau laser est d'abord envoyé sur un premier réseau qui disperse la lumière en ses différentes valeurs de nombre d'ondes. La lumière polychromatique est ensuite focalisée sur la deuxième fente (fente 2) qui permet d'éliminer la Rayleigh. La lumière issue de la fente 2 est dirigée sur un second réseau afin de compenser la dispersion en nombre d'ondes du premier réseau : on récupère un faisceau lumineux non dispersé, et limité en fréquence par la largeur de la fente 2. Cette lumière est enfin focalisée sur la fente d'entrée du spectrographe. Dans cet étage, un troisième réseau de 1800 tr/mm ou 600 tr/mm va séparer la lumière en ses différents nombres d'ondes et le spectre Raman sera enregistré sur le détecteur. Cette configuration permet d'effectuer des analyses près de la raie Rayleigh à de bas nombre d'ondes (jusqu'à 10 cm^{-1}). Ce mode a été principalement utilisé dans ce travail pour étudier des matériaux qui possèdent des raies Raman en dessous de 150 cm^{-1} . Etant donné que des analyses sont effectuées sur des échantillons en mode micro et macro Raman, il est important d'avoir des informations sur la résolution du dispositif.

2.3 Résolution spatiale et spectrale du spectromètre

L'interprétation des spectres Raman nécessite d'avoir certaines informations sur le dispositif utilisé, par exemple :

- La taille du spot qu'il faut utiliser pour distinguer deux zones d'un échantillon.
- La profondeur à laquelle le laser pénètre dans le matériau.
- La capacité qu'a le spectromètre à séparer deux raies distinctes assez proches l'une de l'autre.

Considérons un faisceau incident qui est focalisé sur un échantillon à travers l'objectif d'un microscope. Celui-ci arrive sur l'échantillon avec un angle d'incidence θ par rapport à la normale avant d'être rétrodiffusé comme illustré sur la figure 18.

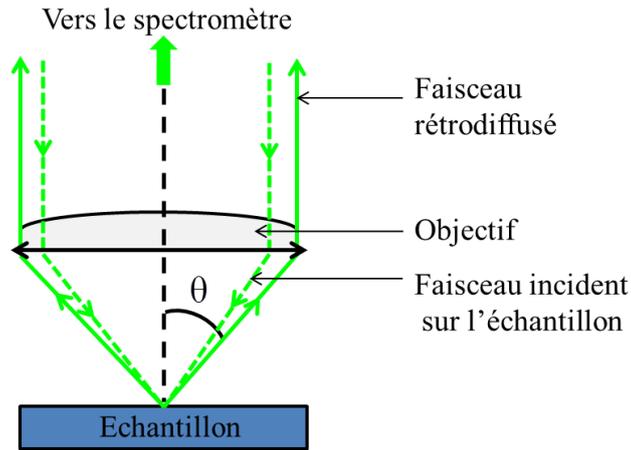


Figure 18 : Représentation schématique de la focalisation d'un laser sur un échantillon à travers l'objectif d'un microscope.

L'objectif du microscope est caractérisé par une ouverture numérique noté NA, définie par la relation suivante :

$$NA = n \sin \theta \quad (22)$$

n est l'indice de réfraction de l'air ($n = 1$) et θ l'angle de collection maximale de la lumière rétrodiffusée. L'ouverture numérique est un paramètre essentiel pour l'amélioration de la résolution latérale et axiale.

2.3.1 Résolution latérale

La résolution latérale est la plus courte distance qui peut être distinguée entre deux objets situés à la surface de l'échantillon. Elle est fixée par le diamètre, d du spot laser sur l'échantillon. Ce diamètre est approché par la formule du disque d'Airy, donnée par la relation suivante :

$$d = \frac{1.22 \lambda}{NA} \quad (22)$$

λ est la longueur d'onde du laser incident et NA l'ouverture numérique de l'objectif utilisé. D'après le critère de Rayleigh qui correspond à la plus petite distance entre deux objets infinitésimaux pouvant être distingués, la résolution latérale notée R_L est égale à la moitié de la taille du spot laser.

$$R_L = \frac{0.61 \lambda}{NA} \quad (22)$$

Théoriquement, il faut privilégier les faibles longueurs d'onde et les grandes valeurs d'ouverture numérique pour obtenir une meilleure résolution latérale. Par exemple, pour un objectif x100 qui a une ouverture numérique $NA = 0.90$ et avec une raie laser à 457.9 nm, la valeur de la résolution théorique vaut $R_L = 0.31 \mu\text{m}$. Cette résolution latérale peut être également déterminée de manière expérimentale.

Dans ce cas, la méthode consiste à effectuer une acquisition le long d'une ligne qui passe sur deux phases distinctes d'un matériau. Le profil d'intensité d'une raie, présente dans une des phases du matériau, est représenté tout au long de la ligne. Ensuite, la dérivée première de ce profil d'intensité est calculée, afin de déterminer la largeur à mi-hauteur. Cette valeur correspond au diamètre du spot laser et sa moitié est la résolution latérale. Cette méthode a été utilisée afin déterminer expérimentalement la résolution latérale.

Le matériau choisi pour cette étude est un multi-graphène déposé sur un substrat de silicium (figure 19a). Ce matériau est le « candidat parfait », car le silicium ou le multi-graphène possèdent un signal intense en Raman. En outre, la surface de l'échantillon est plane, ce qui permet de conserver la focalisation au niveau de l'interface des deux matériaux (Silicium/multi-graphène) afin d'acquérir plusieurs spectres.

Les spectres Raman ont été enregistrés de la zone 1, constituée de silicium, jusqu'à la zone 2 riche en graphène (le long de la ligne en pointillé rouge, figure 19a). Un laser de longueur d'onde 457 nm et un objectif x100 ($NA = 0.90$) ont été utilisés lors de l'analyse. La variation de l'intensité de la raie Raman du silicium située à $520,5 \text{ cm}^{-1}$ a été mesurée le long de la ligne (figure 19b).

Dans la zone 1, l'intensité de la raie du silicium est maximale, celle-ci décroît progressivement au fur et à mesure qu'on se rapproche de l'interface entre le silicium et le graphène jusqu'à une valeur minimale dans la zone 2 (graphène). La dérivée première du profil de l'intensité de la raie du silicium a été ensuite calculée comme l'illustre la figure 19c. La courbe obtenue a été ajustée avec un profil gaussien, dont la largeur à mi-hauteur est égale à $0.69 \mu\text{m}$. Cette valeur correspond au diamètre du spot laser, soit une résolution latérale de $0,34 \mu\text{m}$. La valeur expérimentale de la résolution latérale, $R_{L\text{exp}} = 0,34 \mu\text{m}$ est sensiblement égale à la valeur théorique ($R_L = 0.31 \mu\text{m}$) calculée dans ces conditions. Notons que cette comparaison est valable quel que soit le couple de matériaux utilisé.

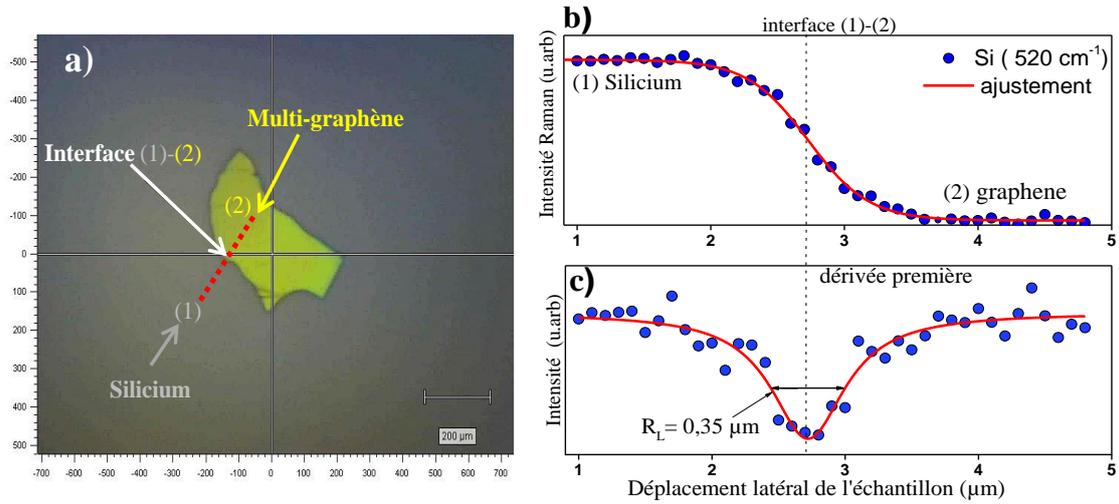


Figure 19 : a) Image optique d'un multi-graphène (zone 2) déposé sur un substrat de silicium (zone 1). b) Profil d'intensité de la raie Raman du silicium située à 520,5 cm⁻¹ (points bleus) enregistrés le long de la ligne en pointillés rouges entre zone 1 et zone 2. c) Dérivée première du profil d'intensité Raman. La ligne rouge est la courbe d'ajustement (profil gaussien).

2.3.2 Résolution axiale

La résolution axiale, notée ΔZ , est la distance minimale entre deux objets distincts qui peuvent être analysés le long de l'axe optique. Elle est liée à la pénétration du laser dans le matériau qui dépend de la longueur d'onde du laser λ utilisée de l'indice de réfraction du matériau, n et de l'ouverture numérique NA . La résolution axiale d'un microscope conventionnel, pour un objectif donnant un faisceau gaussien est donnée par la relation suivante[78].

$$\Delta Z = \frac{2n^2 \lambda}{\pi NA^2} \quad (22)$$

L'utilisation d'un microscope confocal améliore la résolution axiale, d'après la relation suivante[79].

$$\Delta Z \approx \frac{4.4n \lambda}{2\pi NA^2}$$

Ces formules sont valables pour des matériaux non opaques.

2.3.3 Résolution spectrale

La résolution spectrale est la capacité d'un spectromètre de séparer deux raies Raman ayant la même intensité et la même largeur à mi-hauteur. Cette résolution spectrale dépend de différents paramètres parmi lesquelles : la focale du spectromètre, l'ouverture de la fente d'entrée du spectromètre, le réseau de diffraction, la longueur d'onde du laser et le détecteur CCD. Le rôle respectif de chacun de ces paramètres sur la résolution spectrale est décrit au paragraphe suivant.

- La focale du spectromètre est la distance qui sépare la fente du spectromètre et le premier miroir parabolique dans une configuration où le faisceau optique est parallèle entre miroir parabolique et réseau). Plus la focale est importante, meilleure est la résolution. Par exemple, le spectromètre T64000 a une focale équivalente de $f = 640 \times 3$ mm en mode triple additif.
- Le choix de la largeur de l'ouverture de la fente d'entrée du spectromètre est important : plus la largeur de la fente est grande, moins la résolution sera bonne. Toutefois si les fentes sont très serrées le signal Raman est atténué.
- Le réseau dans un spectromètre permet de disperser le signal sur le détecteur en déviant chaque longueur d'onde à un angle légèrement différent. Plus la densité de traits du réseau est élevée, meilleure est la résolution spectrale.
- Le choix de la longueur d'onde est essentiel pour obtenir une meilleure résolution spectrale. En effet, la résolution spectrale décroît quand la longueur d'onde de l'excitatrice laser passe de l'infrarouge à l'UV.

Sachant que ces différents paramètres ne sont pas indépendants, il est important de définir les conditions optimales de travail.

2.4 Configuration de travail

Dans le cadre de ce travail, nous avons répertorié dans le tableau ci-dessous ces configurations d'analyse qui ont été utilisées pour des mesures Raman à basse et à haute température.

	Mesures à température ambiante	Mesures in situ à haute température
Source continue= laser Ar/Kr multi-longueur d'ondes	La puissance de travail est comprise entre 0.03 et 9 mW . Elle est adaptée aux matériaux photosensibles	Les lasers vert (514.5 nm), bleu (488 nm) et violet (457. 9 nm) sont utilisés pour des analyses <i>in situ</i> en température jusqu'à environ 1000°C
Détecteur CCD refroidi à l'azote liquide à la température de -133°C	La durée de l'analyse est comprise entre 1 s et quelques minutes suivant la réponse du matériau	L' émission thermique et le signal Raman sont enregistrés simultanément.
Source pulsée $\lambda=532 \text{ nm}$ $f= 1-35\text{kHz}$	Mode macro-Raman : L' énergie d'une impulsion est de l'ordre de 50 à 100 μJ Mode micro Raman : L' énergie d'une impulsion est comprise entre 5 et 10 μJ . La fréquence des impulsions est de 1000 Hz .	
Détecteur ICCD est refroidi à -25°C avec des modules Peltier et un circuit d'eau.	Il est utilisé sur un spectromètre Raman résolu en temps pour s'affranchir de la luminescence.	Il permet de filtrer la contribution de l'émission thermique pendant l'impulsion laser.
Configuration : Simple monochromateur	Le réseau de 1800 tr/mm est adapté car les raies Raman sont bien définies dans les phases cristallines.	Le réseau 600 tr/mm a été privilégié, car la largeur des raies augmente avec la température , et le temps d'acquisition est diminué
	La haute résolution ne fournit qu'une petite partie du spectre, par exemple un réseau 1800tr/mm ne permet que de couvrir 600 cm^{-1} sur un spectre. Tandis qu'avec un réseau de 600tr/mm , nous avons un spectre entier, soit près de 1800 cm^{-1} .	
Configuration : Triple monochromateur	Elle a été utilisée pour effectuer des analyses dans la gamme spectrale basse fréquence , comprise entre 10 et 150 cm^{-1}	
Synchronisation de l'ouverture du détecteur ICCD sur l'impulsion laser	La synchronisation du détecteur ICCD sur l'impulsion laser va dépendre de trois principaux paramètres. - Le délai noté τ_1 , - L' intensité du courant appliquée aux diodes lasers, - La fréquence de répétitions des impulsions	

Tableau 2 Résumé des conditions de travail utilisées lors de analyses.

Conclusion

Ce chapitre a présenté les aspects expérimentaux de la préparation des échantillons et des moyens utilisés en spectroscopie Raman pour augmenter la qualité des spectres lors des mesures à haute température. Pour ce faire, notre attention a été focalisée sur la méthode d'élaboration des échantillons, de la poudre à la pastille ou à la bille suivant les gammes de température à analyser. L'intérêt d'utiliser un système de lévitation aérodynamique couplé à un chauffage laser CO₂, installé sur le spectromètre Raman, a été présenté. La méthode utilisée pour calibrer le pyromètre consiste à sélectionner des matériaux étalons qui ont des transitions de phases connues sur une large gamme de température et d'ajuster l'émissivité du pyromètre et donc la température qu'il affiche à celle de la transition de phase. Ensuite, la dépendance en température d'un mode de vibration mesuré par pyrométrie est comparée à celle obtenue avec un four qui a une précision de $\pm 5^\circ\text{C}$ sur une gamme de températures jusqu'à 1500°C . L'accord entre ces deux méthodes valide la température mesurée. La seconde partie a été consacrée aux fonctionnalités du spectromètre Jobin-Yvon T 64000. Cette description est axée autour de la question suivante : « comment améliorer l'intensité Raman ? ». Pour ce faire, une description détaillée du spectromètre a été effectuée tout en justifiant le choix des configurations utilisées. Parmi les facteurs les plus importants, nous citerons : le choix du type de laser utilisé (continu ou pulsé), la configuration du spectromètre (simple monochromateur, triple soustractif) ou encore le type de détecteur choisi (CCD ou ICCD). Parmi ces configurations, nous avons choisi de combiner l'utilisation de source pulsée avec une détection synchrone ICCD. Après avoir présenté tous ces choix méthodologiques visant à optimiser la qualité du signal, le chapitre suivant sera consacré à une utilisation particulière de la résolution temporelle en Raman, pour l'identification et la séparation de certains phénomènes physiques.

Chapitre 3

Dépendance temporelle et spectroscopie Raman

Introduction	93
3.1 Diffusion Raman et luminescence.....	93
3.1.1 Mise en œuvre de la dépendance temporelle	97
3.1.2 Séparation des raies Raman et de luminescence de la zirconne.....	99
3.1.3 Dépendance temporelle de la réponse optique de ThO ₂ irradié.....	104
3.2 Le Raman résonnant et non résonnant	115
3.2.1 Matériaux résonnants	116
3.2.2 Matériaux non résonnants	119
3.3 Dépendance temporelle des réponses Raman résonnante et non résonnante....	121
3.4 Recherche de potentiels artefacts liés au dispositif.....	133
3.5 Résultats optimisés de la dépendance temporelle des diffusions Raman résonnantes et non résonnantes	138
Conclusion.....	142

Introduction

La spectroscopie Raman résolue en temps est une méthode particulière de la diffusion Raman. La résolution temporelle ouvre de nouvelles possibilités, comme la caractérisation des processus d'émission de lumière et l'étude de transitions vers les niveaux électroniques excités. Son utilisation reste encore peu fréquente. En effet, peu de recherches se sont intéressées à la dépendance temporelle de processus de diffusions et d'émissions sur une large gamme temporelle allant de quelques centaines de nanosecondes à la milliseconde. De ce fait, il y a un réel besoin d'optimiser les méthodes de résolution temporelle. N'est-il pas judicieux de se poser les questions suivantes ? Comment utiliser cette méthode pour séparer aisément diffusion Raman et luminescence ? Y a-t-il une séparation temporelle entre les diffusions Raman résonnantes et non résonnantes ? Dans ce chapitre, notre attention sera portée autour de deux points : l'étude de la dépendance temporelle de luminescences induite par des défauts physiques, chimiques ou créés par irradiation, et une approche très originale sur la dépendance temporelle des diffusions Raman non résonnante et résonnante.

3.1 Diffusion Raman et luminescence

L'une des principales difficultés qui limite les applications de la spectroscopie Raman est la présence de la luminescence [80]. Elle se manifeste par la présence de bandes, souvent larges et intenses, qui masquent la contribution du signal Raman. Cette luminescence correspond à l'émission de lumière par l'échantillon, suite à l'absorption de photons du faisceau laser incident.

Au cours de ce phénomène, les atomes qui sont dans un état excité relaxent afin de retrouver un état métastable. Pendant cette relaxation, il n'y a pas d'émission de photons : on parle de relaxation non radiative. Pour retrouver son état fondamental, le système émet spontanément un photon dont l'énergie est inférieure à celle absorbée. Il se produit ainsi une transition dans laquelle un électron passe vers un niveau moins énergétique en libérant un photon [81]. Le processus de luminescence est représenté sur la figure 1.

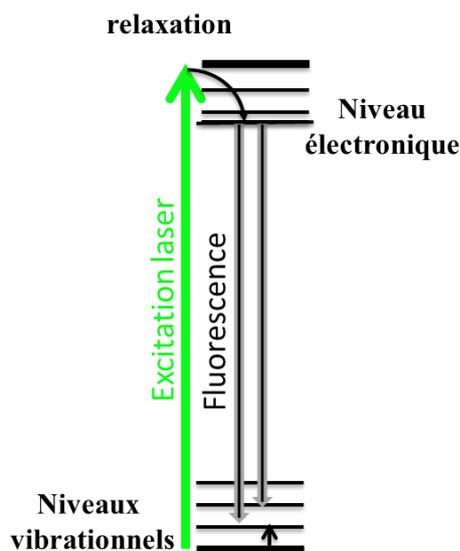


Figure 1 : Diagramme d'une transition électronique au cours de la luminescence

La luminescence dans les matériaux cristallins est activée par des centres d'émission [81]. Ces activateurs peuvent être créés par la présence de défauts physiques tels que des lacunes, des interstitiels et des dislocations ou par la présence d'éléments chimiques particuliers dans le matériau comme des impuretés ou des constituants de base.

Il existe plusieurs méthodes pour s'affranchir de la contribution de la luminescence sur les spectres Raman, parmi lesquelles nous pouvons citer l'utilisation de différentes longueurs d'ondes laser, l'optimisation de la polarisation, une augmentation locale de la température de l'échantillon (qui peut favoriser une désexcitation non radiative) et la résolution temporelle. Chacune de ces méthodes sera décrite par la suite.

Utiliser différentes longueurs d'ondes laser est une méthode qui permet d'éviter les excitations électroniques qui provoquent la luminescence [81], en sortant de la bande d'absorption correspondante. En effet, les raies associées à la diffusion Raman conservent les mêmes nombres d'ondes relatifs tandis que les bandes attribuées à la luminescence vont se déplacer (en échelle de nombre d'ondes relatifs) suivant la longueur d'onde de l'excitatrice laser, puisqu'elles sont fixes sur l'échelle absolue des nombres d'onde ; on peut ainsi supprimer complètement la luminescence si l'excitatrice n'est plus dans une bande d'absorption. Cette méthode est couramment utilisée, cependant il n'est pas toujours possible de trouver la longueur d'onde adaptée. Parfois, l'utilisation des longueurs d'ondes dans le domaine du proche infrarouge ($\lambda = 1064 \text{ nm}$), assez loin des transitions électroniques les plus

courantes, permet d'obtenir l'information Raman [82]. Cependant, le rapport signal sur bruit obtenu en proche infrarouge est assez faible, l'intensité Raman étant inversement proportionnelle à la puissance 4 de la longueur d'onde. L'infrarouge peut aussi présenter des absorptions induisant des luminescences, on peut citer en particulier le cas des ions de terres rares.

Il est également possible d'utiliser d'autres méthodes comme la spectroscopie SERD (*Shift Excitation Raman Difference Spectroscopy*) [83]. Cette méthode consiste à enregistrer deux spectres Raman avec deux longueurs d'ondes λ_1 et λ_2 légèrement décalées (le plus souvent avec une source diode laser, en modifiant légèrement la température de la diode). La différence des spectres enregistrés avec chacune des excitations permet d'éliminer le signal de la luminescence.

Une autre possibilité consiste à utiliser une optimisation de la polarisation. Cette méthode a été validée par différents auteurs tels qu'Angel *et al.* [84] et Arguello *et al.* [85]. Les modes Raman sont souvent polarisés dans le cas des structures anisotropes mais aussi isotropes. Par ailleurs, l'intensité des modes Raman varie en fonction de l'orientation cristallographique. De même, la distribution anisotrope des centres d'émission dans un matériau peut induire une luminescence polarisée. Celle-ci est caractérisée par une forte variation de l'intensité de la luminescence en fonction de l'orientation cristalline [82]. Il est conseillé de sélectionner différentes orientations de polarisation afin d'utiliser celle qui limite l'intensité de la luminescence.

Un cas particulier concerne la luminescence causée par des impuretés d'origine organique présentes à la surface de matériaux inorganiques. Elle consiste à provoquer un échauffement local du matériau sous l'effet du laser. Cette opération permet de décomposer les impuretés et par conséquent d'éliminer la luminescence, en nettoyant la surface. Toutefois, cette méthode a des limites : de fait elle modifie les propriétés de l'échantillon.

Dans ce travail, l'attention sera portée sur la résolution temporelle. Cette méthode exploite le fait que les processus de diffusion Raman et de luminescence n'ont pas les mêmes temps caractéristiques.

La diffusion Raman est un processus instantané qui se produit avec des temps caractéristiques inférieurs à la picoseconde [86]. Par contre, la luminescence a une durée de vie en général beaucoup plus longue, entre une centaine de picosecondes et la milliseconde, voire plus lente

encore [87]. Certaines luminescences (dites « *long lasting emission* » peuvent perdurer sur des heures, voire des jours, comme par exemple les systèmes développés par M. Allix au CEMHTI [88].

Il est possible de séparer ces deux processus en utilisant la différence temporelle qui existe entre les photons émis lors de l'impulsion laser, donc associés à la diffusion Raman, et ceux émis pendant un long temps après l'impulsion laser, qui sont associés à la luminescence.

Les premiers travaux, réalisés pour supprimer la luminescence sur un spectre Raman, datent des années 1970, dès le début de la généralisation des études Raman avec le développement des lasers [80, 89-91]. Dès lors, plusieurs auteurs vont contribuer au développement de dispositifs Raman résolus en temps. Ces dispositifs sont regroupés en deux principales catégories [92].

La première approche 'tout optique' ou plus précisément électrooptique consiste à utiliser une porte optique contrôlée par les effets Kerr [93] (effet électrooptique quadratique) ou Pockels (effet électrooptique linéaire). La lumière transmise par la cellule Kerr ou Pockels est ensuite acheminée au détecteur CCD. Ce dispositif permet d'atteindre de hautes résolutions temporelles de l'ordre de 3 ps [86].

La seconde approche consiste à utiliser un détecteur intensifié ICCD. Il s'agit d'une méthode simple d'utilisation, dans lequel un système électronique permet de contrôler l'ouverture de la porte optique qui peut atteindre jusqu'à 80 ps [94, 95]. Cette solution est de plus en plus utilisée pour effectuer des mesures spectroscopiques, en raison de son mode automatique qui permet d'effectuer des mesures en série de cinétique rapide.

L'utilisation de détecteurs ICCD a été mise en œuvre par différents auteurs, les premiers tests datant de plus de 25 ans [96]. Un tel système avait été déjà mis en œuvre au CEMHTI au début des années 2000 [35]. Nous pouvons également citer les travaux réalisés par Martyshkin *et al.*[94], sur une poudre de HBC Hexabenzocoronene, ($C_{42}H_{18}$). Ces auteurs montrent que l'utilisation d'un Raman résolu en temps, équipé d'un détecteur ICCD qui fonctionne avec une porte optique de 150 ps et un laser titane saphir à 785 nm, est une solution adaptée pour l'étude de matériaux dont la luminescence possède des temps caractéristiques de l'ordre de 300 ps. Un travail similaire a été effectué par Gaft *et al.*[87], dans le domaine de la minéralogie. Ils montrent que l'utilisation des largeurs d'impulsion laser de l'ordre de 10 ns, combinée avec un système de détection ICCD permet de limiter la

luminescence. Jordana Blacksberg *et al.*[97, 98] ont également montré qu'un système similaire ayant une résolution temporelle de 800 ps, est adapté à l'exploration planétaire de divers minéraux hautement fluorescents et potentiellement présents sur la planète Mars.

Certes l'usage de la spectroscopie Raman résolue en temps pour éliminer la luminescence sur des spectres Raman n'est pas une méthode nouvelle. Toutefois, à notre connaissance, il existe très peu d'études qui permettent d'étudier en même temps les processus Raman et de luminescence dans le domaine temporel, allant de quelques centaines de nanosecondes à la milliseconde. Au sein du CEMHTI, nous disposons d'un spectromètre Raman équipé d'un dispositif de résolution temporelle, qui a permis, outre de premiers tests à haute température, à Tobon *et al.*[99] de mesurer les caractéristiques d'émission d'ions Cr^{3+} dans une matrice corindon : durée de vie de la transition Raman au sein du doublet d'états électroniques excités $\bar{E} \rightarrow 2\bar{A}$, et de la transition de retour au fondamental $\{\bar{E}, \overline{2A}\} \rightarrow {}^4A_2$. Dans ce travail, nous avons utilisé le même dispositif, optimisé au niveau des possibilités et des précisions de réglages.

3.1.1 Mise en œuvre de la dépendance temporelle

L'originalité de ce dispositif est qu'il ajoute essentiellement deux paramètres ajustables aux paramètres habituels de la spectrométrie Raman : le délai noté τ_1 et le temps d'ouverture du détecteur ICCD noté τ_2 (défini au chapitre 2). Ces deux paramètres permettent d'accéder sélectivement aux informations de diffusion Raman et de luminescence, si ces deux processus sont suffisamment séparés temporellement.

Les photons issus de la diffusion Raman sont collectés lorsque l'ouverture du détecteur ICCD est synchronisée sur l'impulsion optique laser. L'ouverture de l'ICCD τ_2 est décalée vers les temps longs. On augmente donc la valeur de τ_1 , et si besoin la porte du détecteur ICCD est élargie (augmentation de τ_2), afin d'enregistrer les photons issus de la luminescence. En effet, l'ouverture utilisée pour collecter la diffusion Raman est typiquement de 30 ns, elle correspond à la largeur de l'impulsion optique du laser utilisé. Une telle ouverture peut s'avérer trop faible pour détecter la luminescence, particulièrement pour des longs délais, quand l'intensité de luminescence par unité de temps devient faible. Il est alors nécessaire de

faire varier à la fois le délai et l'ouverture du détecteur ICCD, Si le souhait est de séparer ces deux processus.

Cette option d'effectuer des séries cinétiques en variant simultanément ces deux paramètres n'est pas intégrée dans le logiciel Andor Solis, qui contrôle le détecteur ICCD. Par conséquent, les acquisitions doivent s'effectuer manuellement afin de balayer la gamme temporelle d'intérêt. La fonction utilisée qui permet de relier l'ouverture du détecteur ICCD et le délai a été choisie ainsi :

$$\tau_2 = 4 + (\tau_1 - 345)^{\frac{30}{27}} \quad (23)$$

τ_1 et τ_2 sont exprimés en nanosecondes.

Cette équation a été choisie sur la base des critères ci-après, à la suite de mesures-tests non détaillées ici :

- L'ouverture du détecteur τ_2 doit être comprise entre 5 et 30 ns aux temps courts, c'est-à-dire pour des faibles valeurs de délai τ_1 , afin d'assurer une bonne sélectivité temporelle durant l'impulsion optique (et enregistrer essentiellement les photons qui proviennent de la diffusion Raman).
- Aux temps longs (entre deux impulsions successives), l'ouverture du détecteur doit être relativement grande pour collecter suffisamment de photons provenant de la luminescence.
- La plage temporelle à échantillonner avec τ_1 doit être comprise entre 346 ns et 1 ms. la valeur $\tau_1=346$ ns correspond au zéro de l'impulsion optique (voir chapitre 2) ; dans cet intervalle il est possible d'enregistrer la croissance et la décroissance de l'intensité du signal Raman et de la luminescence. De plus, le nombre de spectres enregistrés lors de la série d'acquisitions doit être raisonnable en raison de l'acquisition manuelle des spectres. La limite supérieure 1 ms correspond au déclenchement du pulse suivant ; pour sonder des temps supérieurs il faut ralentir la fréquence de répétition du laser (fixée le plus souvent à 1 kHz).

Cette loi, basée sur les critères ci-dessus, est totalement arbitraire, son seul intérêt est de balayer la gamme temporelle. Une autre loi aurait donnée des résultats comparables.

La figure 2a donne une représentation schématique du principe de filtrage temporel, utilisé pour séparer la diffusion Raman et la luminescence. Les impulsions laser sont représentées idéalement par des fonctions gaussiennes illustrées en vert. La porte du détecteur ICCD est représentée par des fonctions ‘créneau’ en noir.

La figure 2b montre l'évolution de l'ouverture du détecteur ICCD τ_2 en fonction du délai τ_1 , à chaque point de cette courbe est associé un spectre Raman.

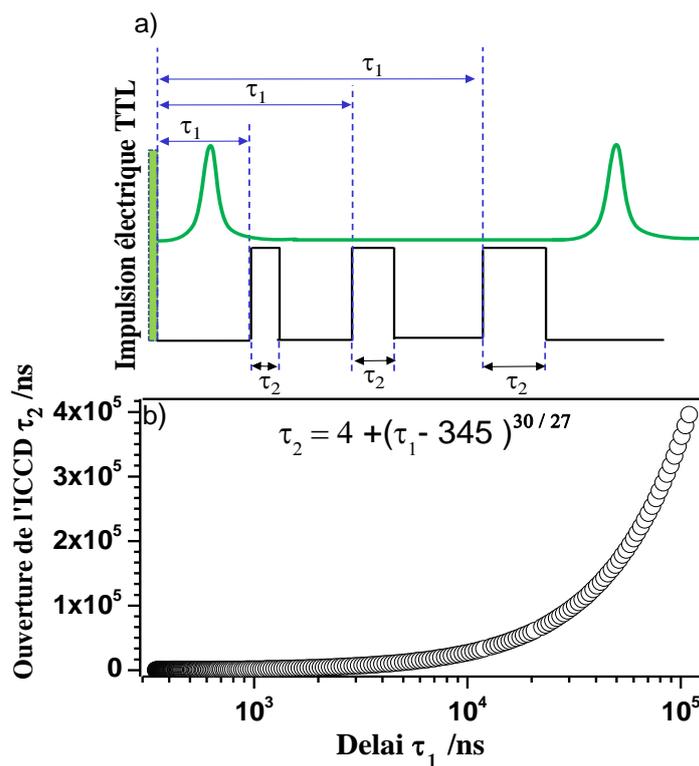


Figure 2 : a) Principe du filtrage temporel utilisé pour séparer la diffusion Raman et la luminescence b) Evolution de l'ouverture du détecteur ICCD en fonction du délai [34].

L'ensemble des spectres enregistrés avec cette séquence d'acquisition est utilisé pour reconstruire une cartographie 2D, dont l'abscisse et l'ordonnée sont respectivement associées au nombre d'ondes et au délai. Cette reconstruction permet de représenter simultanément les spectres correspondant à la diffusion Raman et ceux associés à la luminescence.

3.1.2 Séparation des raies Raman et de luminescence de la zircone

L'attention est portée sur la séparation entre diffusion Raman et luminescence sur un échantillon de zircone monoclinique m-ZrO₂. Cet oxyde a été choisi parce qu'il présente des

bandes de luminescence qui sont intenses, pour des longueurs d'ondes d'excitation dans le visible. De plus, certaines bandes de luminescence ont des largeurs comparables à celle des raies Raman, aucune distinction n'est possible simplement à la vue du spectre. La structure et les modes de vibrations actifs en Raman sont présentés en détail au chapitre suivant.

La figure 3 illustre un spectre Raman de m-ZrO₂ enregistré en 'configuration normale', c'est à dire avec un laser continu à 532 nm et un détecteur CCD.

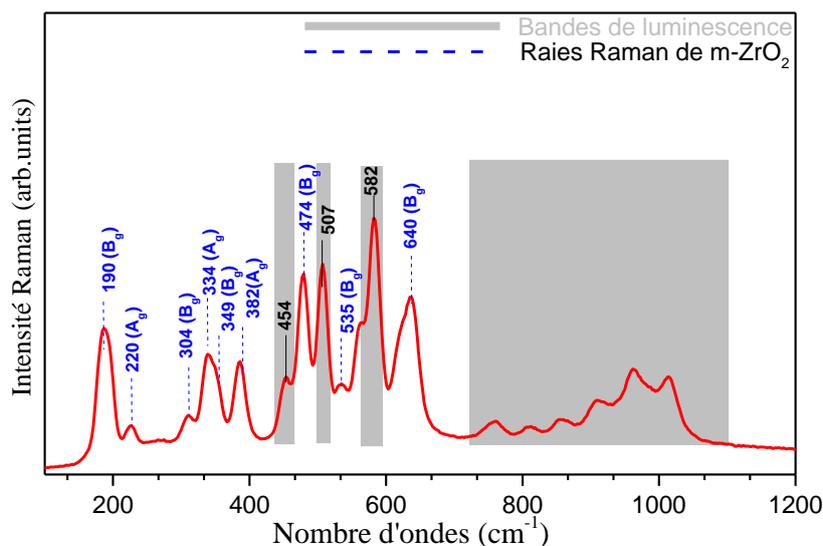


Figure 3 : Spectre Raman de la zircone monoclinique obtenu avec un laser continu à 532 nm et détecteur CCD.

Ce spectre Raman possède différentes raies dans la gamme spectrale comprise entre 150 et 1200 cm⁻¹. Les raies représentées par les traits bleus sont associées à la diffusion Raman. Elles sont similaires à celles obtenues par You *et al.* [100] sur une pastille de zircone d'une pureté de 99,95%, où ils indiquent la symétrie de chacune de ces raies. Les bandes supplémentaires situées respectivement à 454, 507, 582 cm⁻¹ et entre 700 et 1100 cm⁻¹ sont donc associées à des process de luminescence. Elles sont représentées dans les zones grises sur la figure 3. Cet échantillon, où Raman et luminescence sont clairement identifiés, va nous servir à tester et valider notre dispositif.

La séquence d'acquisition présentée précédemment à la figure 2b a été appliquée sur la zircone monoclinique à la température ambiante. Toutes les acquisitions ont été effectuées sur le même grain de l'échantillon. Les mesures Raman ont été enregistrées en mode micro Raman avec un objectif x 20. Le temps d'acquisition de chaque spectre est d'une minute.

La figure 4 est une cartographie temporelle constituée d'un total de 400 spectres. L'axe des abscisses correspond au nombre d'ondes et l'axe des ordonnées représente le délai τ_1 . Les intensités du Raman et de la luminescence sont représentées en échelle de couleurs allant du violet au rouge. Les valeurs de délais sont comprises entre 346 ns et 800 μ s. Dans cette partie, l'origine des délais (temps $\tau_1 = 0$) est prise au pulse électrique du laser, le pulse optique démarre vers 360 ns sur cette échelle. Les ouvertures du détecteur sont déterminées à partir de la relation (31).

Le spectre Raman de m-ZrO₂ obtenu précédemment en configuration normale continue est représenté en rouge sur l'insert de la figure 4a. Ce spectre contient donc différentes contributions qui sont attribuées à des raies Raman et des raies de luminescence. Cependant, en appliquant cette séquence d'acquisition de filtrage temporel, deux zones sont mises en évidence sur la cartographie. Elles correspondent respectivement à la diffusion Raman et à la luminescence.

La zone 1 est caractérisée par des faibles valeurs de délai, τ_1 situées entre 346 et 390 ns [34]. Pour des raisons de clarté, cette zone est représentée en bas de la cartographie sous forme d'insert, en zoomant les courts délais (figure 4b). L'insert situé en haut représente un spectre Raman obtenu pour une valeur de délai $\tau_1 = 364$ ns extrait de la zone 1. Les raies correspondantes sont attribuées à la contribution de la diffusion Raman. Ce processus a une courte durée de vie car il se produit entre 346 et 390 ns, sur une quarantaine de nanosecondes, ce qui correspond à la durée de l'impulsion laser.

En revanche, dans la zone 2, lorsqu'on utilise des valeurs de délais assez éloignées de l'impulsion laser de l'ordre de quelques dizaines de microsecondes, seules les bandes de luminescence sont collectées. Le spectre enregistré à la valeur de délai $\tau_1 = 146$ μ s en est une illustration. Notons tout de même que l'observation du processus de luminescence seul n'est possible que pour des larges valeurs d'ouverture du détecteur τ_2 et des grandes valeurs de délai τ_1 de l'ordre de la microseconde. En effet, dans ce cas, la luminescence est un processus dont les temps caractéristiques sont beaucoup plus longs que ceux de la diffusion Raman. De plus, l'intensité collectée par unité de temps d'ouverture du détecteur reste bien inférieure à celle de l'intensité Raman.

L'insert à gauche de la figure 4a représente l'aire de la raie Raman située entre 323 et 334 cm^{-1} (courbe en rouge). La forme asymétrique de la dépendance temporelle de l'aire des bandes

Raman (figure 4b) dépend à la fois de la forme de l'impulsion laser et de l'ouverture croissante du détecteur ICCD. La dépendance temporelle du profil d'intensité de l'aire des bandes de luminescence situées entre 800 et 1200 cm^{-1} est représentée en noir sur l'insert de gauche.

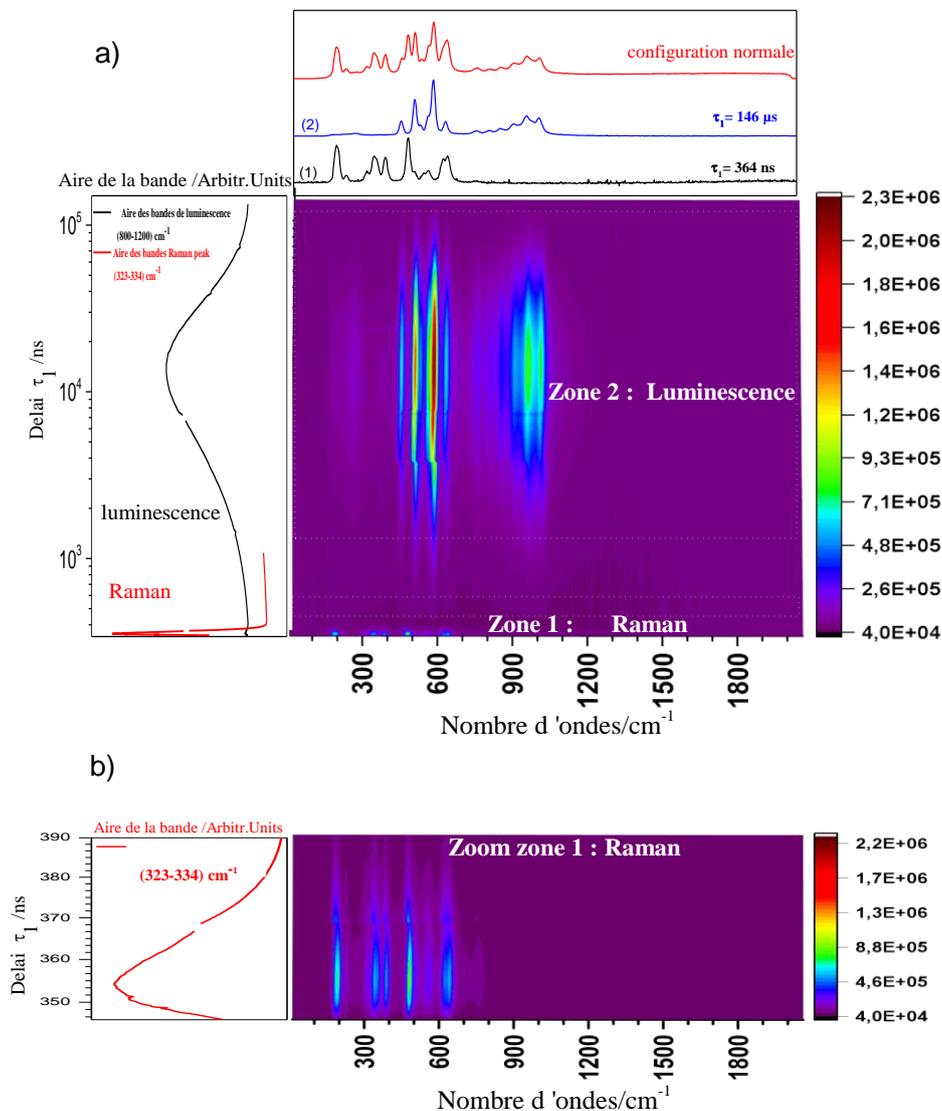


Figure 4 : a) Cartographies temporelles enregistrées sur la zircone monoclinique, qui illustrent la séparation de l'effet Raman et de la luminescence en deux zones distinctes 1 et 2. L'insert situé en haut compare un spectre de m-ZrO₂ enregistré avec un Raman en 'configuration normale-continue' avec ceux enregistrés pour des valeurs de délai $\tau_1 = 364 \text{ ns}$ et $\tau_1 = 146 \mu\text{s}$ avec un Raman résolu en temps. L'insert de gauche correspond à la dépendance temporelle de l'aire de la raie située entre 323 et 334 cm^{-1} (courbe en rouge). La courbe en noir correspond à l'aire des bandes de luminescence situées entre 800 et 1200 cm^{-1} . b) Zoom de la cartographie de la zone 1 associé à l'intensité des

raies Raman de m-ZrO₂. L'insert de gauche correspond à la dépendance temporelle de l'intensité des raies Raman dans la zone 1 [34].

L'augmentation progressive de l'aire des bandes de luminescence observée en fonction du délai à la figure 4a est principalement due à l'augmentation du temps d'ouverture du détecteur ICCD lors de l'acquisition. De fait, dans la plupart des phénomènes de luminescence, on suit la décroissance de l'émission lumineuse en fonction du temps, alors que le front de montée est très rapide. Pour s'affranchir de la contribution de l'effet de l'ouverture du détecteur, les valeurs de l'aire des bandes de luminescence 800 et 1200 cm⁻¹ ont été divisées par les valeurs des différentes ouvertures du détecteur utilisées. Ainsi les données d'intensité de luminescence sont directement comparables, mais on ne peut plus visualiser sur la même figure Raman et luminescence.

La figure 5 donne la nouvelle évolution, normalisée donc cette fois, de l'aire des bandes de luminescence notée I(t) en fonction du délai. Cette courbe a été ajustée avec une fonction exponentielle de type :

$$I(t) = \exp(-t/\tau) \quad (24)$$

τ est la durée de vie de la luminescence, la valeur obtenue après cet ajustement est de :

$$\tau = 10 \pm 2 \text{ } \mu\text{s.}$$

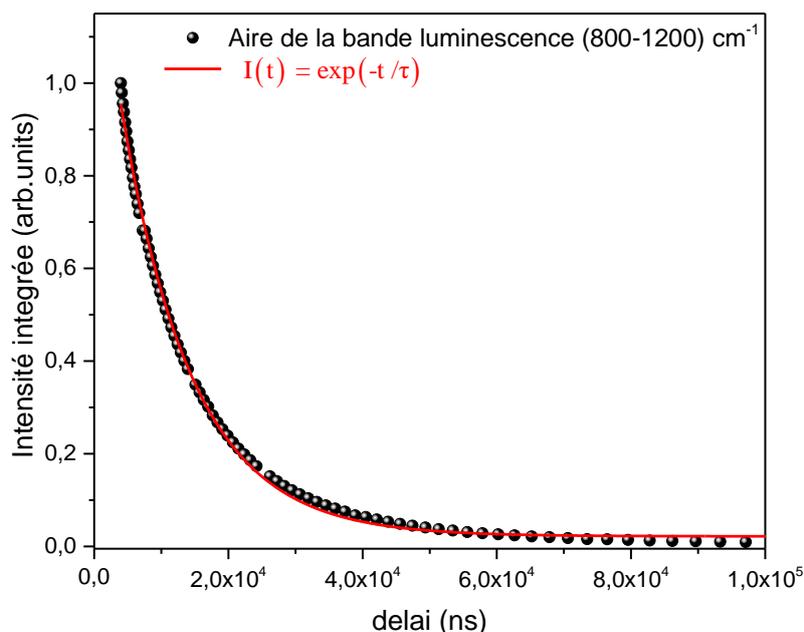


Figure 5 : Intensité intégrée normalisée des bandes de luminescence de m-ZrO₂ situées entre 800 et 1200 cm⁻¹ (intensité mesurée divisée par les valeurs d'ouverture du détecteur ICCD).

La présentation normalisée est la plus logique rigoureusement, mais vu les importantes différences d'intensité par unité de temps entre Raman et luminescence, elle ne permet pas de visualiser simultanément les deux phénomènes. Ceci justifie a posteriori l'utilisation de la loi ouverture=f (délai). Dans cette perspective, il est important de signaler que cette présentation induit des artefacts : par exemple la courbe qui donne l'intensité de la luminescence en fonction du délai (insert haut gauche fig. 4a) est le produit de l'intensité (exponentielle fig. 5) par la loi ouverture=f (délai). La croissance observée aux temps courts n'est qu'un effet de la loi ouverture /délai.

Nous allons maintenant tester le dispositif de résolution temporelle pour étudier la luminescence très particulière créée lors de l'irradiation d'un matériau.

3.1.3 Dépendance temporelle de la réponse optique de ThO₂ irradié : diffusion Raman et luminescence

L'oxyde de thorium, ThO₂, est un matériau de la famille des oxydes d'actinides. Il a une importance majeure dans le secteur de l'énergie nucléaire [101-103]. Il est utilisé comme additif dans le combustible nucléaire à base d'UO₂ (combustibles TOX) dans certains concepts de centrales nucléaires [104]. Cependant, il existe très peu d'études vibrationnelles réalisées par spectroscopie Raman sur ce matériau ayant subi des endommagements par irradiation. Cette étude a été réalisée parce que les échantillons de ThO₂ irradiés (avec des ions légers, lourds ou des électrons) présentaient des intensités de luminescence telles que le Raman était totalement inaccessible. Notre système de résolution temporelle paraissait donc bien adapté pour cette étude.

L'oxyde de thorium est un matériau qui cristallise dans une structure cubique. Chaque ion O²⁻ se trouve au centre d'un tétraèdre constitué des ions Th⁴⁺ et chaque ion Th⁴⁺ se situe au centre d'un cube avec 8 ions O²⁻ situés aux sommets [105]. Il possède la même structure que le fluorure de calcium CaF₂ (fluorine) ou l'oxyde d'uranium UO₂, ou encore la zirconite cubique. Il a un paramètre de maille de 5,6 Å [106] et possède un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$.

La figure 6 représente le spectre Raman de ThO₂ polycristallin non irradié obtenu avec une excitatrice à 532 nm avec un temps d'acquisition d'une seconde. Il est caractérisé par une raie

Raman située à 465 cm^{-1} comme dans le cas d'un monocristal de ThO_2 [107]. L'insert de la figure 6 présente la structure cristallographique de ThO_2 .

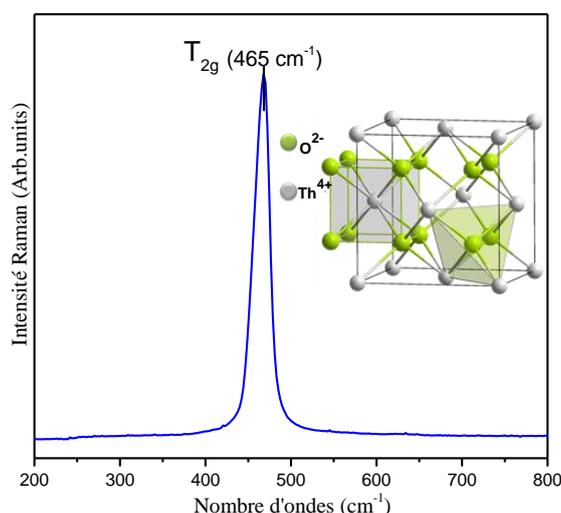


Figure 6 : Spectre Raman de l'oxyde de thorium vierge avec sa structure cristallographique.

ThO_2 possède un seul mode de vibration actif en Raman, de symétrie T_{2g} , situé à 465 cm^{-1} et un second mode actif en infrarouge de symétrie T_{1u} , situé à 282.7 cm^{-1} et vers 630 cm^{-1} pour ses composantes TO et LO respectivement [107]. L'expression du tenseur Raman T_{2g} est donnée par l'expression suivante :

$$T_{2g} = \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}$$

3.1.3.1 Oxyde de thorium irradié

Pour induire des défauts dans ThO_2 , trois sources d'irradiations ont été utilisées :

- Un faisceau d'électrons d'une énergie de 2.5 MeV (LSI Palaiseau).
- Un faisceau de particules He^{2+} d'une énergie de 21 MeV (cyclotron CEMHTI).
- Un faisceau d'ions krypton avec une énergie de 92 MeV (GANIL IRRSUD Caen).

Ces trois échantillons ont été obtenus dans le cadre d'une collaboration réalisée entre le CEA Cadarache (L. Desgranges), l'ICSM de Marcoule (N. Clavier et N. Dacheux) et le CEMHTI, pour une grande partie dans le cadre de la thèse de Ritesh Mohun.

L'oxyde de thorium non irradié est de couleur blanche. Une fois qu'il est irradié par un faisceau d'électrons, par les ions krypton ou He^{2+} , la surface de l'échantillon change de

couleur et devient bleue. Ce changement de coloration a déjà été observé lors de différentes études [108, 109].

La figure 7 montre un exemple d'une pastille de ThO_2 avant et après 2 h d'irradiation sous un faisceau d'ions He^{2+} avec une énergie de 21 MeV [108].

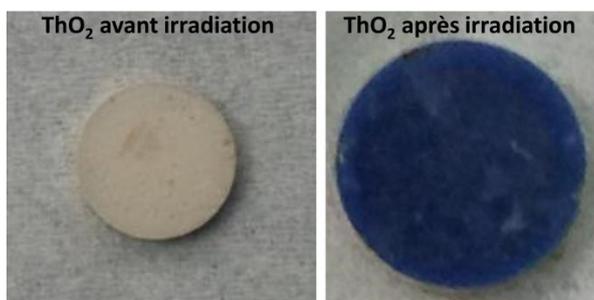


Figure 7 : Pastille de ThO_2 avant et après 2h d'irradiation sous un faisceau d'ions He^{2+} avec une énergie de 21 MeV [108].

Le changement de coloration de ThO_2 est attribué à la recombinaison des électrons et des trous qui se produit lors de la création de défauts électroniques [108]. Ces défauts électroniques sont également impliqués dans la formation des centres colorés qui peuvent être corrélés à la couleur bleue [105, 109].

3.1.3.2 Analyses vibrationnelles Raman

Si la raie T_{2g} domine le spectre sur un échantillon vierge, il est impossible d'obtenir la moindre réponse en Raman sur ThO_2 irradié, à de fortes fluences, car une très forte contribution de luminescence est présente. Si dans le cas de l'irradiation aux ions He^{2+} on peut néanmoins observer la T_{2g} , les autres raies du spectre, prises à différentes longueurs d'onde d'excitation, apparaissent à des nombres d'onde relatifs différents [108].

Par exemple, les travaux réalisés par Mohun *et al.* [108] sur un échantillon irradié aux He^{2+} avec une énergie de 21 MeV montrent qu'en utilisant une excitatrice continue de 633 nm le spectre Raman possède 4 raies supplémentaires situées respectivement à 514 cm^{-1} , 539 cm^{-1} , 590 cm^{-1} et 622 cm^{-1} (figure 8a). Lorsque le même échantillon est enregistré avec un laser 532 nm, ils observent uniquement 3 raies situées respectivement à 543 cm^{-1} , 593 cm^{-1} et 658 cm^{-1} (figure 8b).

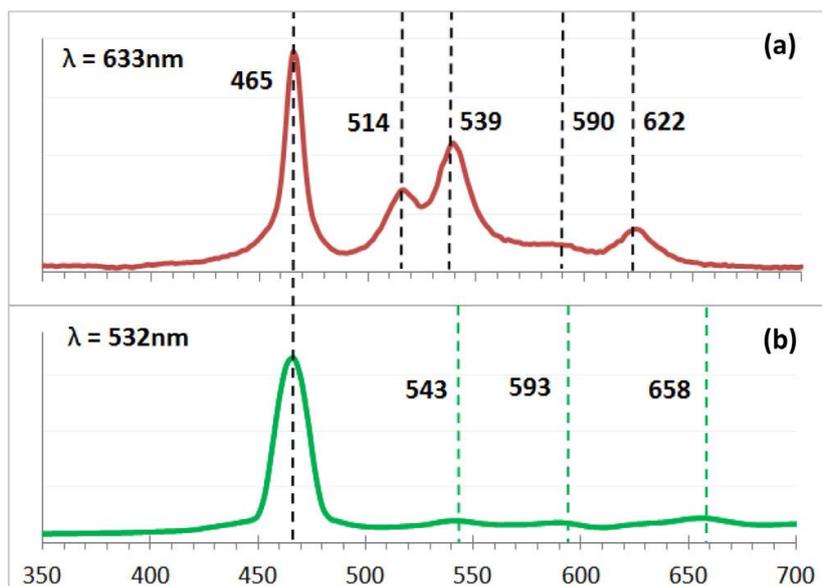


Figure 8 : Spectres Raman de ThO_2 irradié enregistrés avec un laser continu à 633 nm et 532 nm

Ces résultats montrent que toutes ces raies sont associées à la luminescence car elles ne conservent pas les mêmes positions lorsque la longueur d'onde du laser change (à l'exception peut-être de la raie 590-593 cm^{-1}). Dans d'autres cas (ions lourds et électrons), l'intensité de la luminescence est telle que même la T_{2g} est inaccessible, et ce à toutes les longueurs d'onde laser testées de 457 à 785 nm, et même à 1064 nm (test réalisé à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel, de Nantes). La comparaison des dommages d'irradiation entre UO_2 et ThO_2 était donc impossible. Ces dommages d'irradiation se manifestent dans UO_2 , ainsi que dans PuO_2 , par un groupe de trois raies Raman de faible intensité, entre 500 et 650 cm^{-1} .

ThO_2 irradié pouvait donc bénéficier de l'apport de notre système à résolution temporelle. Pour rendre cette opération possible, Il faut contrôler la quantité d'énergie fournie par l'impulsion du faisceau laser, de manière à ne pas échauffer les échantillons et risquer de recuire les défauts créés par irradiation. Pour cette raison, nous avons utilisé une puissance moyenne de 0.5 mW avec des temps d'acquisition de 16 h par spectre.

La première étape a consisté à extraire l'information Raman, par conséquent à prendre une porte ICCD très étroite de 10 à 30 nanosecondes, et un délai tels que l'impulsion laser optique et l'ouverture de porte soient simultanées.

Pour ThO_2 irradié aux ions kryptons et hélium, contrairement aux résultats obtenus avec un Raman en 'configuration habituelle' avec les lasers à 633 nm et 532 nm, nous

observons la présence de la raie Raman T_{2g} située à 465 cm^{-1} avec trois autres raies moins intenses, apparaissant à plus haut nombre d'ondes. Ces raies de défauts, situées à 537 , 587 et 631 cm^{-1} , ont été notées Th_1 , Th_2 , Th_3 , par analogie avec celles connues dans UO_2 et PuO_2 . La décomposition de ces raies de défauts est représentée à la figure 9.

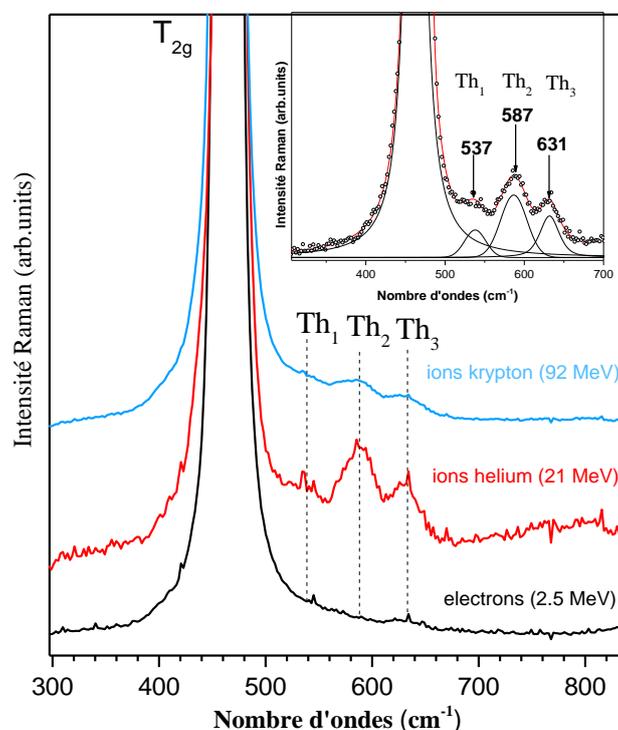


Figure 9 : Spectres Raman d'une pastille de ThO_2 irradiée aux ions krypton, hélium et aux électrons. L'insert correspond à la décomposition des raies Th_1 , Th_2 et Th_3 du ThO_2 irradié aux ions hélium. (laser impulsif, $\lambda=532\text{ nm}$ et détecteur ICCD).

Les raies Th_1 , Th_2 et Th_3 sont similaires aux raies Raman de défauts observées par Guimbretière *et al.* [110] sur UO_2 irradié aux ions He^{2+} avec une énergie de 25 MeV . Ces raies de défauts notées U_1 , U_2 et U_3 sont respectivement situées à ~ 530 , ~ 575 , $\sim 635\text{ cm}^{-1}$. La raie U_2 (575 cm^{-1}) est attribuée à l'activation du mode T_{1u} LO inactif en Raman dans une structure fluorine parfaite [110]. U_1 (530 cm^{-1}) et U_2 (635 cm^{-1}) sont plus discutées, mais seraient également des raies de UO_2 , interdites par symétrie en structure fluorine idéale, à différentes positions en vecteur d'onde dans la zone de Brillouin. ThO_2 possède la même structure fluorine que UO_2 et PuO_2 ainsi il semble présenter des bandes de défauts similaires lors de l'irradiation, ce qui est à l'appui d'une origine intrinsèque pour ces raies.

Dans le cas de ThO_2 irradié aux électrons de 2.5 MeV , malgré les précautions prises pour réduire la puissance du laser, les défauts induits par l'irradiation à la surface ont été recuits

sous le faisceau laser. Ce changement a été observé par la perte de la couleur bleue au point d'impact du laser sur l'échantillon. Ceci explique que le spectre de l'échantillon irradié aux électrons ne présente pas les trois raies de défauts (Th_1, Th_2, Th_3) sur la figure 9. Les défauts ont été recuits, guéris, par le faisceau laser impulsif. Cet exemple présente toute la difficulté d'effectuer des mesures de Raman résolu en temps sur des échantillons photosensibles. Par la suite, notre attention sera focalisée sur l'étude de la dépendance temporelle de l'intensité de la luminescence de ThO_2 irradié aux ions lourds.

3.1.3.3 Dépendance temporelle de la luminescence de ThO_2 irradié

Le principe à respecter pour effectuer des cinétiques d'un phénomène transitoire consiste à utiliser un laser et un système de détection dont la largeur d'impulsion/ouverture est faible devant la durée de vie du processus à étudier. Ce principe est utilisé pour mesurer la durée de vie d'une luminescence. L'étape préliminaire consiste à déterminer l'intervalle de temps sur lequel la luminescence et la diffusion Raman se produisent. Pour cela, une dizaine de points d'acquisitions sont enregistrés avec ouvertures et délais variés, afin que pour la première acquisition, l'impulsion laser et l'ouverture ICCD soient synchronisées afin de collecter la diffusion Raman. Les paramètres suivants ont été utilisés : $\tau_1=524$ ns et $\tau_2=30$ ns (zéro de l'échelle des délais correspondant à l'impulsion électrique du laser).

Les autres points d'acquisitions sont enregistrés avec des valeurs de délais et d'ouverture de la porte ICCD croissantes, sans atteindre la prochaine impulsion laser. Autrement dit, τ_1 est compris entre 524 ns et quelques centaines de nanosecondes, et τ_2 est choisi de manière à ce que $\tau_1+\tau_2 < 1$ ms.

La figure 10 représente les spectres de ThO_2 obtenus avec différentes valeurs de délais τ_1 et de la porte ICCD τ_2 à la température ambiante. Chaque spectre est enregistré en un temps d'acquisition de 300 s. Cette figure présente deux principales zones d'intérêt.

La première zone correspond aux valeurs de délai τ_1 compris entre 524 ns et 600 ns. Les deux spectres enregistrés dans cette zone présentent des similitudes. Ils sont caractérisés par la raie Raman T_{2g} située à 465 cm^{-1} . L'intensité de cette raie décroît fortement partir de $\tau_1=600$ ns. Cette diminution d'intensité s'explique par le fait que la porte de l'ICCD se décale progressivement de l'impulsion laser. Par exemple, pour $\tau_1=600$ ns, la porte de l'ICCD se

déplace de 76 ns par rapport à sa position initiale, située à $\tau_1 = 524$ ns. Cette première zone est attribuée à la diffusion Raman.

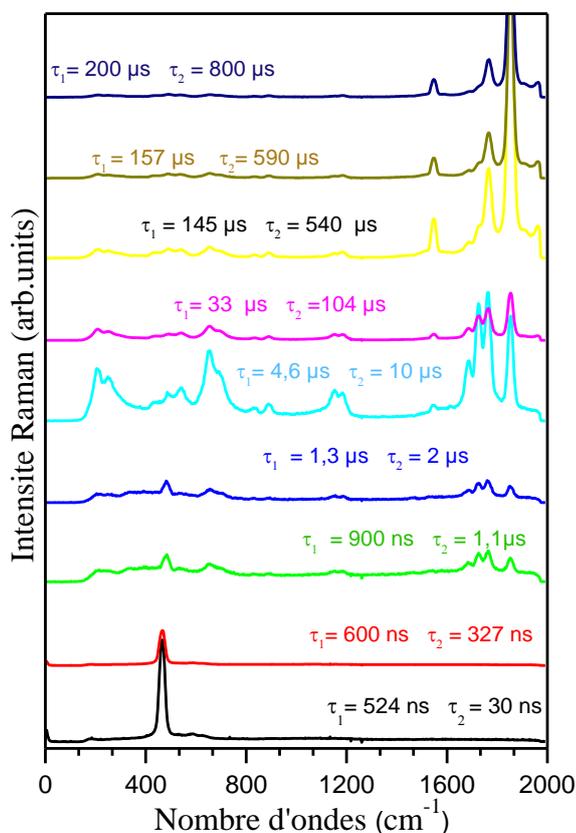


Figure 10 : Spectres Raman de ThO₂ irradié aux ions krypton enregistrés à différentes valeurs de délai entre 524 ns et 200 μ s, avec une ouverture de la porte de l'ICCD comprise entre 30 ns et 800 μ s, $\lambda = 532$ nm

La seconde zone correspond aux valeurs de délais comprises entre 900 ns et 200 μ s. Dans cette zone, la porte de l'ICCD s'ouvre après l'impulsion du laser. Les photons collectés sont alors associés à un processus de luminescence. Lorsque τ_1 est compris entre 900 ns et 33 μ s, nous observons l'apparition de larges bandes de luminescence dont les plus intenses sont situées entre 200 cm^{-1} et 800 cm^{-1} et entre 1600 et 2000 cm^{-1} . Pour des délais compris entre 33 μ s et 200 μ s, nous observons la formation d'une nouvelle bande située à ~ 1545 cm^{-1} , tandis que l'intensité des bandes situées à 1683 cm^{-1} et à 1723 cm^{-1} diminue.

Un tel phénomène peut être révélateur de la présence d'un état intermédiaire au cours de la désexcitation des photons et de la présence de différents temps caractéristiques de luminescence. Mesurer les profils d'intensité de chacune de ces bandes de luminescence au cours du temps permettra de mieux comprendre ce phénomène.

3.1.3.4 Cinétique de la luminescence de ThO₂ irradié aux ions krypton

Contrairement à ce qui a été utilisé précédemment pour séparer la luminescence et le Raman sur l'échantillon de zircone, à savoir l'utilisation d'une largeur τ_2 de porte ICCD variable, nous utiliserons ici un temps d'ouverture constant du détecteur de 2 μ s tout au long de la cinétique. Ce choix permet d'obtenir des valeurs d'intensités directement comparables pour chaque spectre de la cinétique. Ceci est possible dans le cas présent car les intensités de luminescence sont bien plus fortes que pour la zircone. Pour balayer la totalité de la zone d'intérêt, nous avons enregistré au total 767 spectres en faisant varier le délai entre 1600 picosecondes et une milliseconde. Le temps d'acquisition de chaque spectre est de 300 s. Cette cinétique a nécessité au total un temps de mesure de 64 h. Les spectres obtenus correspondent aux données brutes, sans aucune correction de la ligne de base ni de normalisation.

La figure 11 est une cartographie temporelle de l'ensemble des spectres enregistrés. L'axe des abscisses correspond à la gamme spectrale analysée 180 - 2180 cm^{-1} en nombres d'ondes relatifs, même si cette échelle n'est pas idéale pour des données de luminescence. L'axe des ordonnées correspond au délai τ_1 (sur cet axe, l'origine de l'échelle des délais est le pulse optique du laser).

Les couleurs représentées sur la cartographie correspondent aux valeurs des intensités des raies Raman et de luminescence. Au temps court, pour des valeurs de délais proche de 1600 ps, nous observons un pic intense qui correspond à la raie Raman T_{2g} de ThO₂ qui est simultanée à l'impulsion laser. En plus de la raie T_{2g} , nous avons également des bandes de luminescence créées lors de l'irradiation. Ces bandes sont situées respectivement à 212, 256, 651, 696, 1154, 1683, 1760, 1850 et 1974 cm^{-1} . Certaines de ces bandes de luminescence possèdent des durées de vies différentes sur la gamme de délais sondée entre 10^4 et 10^9 ps.

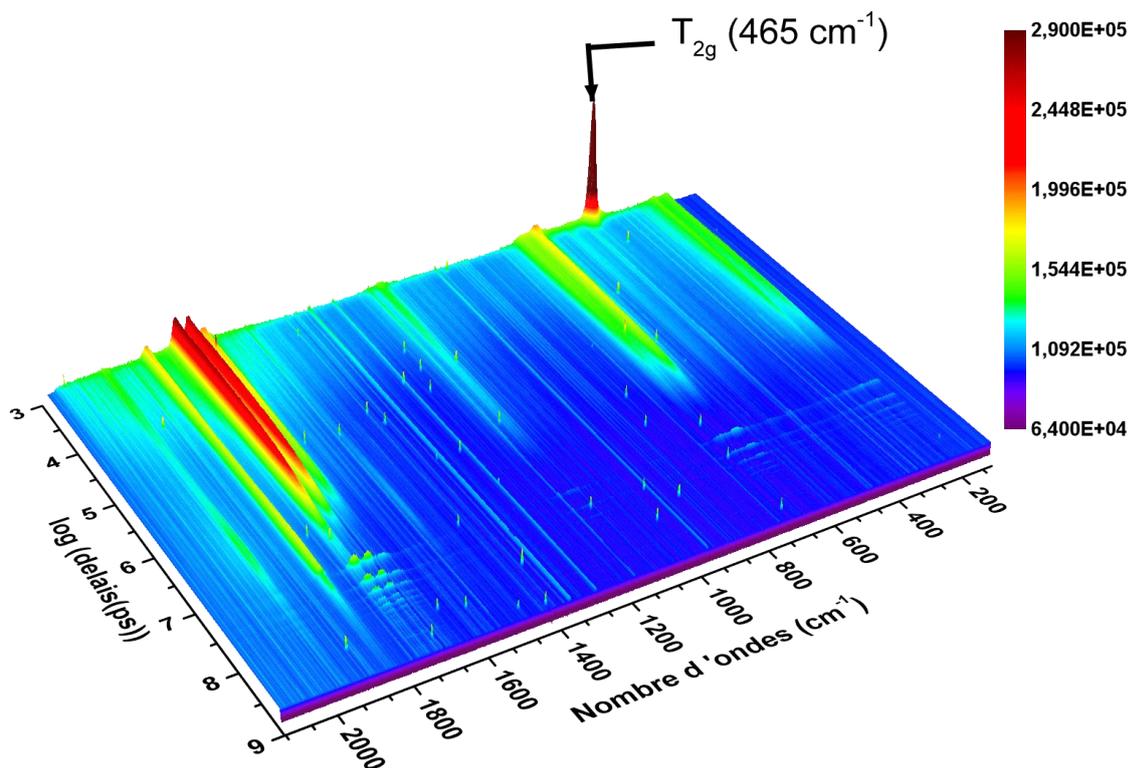


Figure 11 : Cinétique des bandes de luminescence et de Raman enregistrées sur un échantillon ThO_2 irradié aux ions krypton. L'origine de l'échelle des délais est le pulse optique du laser.

L'évolution de l'intensité maximale des bandes les plus intenses a été représentée en fonction du délai sur la figure 12a. L'intensité maximale des bandes est ajustée à partir d'une fonction lorentzienne. Les bandes situées en dessous de 300 cm^{-1} n'ont pas été ajustées en raison de leurs faibles intensités. Les résultats obtenus mettent en évidence la présence d'un processus de luminescence en deux étapes.

Les bandes situées à $651, 696, 1154, 1683, 1723$ et 1760 cm^{-1} ont une intensité constante jusqu'à environ $4 \times 10^5 \text{ ps}$. Ensuite, l'intensité décroît progressivement et tend vers 0 aux environs de $3.4 \times 10^6 \text{ ps}$. Ces bandes ont une durée de vie $\tau = 3.5 \times 10^6 \text{ ps}$. Par contre, la bande située à 1850 cm^{-1} possède une intensité qui reste constante jusqu'à la valeur proche de $3 \times 10^7 \text{ ps}$. Ensuite, son intensité décroît avant de disparaître vers 10^9 ps . Sa durée de vie est de l'ordre de $8.4 \times 10^7 \text{ ps}$. Enfin, l'intensité des bandes situées respectivement à 1545 et 1974 cm^{-1} ont un comportement particulier. Elles ont une intensité sensiblement constante entre 1600 ps et $2 \times 10^5 \text{ ps}$. Leurs intensités augmentent jusqu'à une valeur maximale à $6.6 \times 10^6 \text{ ps}$ avant de décroître et de disparaître autour de 10^8 ps . Ces deux bandes peuvent être attribuées à la

présence d'un état intermédiaire, car elles ont une intensité maximale, lorsque l'intensité des bandes de luminescence situées à 651, 696, 1154, 1683, 1723 et 1760 cm^{-1} s'annulent.

La figure 12b illustre les spectres de la luminescence extraits de cette cartographie temporelle, aux différentes valeurs de délai, $\tau_1 = 10^4, 10^5, 10^6, 3 \times 10^6$ et 10^8 ps.

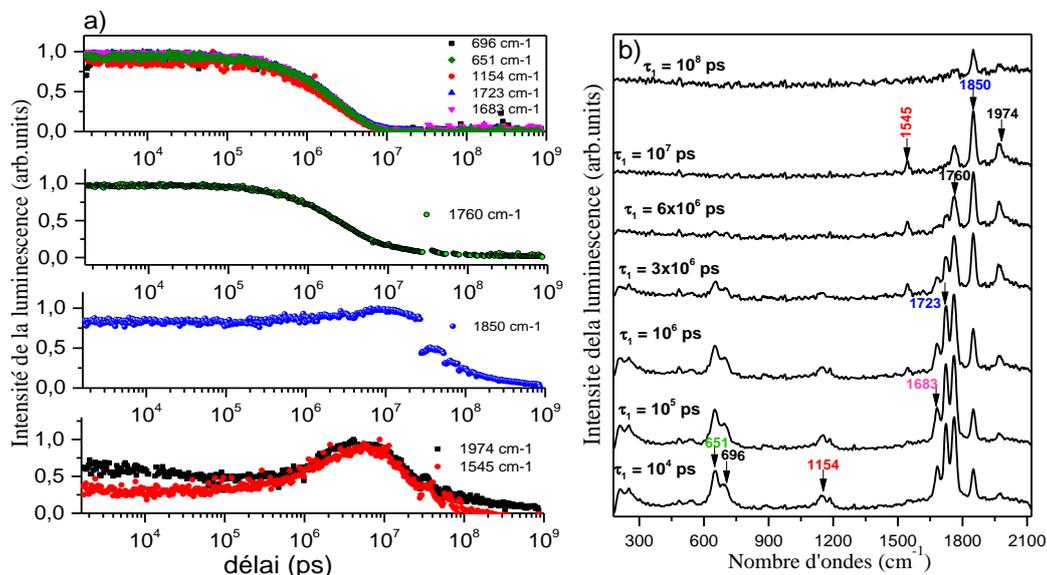


Figure 12 : a) Profil d'intensité des bandes de luminescence du ThO_2 en fonction du délai. b) spectres de luminescence enregistrés aux différentes valeurs de délai, τ_1 à $10^4, 10^6, 3 \times 10^6, 6 \times 10^6, 10^7$ et 10^8 ps avec une ouverture de l'ICCD, τ_2 de 2 μs .

La luminescence observée sur ThO_2 irradié par un faisceau d'ions krypton peut être expliquée par deux approches.

Dans la première, l'impulsion du laser peuple deux niveaux E_1 et E_2 avec une émission plus tardive pour E_2 , soit une relaxation non radiative plus lente. La durée de vie du niveau E_2 est plus grande comparée à celle du niveau excité, E_1 , tel est le cas de la bande située 1850 cm^{-1} . Ce processus est illustré à la figure 13a.

La seconde approche consiste à atteindre un état excité à l'aide d'une impulsion du laser et un processus à deux photons. L'énergie fournie peuple le niveau E_1 , émet la luminescence 1, et arrive sur le niveau E_2 qui se désexcite en émettant la luminescence 2. Les nombres d'ondes des deux luminescences sont de l'ordre de 15000 à 17000 cm^{-1} en nombre d'ondes absolu. La somme des deux est donc supérieure au nombre d'ondes du laser incident (18797 cm^{-1}). C'est ce qui justifie l'hypothèse d'une absorption à deux photons, comme illustré sur la figure 13b. Dans les 2 approches l'émission de la luminescence 2 se produit

après celle de la luminescence 1. Une étude d'intensité de la luminescence en fonction de la puissance peut aider à la confirmation d'un tel procès à deux photons, toutefois une telle étude ne faisait pas partie de notre cahier de charges défini dans cette thèse.

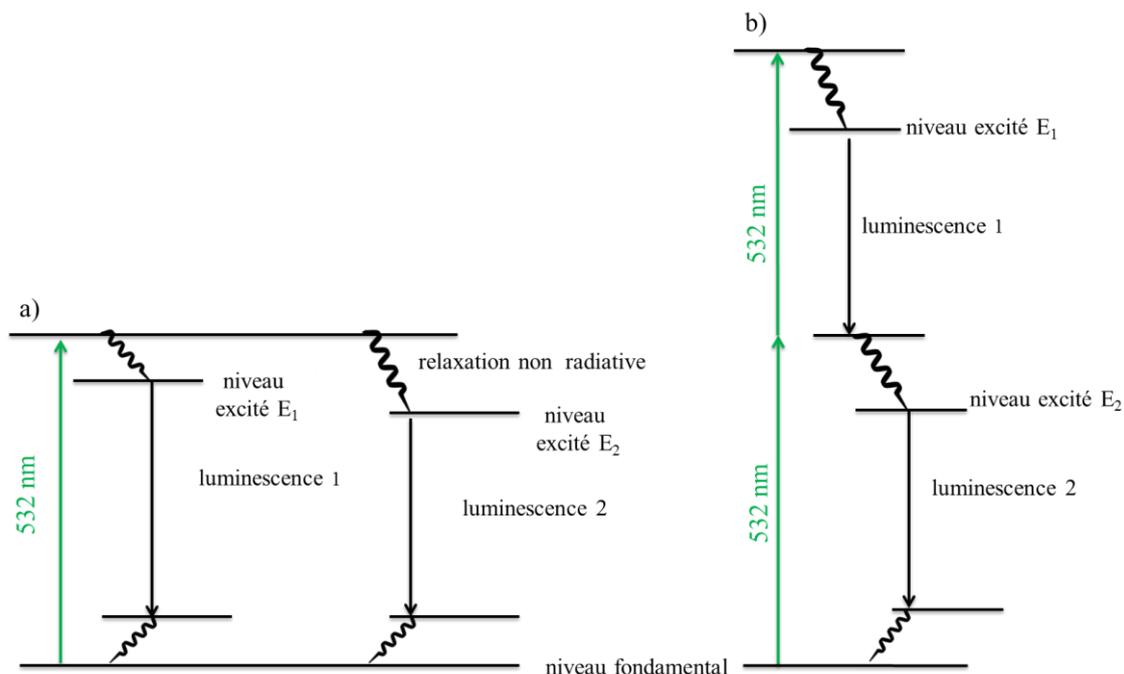


Figure 13 : Diagramme d'énergie des deux mécanismes de luminescence de ThO_2 irradié

Cet exemple illustre une application de l'utilisation du système de résolution temporelle pour l'étude de la dépendance temporelle de la luminescence induite par l'irradiation. Au regard des résultats obtenus, notre attention va se porter maintenant sur l'étude de la dépendance temporelle des diffusions Raman résonnantes et non résonnantes.

3.2 Le Raman résonnant et non résonnant

La diffusion Raman non résonnante est un processus au cours duquel lorsque la lumière interagit avec une molécule ou un cristal, il se produit une transition vers un niveau d'énergie qui n'est pas permis. Cette transition est encore appelé une « transition virtuelle » [54]. Dans le cas de la diffusion Raman résonnante, la molécule ou le cristal passe du niveau fondamental à un niveau électronique excité permis, ou à proximité immédiate d'un tel niveau. Ce niveau est atteint lorsque la longueur d'onde d'excitation du laser est très proche ou coïncide avec celle d'une transition électronique [19].

Divers travaux ont été consacrés à l'étude de l'exaltation du signal Raman en conditions de résonance (voir chapitre 1). Cependant, les aspects liés à la dépendance temporelle, et en particulier un éventuel décalage entre les diffusions Raman résonnante et non résonnante sont beaucoup moins étudiés. Il existe très peu de données expérimentales qui comparent les échelles de temps de ces deux processus. Notre système, basé sur le Jobin-Yvon T64000, peut apporter des éléments de réponse à cette discussion, tel est le but de cette étude.

Pour ce faire, un choix de matériaux ayant un comportement résonnant et non résonnant a été effectué. Comme matériaux résonnants, nous avons choisi le carbone sp^2 , le diiode moléculaire, I_2 et le bêta-carotène, $C_{40}H_{56}$. Pour les matériaux non résonnants, le nitrure de bore hexagonale, h-BN et le carbone sp^3 (diamant) ont été utilisés. Le choix de ces matériaux a été motivé par le fait d'avoir des raies Raman intenses dans la même gamme spectrale, à l'exception de I_2 qui possède une raie intense située à 423 cm^{-1} .

Ces échantillons seront utilisés pour former des couples de matériaux résonnant /non résonnant, afin d'effectuer des acquisitions simultanées des diffusions Raman résonnantes et non résonnantes. Notre attention sera portée sur trois principaux points. Le premier sera axé sur la description des propriétés vibrationnelles des matériaux utilisés. Le second point sera consacré à la méthodologie utilisée lors de l'acquisition des mesures de dépendance temporelle et nous terminerons par l'analyse des résultats obtenus.

3.2.1 Matériaux résonnants

Cette étude a été réalisée avec le laser impulsif déjà décrit auparavant au chapitre 2, il délivre une énergie de 2,33 eV (532 nm). Pour étudier le phénomène de résonance, des matériaux qui ont un gap inférieur à 2,33 eV ont été sélectionnés.

3.2.1.1 Carbone sp^2

Le carbone sp^2 désordonné est un matériau qui possède un gap nul. Il est toujours résonnant en Raman quel que soit l'énergie de l'excitatrice laser. Son spectre Raman est caractérisé par les raies G, D, D' et 2D.

La bande G située à 1580 cm^{-1} est associée à un processus Raman à un phonon se produisant au centre de la zone de Brillouin ($q\sim 0$). Elle provient de l'étirement collectif des cycles de carbones polycycliques dans le plan [111, 112]. La raie de défauts, notée D, est située à 1350 cm^{-1} lorsque l'énergie d'excitation utilisée est de 2,33 eV. Elle est associée au mode de respiration des anneaux de carbone. Les phonons correspondants sont situés au bord de la zone de Brillouin. Une autre raie de défaut, notée D', correspond aux phonons situés à proximité du centre de la zone de Brillouin. La bande 2D, située à 2700 cm^{-1} , est attribuée à un processus du second ordre avec $q\neq 0$.

Le carbone offre la possibilité de sélectionner l'une de ces raies pour effectuer des mesures en condition de résonance, mais il absorbe la lumière incidente. De fait, il est photosensible et se dégrade très facilement sous l'impulsion laser s'il est au contact de l'oxygène de l'air, ce qui empêche d'utiliser un spectromètre Raman résolu en temps.

Pour résoudre ce problème, nous avons utilisé des échantillons d'oxycarbure de silicium SiOC riche en carbone sp^2 , mais aussi recouverts de silice qui aurait un rôle protecteur. Ils ont été synthétisés à partir d'un précurseur de polyhydridométhyl-siloxane (PHMS). La méthode d'élaboration est décrite par Hourlier *et al.*[113]. Les carbones sp^2 utilisés au cours de ces travaux ont été obtenus dans le cadre d'une collaboration réalisée entre l'IEMN de Lille (D.Hourlier) et le CEMHTI.

La figure 14a présente une comparaison de deux spectres Raman d'un carbone sp^2 enregistré avec un laser impulsif, dont l'un possède une couche protectrice de SiO_2 , et l'autre sans protection. Ces spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions sous air.

Les résultats obtenus montrent qu'en l'absence de couche protectrice, le carbone se détruit sous l'impulsion laser. Ceci se traduit par l'absence du signal Raman, due à la défocalisation du spot laser créée lors de la dégradation de l'échantillon. Par contre avec la couche protectrice le carbone résiste aux impulsions laser et son spectre Raman est exploitable, typique d'un carbone sp^2 . La structure désordonnée de ce matériau est représentée sur l'insert de la figure 14a .

3.2.1.2 Diiode

Le diiode I_2 est un solide moléculaire, il possède un gap de 1.3 eV. Il est constitué de deux atomes d'iode reliés par une liaison covalente. La distance entre deux atomes d'une molécule I_2 est de 266 pm. A l'état solide, il a une couleur grisâtre et possède une maille orthorhombique dont les paramètres sont $a = 713$ pm, $b = 978,4$ pm, et $c = 468,6$ pm et appartient au groupe d'espace $Cmca$ [114, 115]. Le centre de gravité de la molécule I_2 occupe le centre des faces et les sommets de la maille.

La figure 14b illustre un spectre de diiode enregistré avec une longueur d'onde de 532 nm dans la gamme spectrale de 200 à 1200 cm^{-1} . Le temps d'acquisition est de 300 s. La raie située à 423 cm^{-1} , représentée en gris, correspond à la 2^{nde} harmonique de la raie de I_2 . Elle sera utilisée comme raie caractéristique du Raman résonnant. La 1^{ere} harmonique de la raie de vibration est située vers 210 cm^{-1} , on voit également les 3^{eme} (630 cm^{-1}), 4^{eme} (840 cm^{-1}) et 5^{eme} (1050 cm^{-1}) harmoniques sur le spectre, amplifiés par l'effet de résonance. L'insert de la figure 14b représente sa structure cristalline.

3.2.1.3 Bêtacarotène

Le bêtacarotène, de formule brute $C_{40}H_{56}$ se présente sous forme d'une poudre orange. Son spectre Raman est caractérisé par trois raies : une raie intense située à 1525 cm^{-1} attribuée aux vibrations des liaisons (C=C) [116] . Une seconde raie située à 1155 cm^{-1} correspond, quant à elle, aux vibrations des liaisons (C-C) et une troisième raie, moins intense que les deux premières, située à 1010 cm^{-1} , est attribuée aux vibrations des liaisons (C=CH) et (C-H) [117].

Le spectre Raman, obtenu avec un laser impulsif avec un temps d'acquisition de 10s, est représenté sur la figure 14c. Ce matériau a été utilisé parce qu'il a une structure moléculaire,

comme pour le cas du diiode, cela nous permettra de comparer les résultats obtenus avec les matériaux cristallins tels que le carbone.

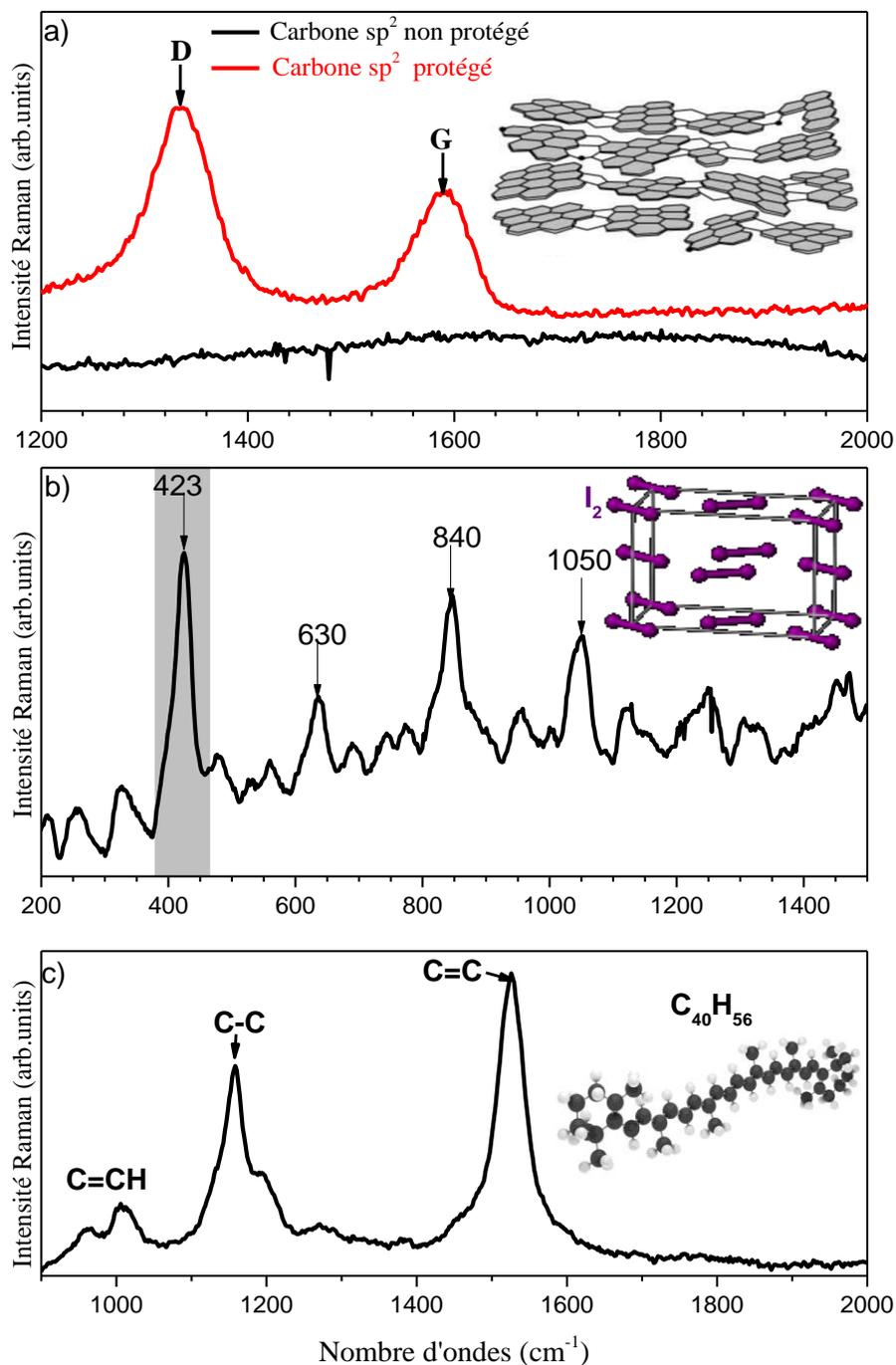


Figure 14 : Spectres Raman et structures de matériaux résonnants enregistrés avec une énergie de 2.33 eV a) carbone désordonné mélangé à la silice et sans protection, b) diiode I₂, c) bêta-carotène

3.2.2 Matériaux non résonnants

La diffusion Raman non résonnante a été réalisée sur des matériaux dont le gap est largement supérieur à 2.33 eV.

3.2.2.1 Nitrure de bore hexagonal h-BN

La phase hexagonale du nitrure de bore a un gap de 5 eV [118]. Dans cette partie, l'intérêt sera porté sur le mode de vibration de symétrie E_{2g} situé à 1366 cm^{-1} . Le mode de cisaillement situé à 52 cm^{-1} [119] n'a pas été étudié car le filtre Edge utilisé ici a une fréquence de coupure située à 150 cm^{-1} . La figure 15a illustre un spectre de h-BN et l'insert de cette figure présente respectivement les mouvements des atomes associés au mode E_{2g} et une image d'échantillon h-BN utilisé. Il s'agit de creusets utilisés notamment en RMN à haute température.

3.2.2.2 Carbone sp^3

Le carbone sp^3 est encore appelé diamant, il possède un gap de 5.5 eV. Il est obtenu à partir d'un liquide de polissage contenant une poudre diamantée d'une taille de grain de $6\text{ }\mu\text{m}$. Après avoir évaporé le solvant contenu dans ce liquide de polissage, une pâte contenant des micro-diamants est récupérée. La figure 15b illustre la raie caractéristique du carbone sp^3 située à 1332 cm^{-1} , de symétrie T_{2g} . Cette raie correspond à un phonon de centre de zone de Brillouin [120]. L'insert de cette figure représente la structure du carbone sp^3 utilisé en joaillerie.

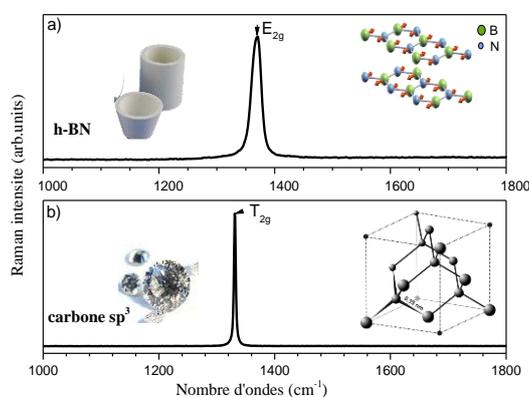


Figure 15 : Spectres Raman de matériaux non résonnants et leurs structures. a) h-B, b) carbone sp^3 (diamant), enregistrés avec un laser à 2.33eV

3.3 Protocole expérimental

Le protocole utilisé pour mesurer la dépendance temporelle des diffusions Raman résonnantes et non résonnantes est constitué de deux étapes.

La première étape consiste à fabriquer des pastilles à partir des matériaux sélectionnés. Ces pastilles sont assemblées, par la suite, pour former un couple de matériau résonnant/non résonnant (figure 16a), et ainsi faire les mesures simultanément.

La seconde étape consiste à utiliser la configuration micro Raman pour l'acquisition d'une série cinétique à l'interface des deux matériaux. Au cours de cette série cinétique, la porte de l'ICCD, τ_2 est ouverte pendant 5 ou 7 ns et se déplace toute les 500 ps (décalage de τ_1) après chaque acquisition, jusqu'à balayer la totalité de l'impulsion laser. Le temps d'acquisition de chaque spectre a été fixé à 15 min, car il faut collecter un maximum de photons, compte tenu de la faible ouverture temporelle du détecteur.

Une série cinétique est constituée de 208 spectres, il faut donc 52 h pour obtenir cette série complète. Cette cinétique nous permet de comparer simultanément l'évolution de l'intensité résonnante et non résonnante du couple de matériaux en fonction du délai.

La figure 16b illustre l'incrémentement progressif du délai de déclenchement de l'ICCD sur l'impulsion laser. Signalons que la porte du détecteur s'ouvre une seule fois sur un même pulse laser. L'intensité du courant appliqué aux diodes lasers est de 14A, ce qui permet d'éviter la dégradation des échantillons photosensibles.

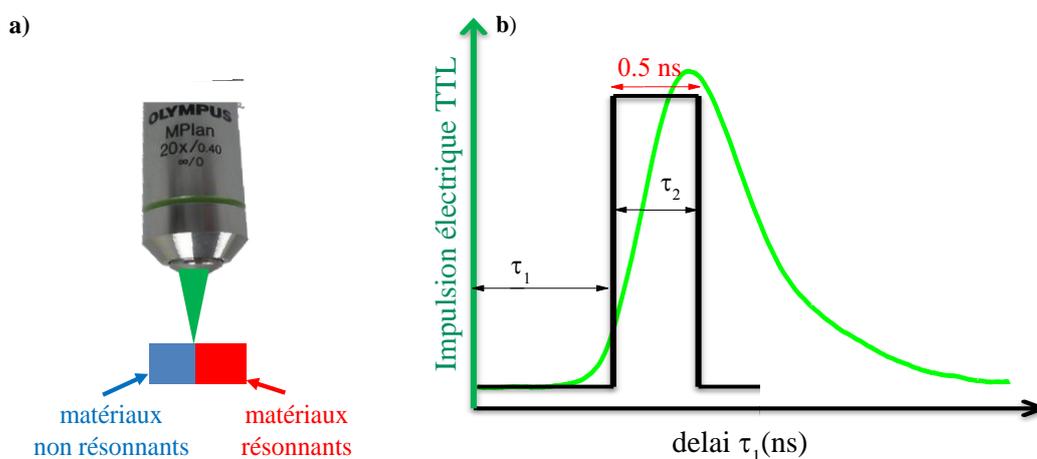


Figure 16 : a) Collection des photons diffusés à l'interface des matériaux résonnant et non résonnant avec un objectif x 20. b) Incrémentement de la porte optique du détecteur ICCD sur l'impulsion laser avec un pas de 0.5 ns

3.4 Dépendance temporelle des réponses Raman résonnante et non résonnante

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés à la réponse d'un couple formé de deux matériaux non résonnants à savoir le carbone sp^3 et le nitrure de bore hexagonal. Les raies caractéristiques de ces matériaux ont été mesurées simultanément au cours du temps (plus exactement en fonction du délai τ_1).

La figure 17a représente la cartographie des spectres enregistrés tout au long de l'impulsion laser. L'axe des abscisses est le nombre d'ondes entre $1200-1500\text{ cm}^{-1}$ et l'échelle de couleur correspond à la valeur des intensités des bandes Raman. L'insert situé au-dessus est un spectre extrait de la cartographie pour la valeur de délai $\tau_1=410\text{ ns}$. Sur cette cartographie nous distinguons deux raies, situées respectivement à 1332 cm^{-1} et 1366 cm^{-1} , qui sont attribuées respectivement aux modes de vibrations du carbone sp^3 et de h-BN. L'intensité de chaque raie a été ajustée à l'aide d'une fonction lorentzienne.

La figure 17b donne l'évolution de l'intensité de ces deux raies en fonction du délai (sur cette figure, le zéro de l'échelle des délais correspond au pulse TTL électrique du laser). Au regard des résultats obtenus, les deux matériaux non résonnants présentent exactement le même profil temporel à l'échelle de la nanoseconde. Ce profil a la forme de l'impulsion laser caractérisée par son asymétrie et certains 'accidents' (épaulements) situés surtout sur le front descendant de l'impulsion laser. Ce résultat est reproductible comme le montrent les deux séries d'acquisitions (1^{er} scan et 2nd scan) réalisées à 4 jours d'intervalle (figure 17b).

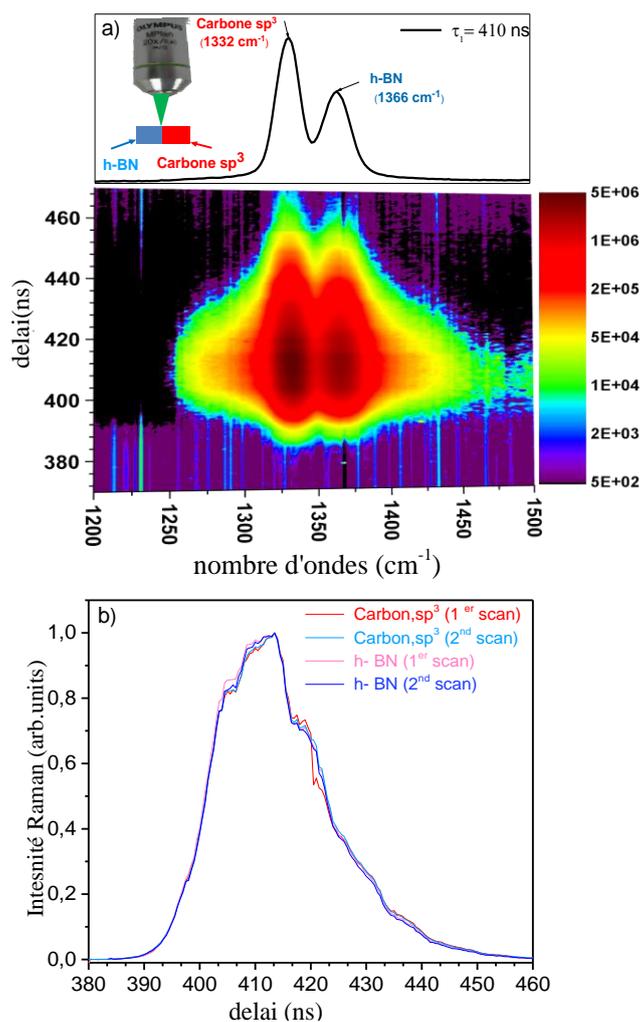


Figure 17 : a) Cartographie temporelle réalisée sur un couple de matériaux non résonnants (h-BN et carbone sp³) en fonction du délai. L'insert situé au-dessus de la cartographie est un spectre enregistré pour $\tau_1 = 410$ ns. Sur la gauche figure une représentation schématique du point de focalisation du laser à l'interface du couple matériau résonnant et non résonnant. b) Intensité du carbone sp³ (1332 cm⁻¹) et de h-BN (1366 cm⁻¹) en fonction du délai. Dans les deux cas (a) et (b) l'échelle des délais a pour origine le pulse électrique du laser.

Une étude similaire a été effectuée sur du carbone sp² et sur le diode mais séparément et non simultanément cette fois. Ce choix s'explique par le fait qu'il est difficile de garder une interface stable entre ces deux matériaux pendant la durée complète de l'expérience qui est de 52 h. En effet, au contact de l'air le diode se sublime progressivement.

La figure 18 représente l'évolution de l'intensité de la bande G du carbone sp² située à 1600 cm⁻¹ et de celle de diode située à 423 cm⁻¹ en fonction du délai. Les résultats obtenus

montrent que ces deux matériaux résonnants très différents ont quasiment la même dépendance temporelle.

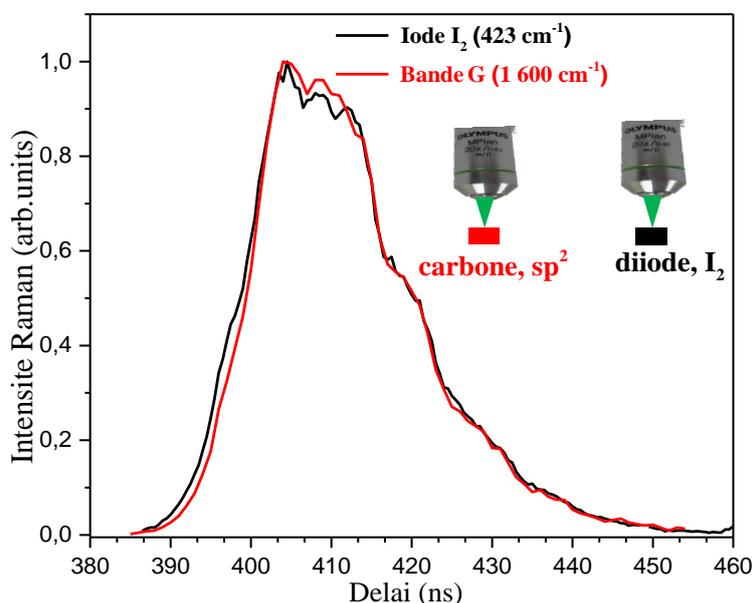


Figure 18 : Evolution de l'intensité de la bande G du carbone sp^2 (1600 cm^{-1}) et de la raie à 423 cm^{-1} du diiode iode en fonction du délai. L'origine des délais correspond au pulse électrique du laser.

Mais la comparaison des deux figures 17 et 18 montre que la forme des profils d'intensités des matériaux résonnants et non-résonnants est différente (*cf.* la superposition des profils h-BN et carbone sp^2 représentés sur la figure 20b).

Compte tenu de ces résultats surprenants, le champ d'investigation a été élargi, notamment en faisant appel à un autre type de matériau résonnant (bêtacarotène). Cette fois-ci, l'analyse est effectuée simultanément sur les deux matériaux résonnant et non-résonnant. De fait, nous avons choisi d'analyser successivement les 3 couples de matériaux :

- Carbone sp^2 /carbone sp^3 ,
- Carbone sp^2 /h-BN
- Bêtacarotène /h-BN.

Pour avoir une approche plus quantitative de ces résultats, et notamment pour déterminer les différences de façon plus précise, nous avons utilisé une méthode d'ajustement visant à reconstruire la forme exacte de chaque profil d'intensité des raies mesurées. Cette forme est reconstruite avec une somme de gaussiennes décrite par la relation ci-après, à l'aide du logiciel Focus [121] développé au CEMHTI par D. De Sousa Meneses.

$$f_i(t) = \sum_{i=1}^7 \frac{A_i}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(t-\mu_i)^2}{2\sigma_i^2}} \quad (25)$$

A_i , μ_i , σ_i correspondent respectivement à l'amplitude, la position et la largeur à mi-hauteur de chaque gaussienne. Le choix de ces 7 gaussiennes n'a pas véritablement d'interprétation physique, il s'agit simplement de reproduire la forme temporelle de la réponse résonnante.

Des essais préliminaires de fit tendaient à montrer que la réponse non résonnante semblait correspondre à un décalage vers les temps longs. En outre, l'élargissement de la réponse résonnante semblait être superposé à une fraction (non décalée et non élargie) de cette réponse résonnante. Nous avons donc cherché à décrire la réponse non résonnante avec une expression de la forme suivante :

$$\text{Profil non résonnant} = x f_i(t) + (1-x) f_i(t) \otimes g(t) \text{ avec } g(t) = \frac{A'}{\sigma' \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(t-\mu')^2}{2\sigma'^2}} \quad (26)$$

x représente le pourcentage du signal résonnant par rapport au non résonnant. Les paramètres A' , μ' , σ' sont les paramètres de la gaussienne $g(t)$. A' est l'amplitude de la gaussienne, μ' est l'écart entre les réponses résonnante et non résonnante et σ' est la largeur à mi-hauteur représentant l'élargissement.

La figure 19 donne une représentation schématique de la méthode d'ajustement dans le cas où $f_i(t)$ est un pic de Dirac. Cet ajustement a été effectué sur toutes nos mesures, car il permet de déterminer la valeur du paramètre μ' .

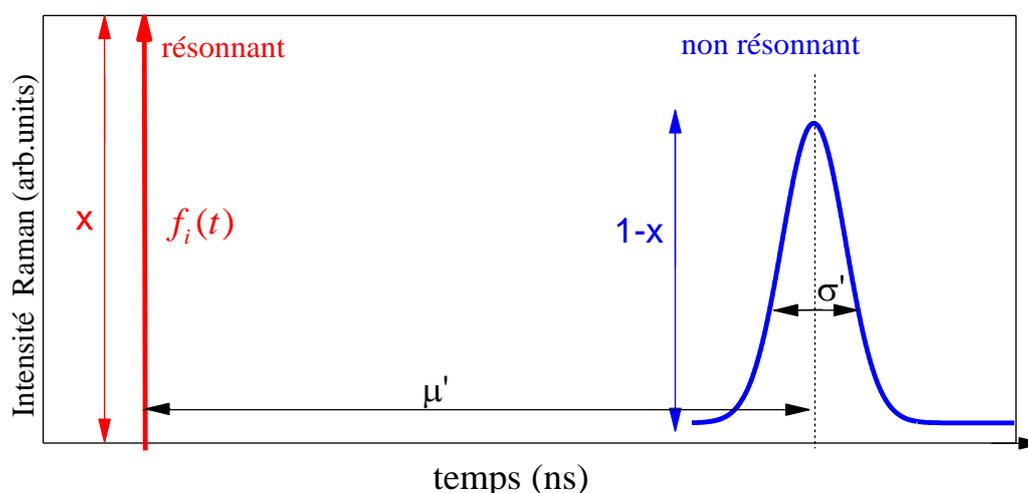


Figure 19 : Représentation schématique de la méthode d'ajustement, dans le cas où $f_i(t)$ est un Dirac

La figure 20a montre un exemple d'application de cette méthode sur le couple de matériaux carbone sp^2 /h-BN, sur cette figure l'origine des délais correspond à l'impulsion électrique du laser. L'intensité de la bande G du carbone a donc été ajustée avec 7 gaussiennes définies à la relation (33). La relation (34) est ensuite utilisée pour calculer le profil d'intensité de la raie E_{2g} de h-BN. Un accord remarquable est obtenu entre les points expérimentaux associés aux diffusions Raman, résonnantes comme non résonnantes, représentés en cercles, et le profil d'intensité calculé représenté par une ligne continue (figure 20b).

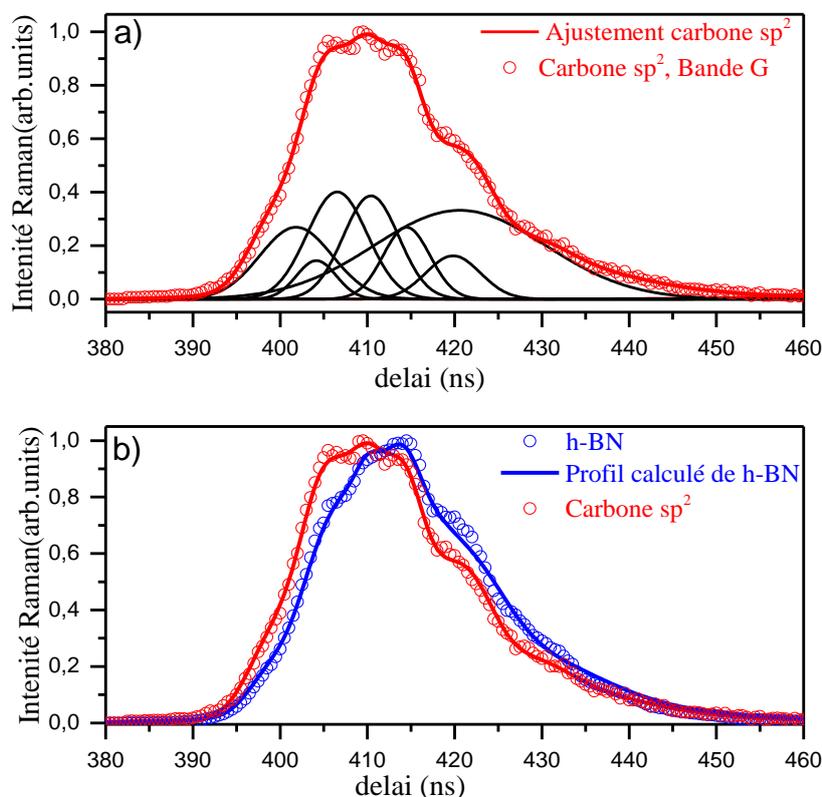


Figure 20 : a) Ajustement du profil d'intensité de la bande G du carbone sp^2 à partir de la décomposition en 7 gaussiennes (ligne rouge), b) Profil d'intensité calculé de la raie E_{2g} de h-BN (ligne bleu) du carbone sp^2 . Les cercles bleus et rouges sont associés aux points expérimentaux. L'origine des délais est le pulse électrique du laser.

Rappelons donc ici que dans ce process de calcul, la réponse résonnante est ajustée avec 7 gaussiennes. Ensuite, les paramètres correspondants sont injectés dans l'ajustement du terme non résonnant, où les seuls paramètres ajustables sont le rapport d'intensité x , le décalage temporel μ' et le facteur d'élargissement σ' (cf. équation (34)). Le signal non résonnant se

déduit donc du signal résonnant. Quantitativement, cet ajustement montre que la réponse non-résonnante de h-BN a un retard de 6.7 ± 0.5 ns par rapport à la réponse résonnante de la bande G du carbone. Les paramètres μ' , σ' , x et A' de h-BN issus du couple carbone sp^2 /h-BN sont représentés dans le tableau suivant :

Matériau non résonnant issu du couple carbone sp^2 /h-BN	μ' (ns)	σ' (ns)	x	A'
h-BN	6.7 ± 0.5	2.4 ± 0.5	0.3 ± 0.1	1

Tableau 1 : Paramètres μ' , σ' , x et A' de h-BN issu du couple carbone sp^2 / h-BN Bande G

La figure 21a illustre la cartographie temporelle de l'ensemble des spectres enregistrés sur le couple carbone sp^2 /h-BN en fonction du délai. L'insert situé au-dessus de la cartographie est un spectre qui correspond à une valeur de délais de 410 ns. Ce spectre est accompagné de sa décomposition en bandes D et G du carbone sp^2 et en celle de h-BN. L'intensité de chacune des raies est ainsi calculée pour tous les spectres, en fonction du délai.

La figure 21b montre l'évolution de l'intensité des bandes G du carbone et de h-BN en fonction du délai. Notons que les profils d'intensités des bandes G et D du carbone en fonction du délai sont identiques à l'échelle de la nanoseconde. Il apparaît évident que la forme du profil d'intensité est différente pour les deux matériaux, et donc, serait différente pour les deux mécanismes résonnant (en rouge) et non résonnant (en bleu). La réponse résonnante serait analogue à la forme de l'impulsion laser.

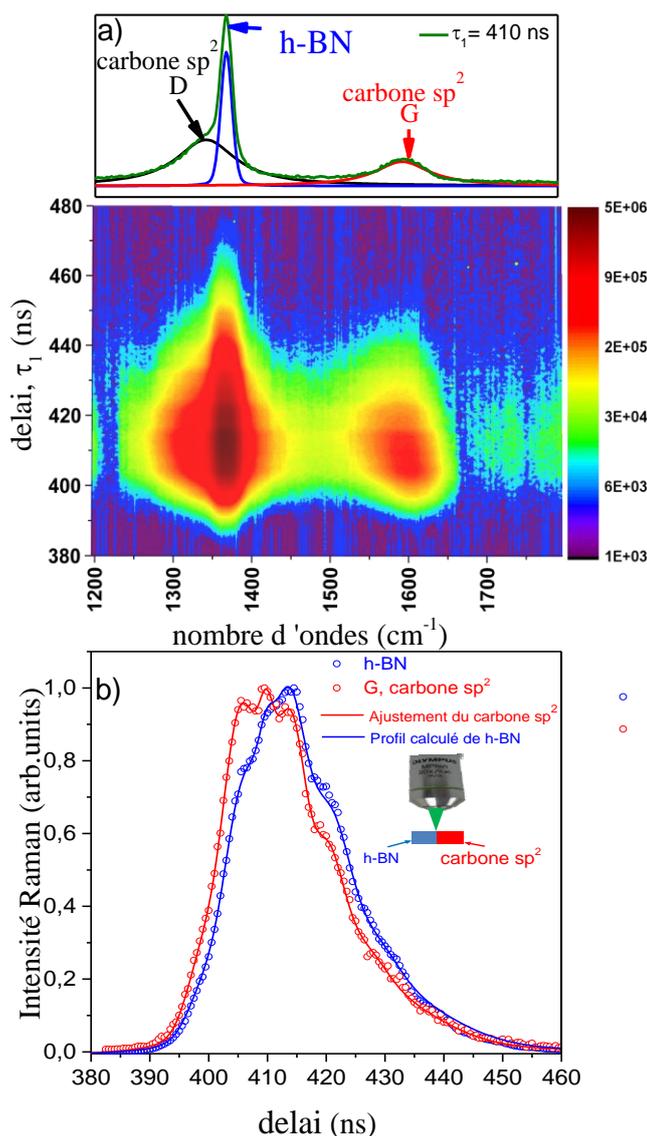


Figure 21 : a) Cartographie temporelle de spectres Raman de la bande G du carbone sp^2 et de h-BN en fonction du délai. L'insert en haut est extrait de la cartographie à la valeur $\tau_1=410$ ns. b) évolution de l'intensité maximale de la bande G du carbone (1600 cm^{-1}) et de h-BN (1366 cm^{-1}) en fonction du délai. L'origine des délais est le pulse électrique du laser.

Une étude similaire a été effectuée sur le couple de matériaux carbone sp^2 /carbone sp^3 . Une série d'acquisitions enregistrée sur la totalité de l'impulsion laser est représenté sous forme d'une cartographie temporelle (fig. 22a).

Sur cette cartographie, on distingue la raie fine et intense du carbone sp^3 en rouge foncé (brun), et celles des bandes D et G du carbone en rouge vif et formant des taches assez larges.

Cette différence d'intensité se voit aussi sur le spectre enregistré à un délai de 410 ns, représenté en haut de la figure 22a.

L'évolution du profil d'intensité de la raie du diamant et de la bande G du carbone sp^2 est représentée sur la figure 22b en fonction du délai. Sur cette figure l'origine des délais correspond au pulse électrique du laser. Les points expérimentaux sont représentés par les cercles bleus (carbone sp^3) et rouge (carbone sp^2).

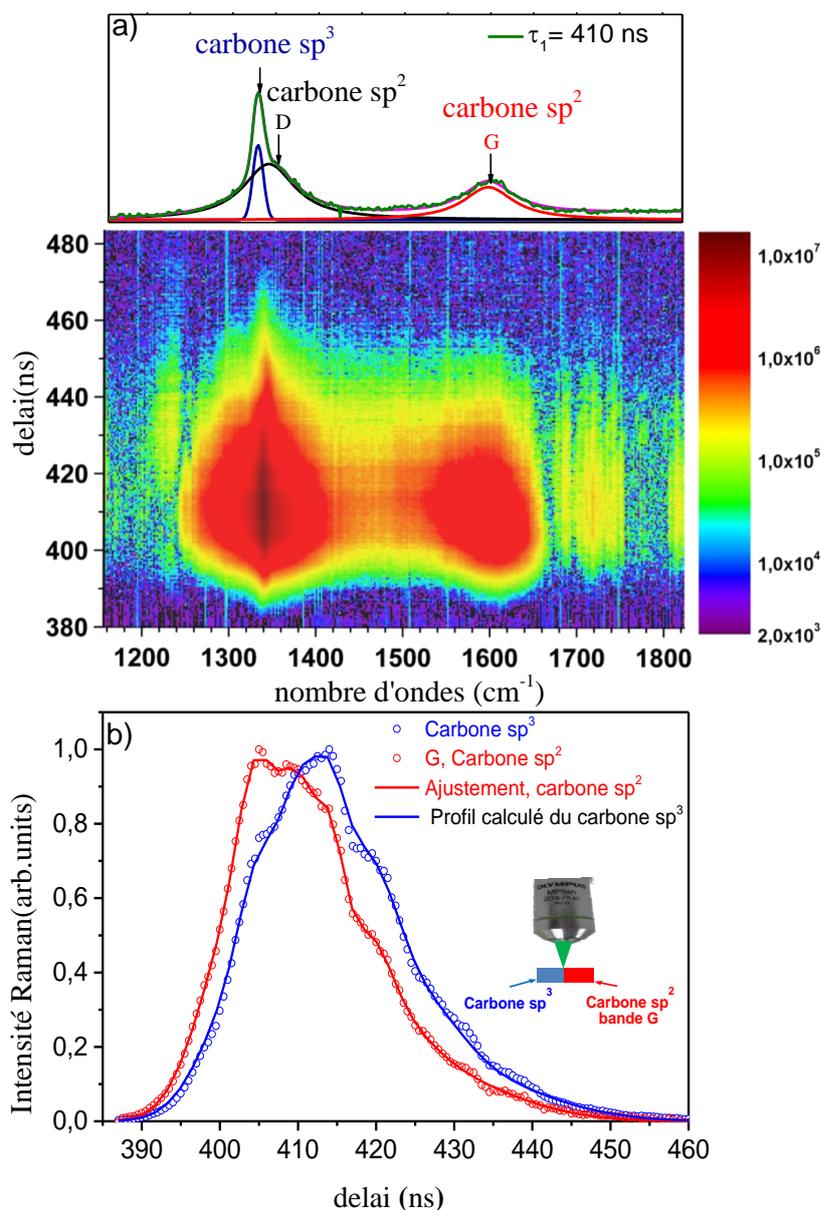


Figure 22 : (a) Cartographie temporelle des spectres Raman du carbone sp^3 et de la bande G du carbone sp^2 en fonction du délai. L'insert en haut montre le spectre obtenu à $\tau_1=410$ ns

avec sa décomposition en 3 bandes b) Les cercles rouges et bleus représentent les profils d'intensités expérimentaux des bandes G et du carbone sp³ en fonction du délai

Les résultats obtenus après avoir ajusté ces profils d'intensités montrent que la raie du carbone sp³ a un retard de 7.5±0.5 ns par rapport à celle de la bande G du carbone sp². Les paramètres μ', σ', x et A' du carbone sp³ issu du couple carbone sp²/carbone sp³ sont représentés dans le tableau suivant :

Matériau non résonnant issu du couple carbone sp ² /carbone sp ³	μ'(ns)	σ'(ns)	x	A'
carbone sp ³	7.5±0.5	2.4±0.5	0.4±0.1	1

Tableau 2 : Paramètres μ', σ', x et A' du issu du carbone sp³ issu du couple carbone sp²/carbone sp³.

Un troisième couple de matériaux constitué de bêta-carotène et de h-BN a également été analysé. Une série cinétique a été réalisée à l'interface de ces deux matériaux. La cartographie temporelle obtenue illustre l'évolution de l'intensité des raies de β-carotène et de h-BN en fonction du délai. Les deux raies les plus intenses de β-carotène sont situées respectivement à 1155 et 1525 cm⁻¹ et celle de h-BN à 1366 cm⁻¹. Ces raies sont illustrées sur le spectre enregistré au délai de τ₁ =410 ns (figure 23a, haut).

La figure 23b montre le profil d'intensité la raie la plus intense du β-carotène située à 1525 cm⁻¹ et de celle de h-BN en fonction du délai. Le profil d'intensité de la raie de h-BN est en retard de 5.7 ± 0.5 ns sur celle du β-carotène. Les paramètres μ', σ', x et A' obtenus sur le nitrure de bore issu du couple β-carotène/h-BN sont représentés au tableau 3:

Matériau non résonnant issu du couple β-carotène/h-BN	μ'(ns)	σ'(ns)	x	A'
h-BN	5.7±0.5	1.7±0.5	0.5±0.1	1

Tableau 3 : Paramètres μ', σ', x et A' de h-BN issu du couple β-carotène/h-BN

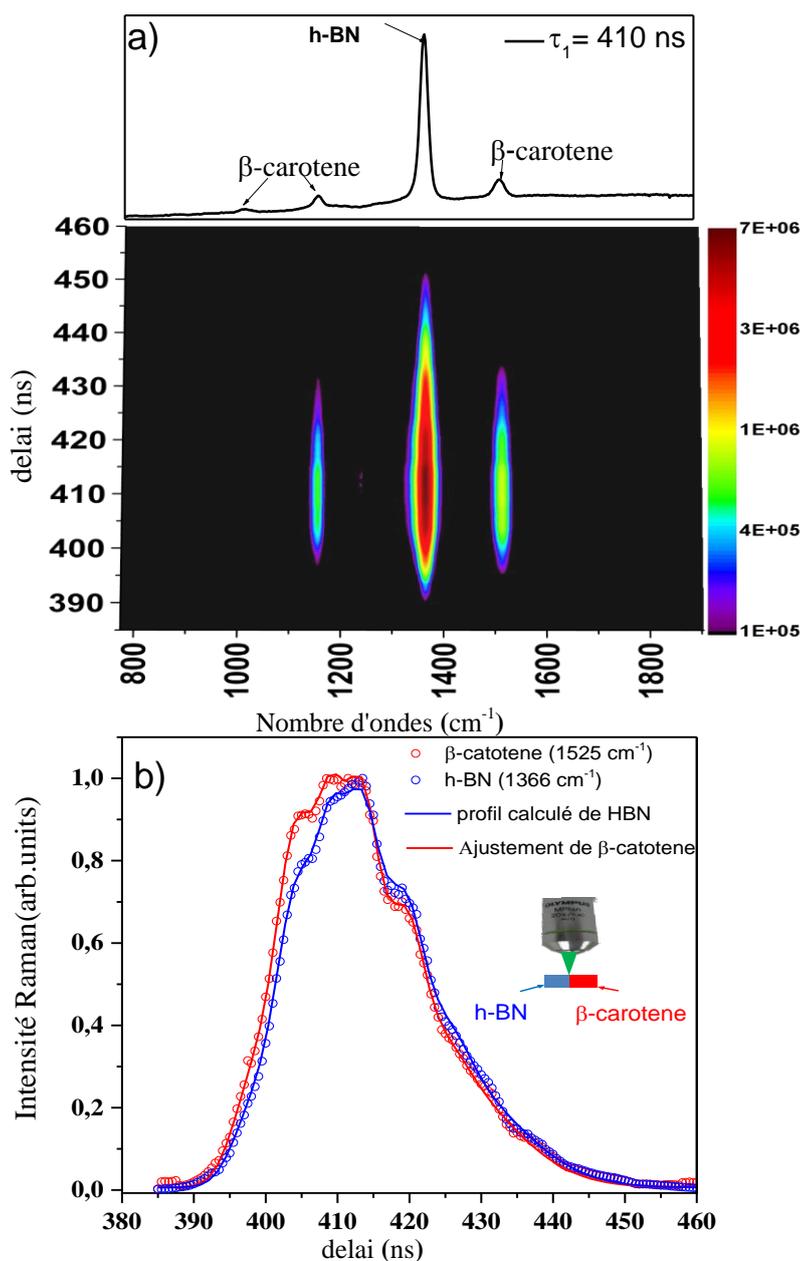


Figure 23 : a) Cartographie temporelle des spectres Raman du couple β-carotène/h-BN, en fonction du délai. b) Profil d'intensité de la bande du β-Carotène et de h-BN en fonction du délai (ns). L'origine des délais correspond à l'impulsion électrique du laser.

Les mesures de dépendance temporelle réalisées sur ces trois couples de matériaux (carbone sp²/ carbone sp³; carbone sp²/ h-BN ; β-carotène /h-BN) présentent des similarités. Dans chacun de ces couples, le profil d'intensité de la diffusion non résonnante est en retard par rapport à celle de la diffusion résonnante ; la forme du profil est aussi légèrement différente. A l'incertitude près, le retard observé paraît indépendant de la nature cristalline ou

moléculaire des matériaux choisis. L'ensemble des profils d'intensités des trois couples de matériaux (résonant /non résonant) étudiés sont représentées à la figure 24. Les paramètres obtenus de chacun de ces couples sont résumés dans le tableau 4.

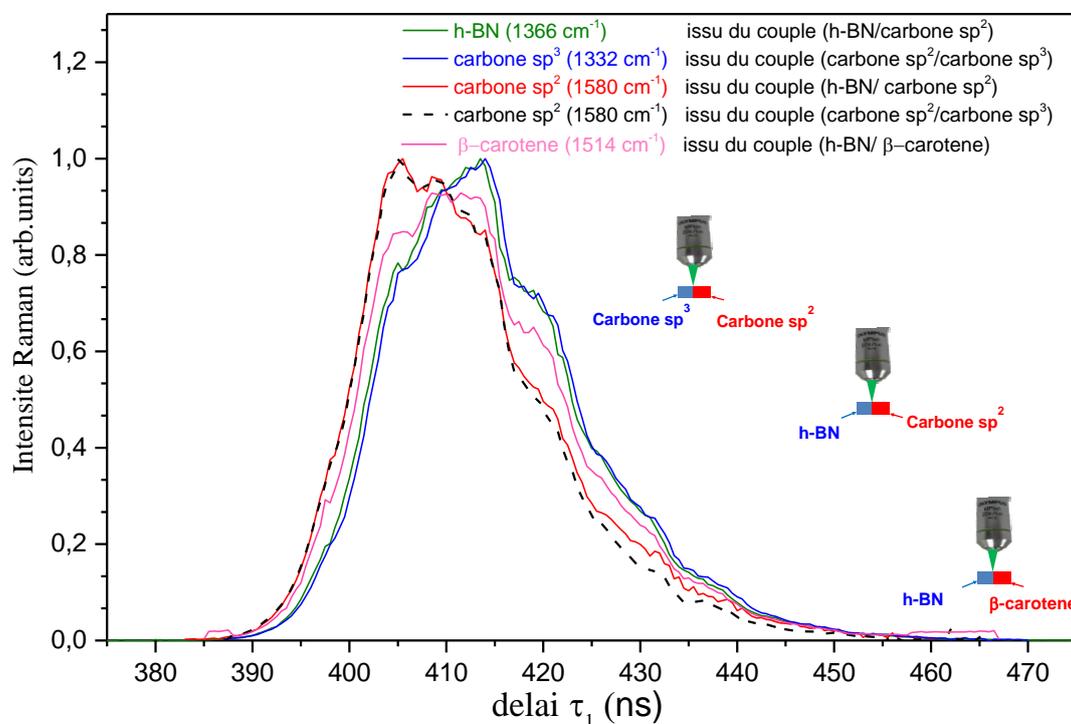


Figure 24 : Intensités des diffusions Raman résonantes et non résonantes obtenus sur les couples h-BN/carbone sp^2 ; h-BN/ β -carotène et carbone sp^2 /carbone sp^3 en fonction du délai. Ces données sont des mesures expérimentales. L'origine des délais correspond à l'impulsion électrique du laser.

Matériau non résonant issu des couples	μ' (ns)	σ' (ns)	x	A'
carbone sp^2 / h-BN	6.7 ± 0.5	2.4 ± 0.5	0.3 ± 0.1	1
carbone sp^2 / carbone sp^3	7.5 ± 0.5	2.4 ± 0.5	0.4 ± 0.1	1
β -carotène / h-BN	5.7 ± 0.5	1.7 ± 0.5	0.5 ± 0.1	1

Tableau 4 : Paramètres μ' , σ' , x et A' des trois couples de matériaux étudiés.

Notons que de manière systématique et reproductible les profils d'intensités de la réponse Raman résonante se déclenchent avant ceux de la réponse non résonante. Il apparaît également au tableau 4 que le facteur d'élargissement σ' du profil d'intensité de h-BN (dans

le couple β -carotène) est inférieur à ceux du diamant et de h-BN dans les couples formés avec le carbone sp^2 . Cette différence, faible, reste quasiment dans la marge d'erreur, elle pourrait venir d'une légère différence temporelle entre carbone sp^2 et β -carotène, mais notre système expérimental atteint ici ses limites et on ne peut être affirmatif de manière définitive sur cette conclusion (figure 24).

Si nous comparons les diffusions Raman résonnantes et non résonnantes, on observe qu'à la résonance, il y a une transition permise vers un niveau excité [54]. De ce fait, on pourrait penser que la diffusion Raman résonnante soit plus lente que la diffusion non résonnante, vu qu'elle implique un niveau excité réel. L'expérience infirme ce raisonnement. Pour mieux comprendre ce phénomène, il est nécessaire de raisonner en termes de probabilité de transition entre état initial $|i\rangle$ et état final $|f\rangle$. L'expression de la probabilité de transition au 3^{ème} ordre de la diffusion Raman par unité de temps est donnée par la relation suivante :

$$P_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \sum_{a,b} \frac{\langle f | H_{e-r} | b \rangle \langle b | H_{e-p} | a \rangle \langle a | H_{e-r} | i \rangle}{(E_f - E_b - i\Gamma)(E_i - E_a - i\Gamma)} \right|^2 \delta(E_i - E_f) \quad (27)$$

Cette relation a été décrite au chapitre 1 (cf équation 15). Elle montre qu'à la résonance, c'est-à-dire pour $E_i = E_a$ ou $E_f = E_b$, la probabilité de transition tend vers 1 et la valeur de la probabilité de transition 'hors résonance' est alors négligée car largement inférieure à 1 [54].

Le fait que la probabilité de transition de la diffusion résonnante soit supérieure à celle non résonnante explique nos observations expérimentales où le « résonnant » précède le « non résonnant ». Autrement dit, sur un grand nombre d'oscillateurs soumis à une probabilité de transition, le phénomène 'presque certain' (probabilité proche de 1) se produira avant le phénomène dont la probabilité est plus faible. L'avance du résonnant sur le non-résonnant et sa simultanéité avec le pulse laser serait donc un effet probabiliste, sur un grand nombre d'oscillateurs, et non un effet de durée de vie d'un état électronique intermédiaire sur un oscillateur isolé.

Toutefois, l'origine des 'accidents' observés sur les profils d'intensité reste encore inexpliquée à ce stade.

3.5 Recherche de potentiels artefacts liés au dispositif

Les profils d'intensités des couples de matériaux résonnants et non résonnants présentent des 'accidents' qui sont reproductibles sur tous les échantillons analysés : raie G du carbone, diamant, iode, β carotène, h-BN (figure 24 pour quatre d'entre eux). Cependant, la forme de l'impulsion du laser utilisée lors des acquisitions, visualisée par une diode rapide et un oscilloscope à mémoire, ne présente aucun 'accident' (voir chapitre 2, cf fig 12). Face à cette situation, il est nécessaire de déterminer leur origine. Différents tests ont été réalisés sur le carbone sp^2 /h-BN afin de déterminer les paramètres susceptibles d'influencer la réponse temporelle. Les trois paramètres qui ont été sondés sont les suivants.

- L'intensité du courant qui est appliquée aux diodes lasers.
- La fréquence de répétition des impulsions laser.
- L'ouverture de la porte du détecteur ICCD.

Le premier test consiste à comparer le profil d'intensité de la bande G du carbone sp^2 et de h-BN enregistré avec une intensité de courant de 12 A et 14 A. Chacune de ces valeurs correspond à l'intensité minimale et maximale qui peut être appliquées aux diodes laser pour générer un effet laser sans détériorer le matériau. On teste ainsi, outre l'aspect instrumental pur, l'absence de tout effet non-linéaire en champ électrique. L'ouverture de la porte de l'ICCD est fixée à 5 ns et la fréquence de répétition des impulsions laser est de 1000 Hz.

La figure 25a représente le profil d'intensité Raman de la bande h-BN et la bande G du carbone sp^2 enregistrées avec une intensité de courant de 12 A et le second profil obtenu avec un courant de 14 A est représenté à la figure 25b. L'origine des délais sur ces deux figures correspond à l'impulsion électrique du laser.

Les résultats obtenus montrent que sur les profils d'intensités enregistrés aux deux courants, nous conservons la présence des ondulations, et la réponse Raman non résonnante est toujours en retard de 6.7 ± 0.5 ns (après ajustement par la méthode numérique habituelle) par rapport au processus résonnant dans ces deux cas. Les autres paramètres μ' (ns), σ' (ns) et x du couple carbone / h-BN enregistrés à 12A et 14A sont identiques.

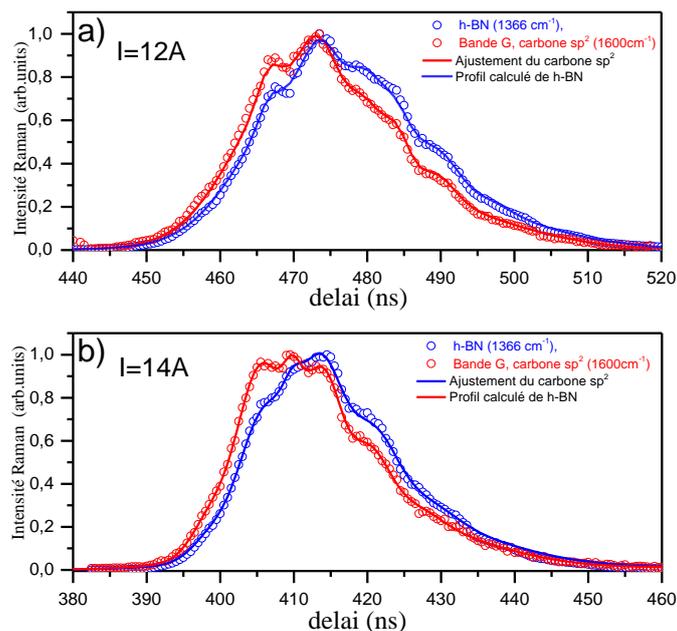


Figure 25 : Intensité Raman de la bande G du carbone sp^2 et de h-BN en fonction du délai, enregistrée avec une intensité de courant appliqué aux diodes laser a) $I=12\text{ A}$ et b) $I=14\text{ A}$. L'origine des délais est le pulse électrique.

Le second test a pour but de déterminer l'influence de la fréquence de répétition des impulsions laser. L'idée est de vérifier que les états excités ont suffisamment de temps pour relaxer entre les impulsions. Pour ce faire, trois fréquences de répétition : 1000 Hz, 110 Hz et 27 Hz ont été testées sur un couple de matériaux h-BN/carbone sp^2 . Les valeurs 110 Hz, et 27 Hz ont été choisies volontairement légèrement décalées par rapport à des fractions simples (fréquences 10 fois et 40 fois inférieures) pour éviter tout effet d'harmonique avec le 50 Hz du réseau électrique. L'intensité du courant appliquée sur les diodes laser a été fixé à 14 A. L'abaissement de la fréquence de répétition nécessite d'allonger la durée totale d'expérience pour garder un rapport signal sur bruit acceptable.

Les figures 26a-c représentent le profil d'intensité de la bande G du carbone sp^2 et de celle de h-BN enregistrées respectivement à la fréquence de 27 Hz, 110 Hz et 1000 Hz. Au regard des résultats obtenus, il apparaît que la variation de la fréquence des impulsions laser n'a pas d'influence sur la présence des 'accidents'. Et il apparaît que le signal Raman résonnant reste en avance sur le non résonnant et ne dépend pas de la fréquence de répétitions des impulsions laser comme l'illustre la figure 26d.

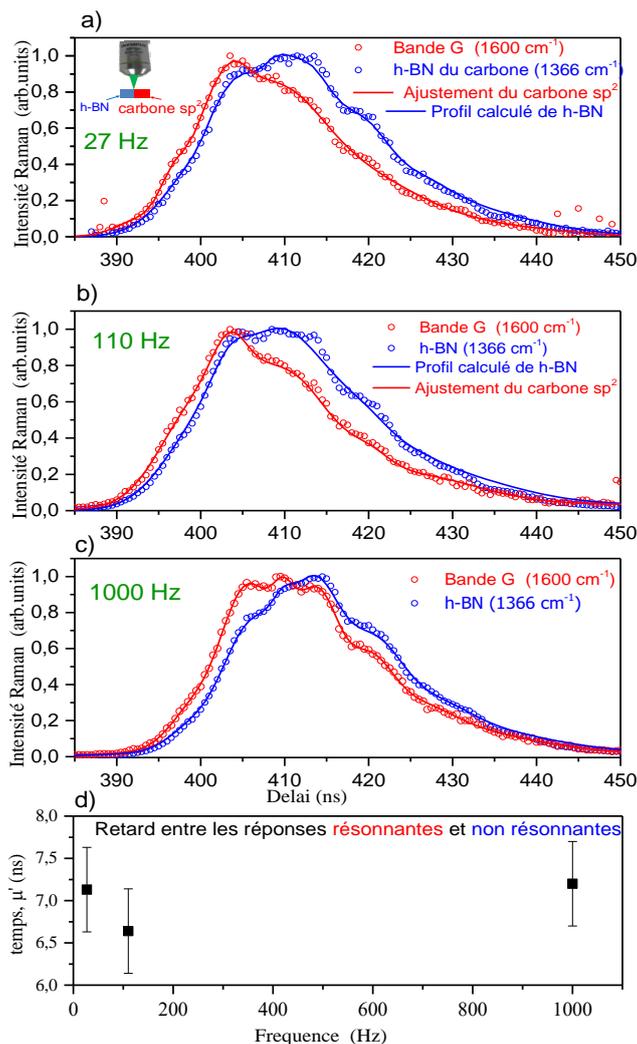


Figure 26 : Influence de la fréquence de répétition de l’impulsion laser sur le profil d’intensité Raman de la bande G du carbone sp^2 et de h-BN en fonction du délai, a) enregistré avec une impulsion à la fréquence de 27 Hz, b) 110 Hz et c) 1000 Hz. d) μ' est le retard entre les réponses Raman résonnante et non résonnante aux différentes fréquences. L’origine des délais est le pulse électrique. L’origine des délais est le pulse électrique.

Le troisième test consiste à vérifier l’effet de l’ouverture du détecteur ICCD. Ce test est constitué de deux étapes :

La première étape consiste à effectuer une série d’acquisitions afin d’enregistrer la dépendance temporelle de l’intensité de la raie Rayleigh. Cette opération est réalisée avec différentes ouvertures de la porte de l’ICCD. Utiliser la Rayleigh (process élastique) permet de s’affranchir de toute contribution d’ordre supérieur du matériau et a priori de tout facteur temporel lié à l’échantillon. Seul l’effet des impulsions laser et de l’ouverture de l’ICCD

doivent intervenir. Cependant l'intensité laser doit être atténuée afin d'éviter de saturer le détecteur.

La seconde étape consiste à remplacer la source impulsionnelle par une source continue. Une lampe halogène de microscope a été utilisée comme source continue. Elle est ensuite acheminée jusqu'au détecteur ICCD qui effectue une série d'acquisitions en déplaçant la porte du détecteur toutes les 500 ps. L'ouverture du détecteur est toujours déclenchée par l'impulsion électrique du laser, ainsi la chaîne électronique est exactement identique à celle utilisée durant les mesures précédentes. Par contre, le faisceau laser est arrêté par un « *beamstop* » juste à la sortie du laser. Cette série d'acquisitions est répétée à différentes ouvertures du détecteur allant de 3.8 à 7 ns. L'idée est d'enregistrer l'intensité d'une lumière continue sur une plage temporelle comparable à celle couverte par une impulsion laser. L'intensité mesurée est indépendante du délai, car l'intensité de la lampe est constante. Chacune de ces deux étapes a été effectuée successivement. La figure 27a représente le profil d'intensité de la raie Rayleigh enregistré tout au long d'une impulsion laser en fonction du délai.

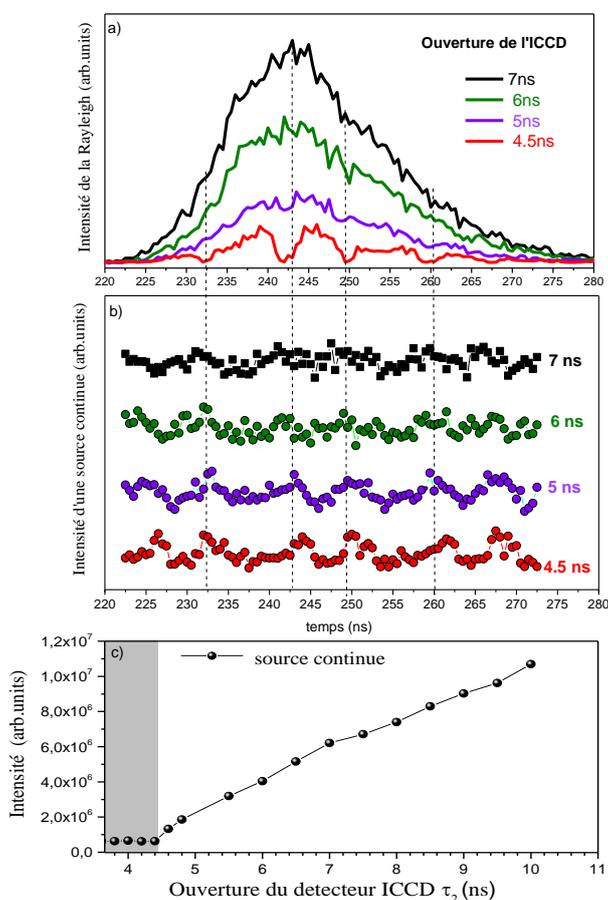


Figure 27 : a) Profil d'intensité de la raie Rayleigh enregistré en fonction du délai. Les acquisitions ont été effectuées avec une porte ICCD de 4.5 ; 5 ; 6 et 7 ns, afin de balayer l'impulsion laser. b) Profil d'intensité d'une lumière continue enregistrée au cours du temps. c) Intensité d'une source continue enregistrée à différentes ouvertures pour un délai, $\tau_1 = 242.5$ ns. L'origine des délais correspond à l'impulsion électrique du laser.

Les résultats obtenus (fig 27a : Rayleigh et 27b : source continue) montrent que pour des ouvertures du détecteur ICCD de 4.5 ns et de 5 ns, le profil d'intensité mesuré présente des 'accidents' qui apparaissent à la même position dans le temps. Cette correspondance est illustrée par les pointillés verticaux représentés sur les figures 27a-b. Ces 'accidents' sont moins marqués pour des ouvertures d'ICCD de 6 ns et pratiquement invisibles à 7 ns.

La figure 27a donne à penser que les 'accidents' sont causés soit par le laser impulsionnel, soit par le détecteur ICCD. Mais les 'accidents' étant aussi visibles en lumière continue (Fig. 27b), le laser ne peut plus être incriminé. Ces 'accidents' sont donc un artefact expérimental liés à des temps courts (≤ 5 ns) d'ouverture de la caméra ICCD, dûs au fait que nous sommes à la limite du cycle ouverture / fermeture de l'intensificateur de la CCD.

La figure 27c confirme ceci : elle représente l'intensité d'une source continue enregistrée à différentes ouvertures d'ICCD. Pour des ouvertures qui sont situées en dessous de 4.5 ns (zone de couleur grise), la réponse est plate, proche de zéro mais non nulle. Il s'agit très probablement d'un courant noir, d'origine électronique. A proximité de cette zone (4.5-5ns), la réponse ICCD est imparfaite, le cycle ouverture/fermeture n'est pas optimal. Dans la suite de ce travail pour éviter ces artefacts nous utiliserons des ouvertures du détecteur supérieures à 5 ns.

3.6 Résultats optimisés de la dépendance temporelle des diffusions Raman résonnantes et non résonnantes

Sachant désormais que les ‘accidents’ observés sur les profils d’intensité sont des artefacts liés aux limites d’utilisation de l’ICCD, nous avons choisi de travailler avec une ouverture de 7ns permettant d’assurer une résolution temporelle correcte. Mais ces ‘accidents’ nous ont néanmoins permis d’identifier la forme de la réponse non résonnante et son retard par rapport au résonnant.

De nouvelles expériences ont été réalisées sur un couple carbone sp^2 /diamant, afin de valider les résultats, cette fois sans artefact. La résolution temporelle est donc légèrement abaissée. En même temps, nous allons tester un paramètre supplémentaire : le possible rôle de la température sur la différence de réponse résonnant/non résonnant.

Pour effectuer ces analyses, le couple carbone sp^2 /diamant a été placé dans un four Linkam THMS 600 permettant de travailler entre température ambiante et -180°C . Comme précédemment, le profil temporel d’intensité est enregistré en fonction du délai. Cette expérience est effectuée à différentes températures : $+27^\circ\text{C}$, -133°C et -180°C . Les paramètres utilisés lors de cette cinétique sont les suivants : la fréquence de répétitions des impulsions est de 1000 Hz et l’intensité appliquée aux diodes laser est de 14 A.

La figure 28a représente l’évolution du profil d’intensité de la bande G du carbone sp^2 et de celle du diamant enregistré à 27°C en fonction du délai. Les cercles rouge et bleu sont les points expérimentaux, ils sont associés respectivement à la bande G et à celle du diamant. Les lignes continues représentent les valeurs calculées à partir de la relation (3). Les résultats obtenus montrent que la forme des profils ne contient plus d’artefact. L’ajustement effectué montre que l’intensité de la raie diamant (non résonnant) présente un retard de 3.7 ± 0.5 ns par rapport à la bande G du carbone sp^2 (résonnante). Le retard obtenu précédemment avec une ouverture de la porte de l’ICCD à 5 ns sur le même couple de matériau était de 6.7 ± 0.5 ns, la valeur obtenue ici est bien sûr nettement plus digne de confiance.

Les figures 28b-c représentent respectivement les profils d’intensité à -133°C et -180°C . Le retard obtenu après calcul entre profils résonnant et non résonnant est de 2.6 ± 0.5 ns à la température de -133°C , et ce retard passe à 3.6 ± 0.5 ns à la température de -180°C . Le

tableau 5 résume les paramètres μ' , σ' et x et A' obtenus sur le nitrure de bore (h-BN) issu du couple carbone sp^2 / h-BN à chacune de ces températures.

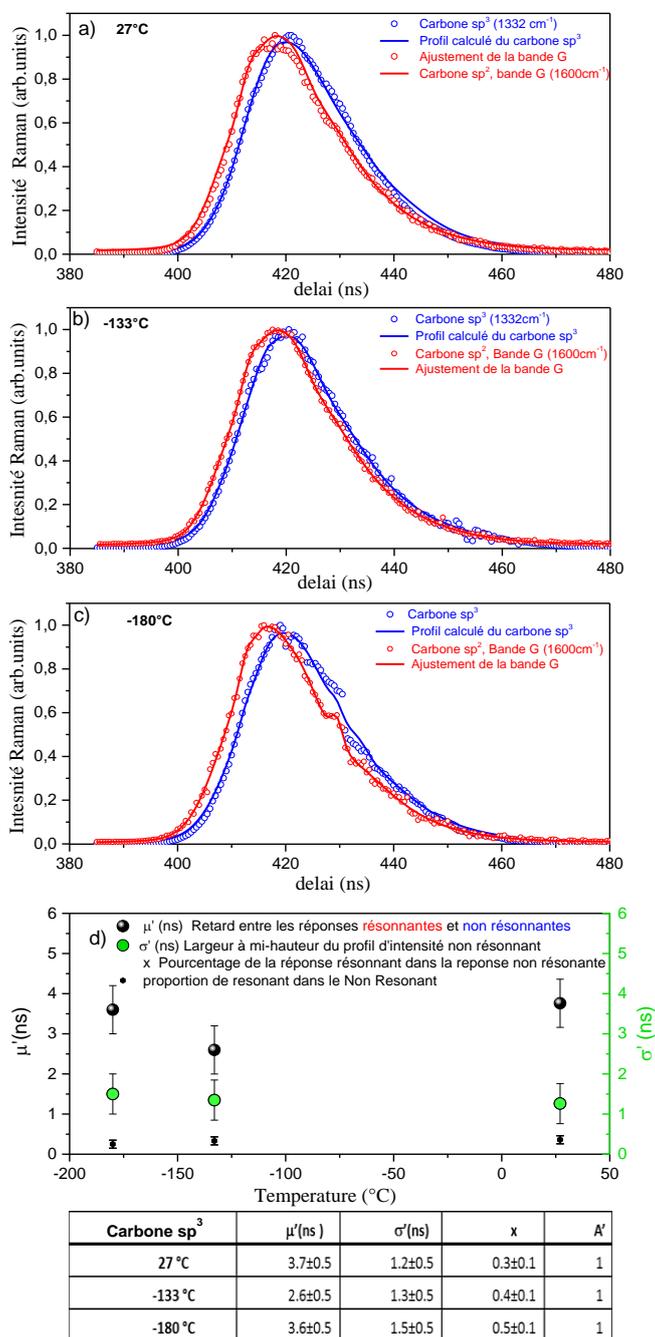


Tableau 5: Résumé des paramètres μ' , σ' , x et A' obtenus sur le carbone sp^3 issu du couple carbone sp^2 /carbone sp^3 à 27 $^{\circ}C$, -133 $^{\circ}C$ et -180 $^{\circ}C$

Figure 28 : Evolution de l'intensité de la bande G du carbone sp^2 et de la raie du carbone sp^3 diamant en fonction du délai enregistrée à différentes températures, a) 27 $^{\circ}C$, b) -133 $^{\circ}C$ c) -180 $^{\circ}C$. d) Dépendance en température des paramètres μ' , σ' et x des réponses non résonnante obtenus sur le couple carbone sp^2 / carbone sp^3 . L'origine des délais correspond à l'impulsion électrique du laser.

La figure 28d représente la dépendance en température des paramètres μ' , σ' et x extraits du modèle d'ajustement, obtenus sur le couple de matériau carbone sp^2 /carbone sp^3 . Au regard des résultats obtenus, il apparaît que la température n'influence pas le retard μ' . σ' et x obtenus sur le nitrure de bore dans le couple carbone sp^2 /h-BN ne semblent pas varier non plus avec la température. Toutefois, pour confirmer ceci il serait nécessaire d'effectuer des mesures à plus basse température par exemple à -269°C à l'aide d'un cryostat à l'hélium. Cette mesure n'a pas été réalisée car elle nécessite l'association d'un cryostat à l'hélium liquide, couplé à notre Raman résolu en temps, ce qui n'était pas réalisable dans la durée de cette thèse.

3.7 Dépendance temporelle des raies Raman de ThO_2 irradié aux ions Kr

La raie T_{2g} de ThO_2 est non résonnante pour une énergie de 2.33 eV, comme d'ailleurs pour toute énergie dans le visible, et d'éventuelles conditions de résonance des 3 raies de défauts notées (Th_1 , Th_2 , Th_3) observées après irradiation (*cf.* fig 9, début de ce chapitre) ne sont pas connues. Il était donc tentant, et potentiellement intéressant, de faire une série de mesures de profil temporel, comme décrite dans le paragraphe précédent.

Les analyses sont effectuées avec une porte de l'ICCD ouverte à 30 ns. Ce temps d'ouverture assez long a dû être utilisé car les raies de défauts sont très peu intenses. En effet, à chaque incrémentation de la porte du détecteur d'une nanoseconde, un spectre est enregistré pendant 300s, afin d'améliorer le rapport signal sur bruit. Ceci correspond à une accumulation de 3×10^5 impulsions laser (énergie d'une impulsion $\approx 10 \mu\text{J}$). Au total 250 spectres sont enregistrés sur la gamme temporelle comprise entre 450 ns et 700 ns.

La figure 29a est une cartographie temporelle qui représente l'évolution des intensités des raies du spectre Raman de ThO_2 en fonction du délai τ_1 , dans la gamme spectrale 227-1000 cm^{-1} . Sur cette cartographie, la zone en rouge foncé située à 465 cm^{-1} correspond à la raie T_{2g} . Les deux autres raies de défauts Th_2 et Th_3 sont situées respectivement à 587 cm^{-1} et à 631 cm^{-1} (Th_1 , trop faible, n'est pas détectable). L'insert situé au-dessus a été enregistré pour la valeur de délai de 560 ns.

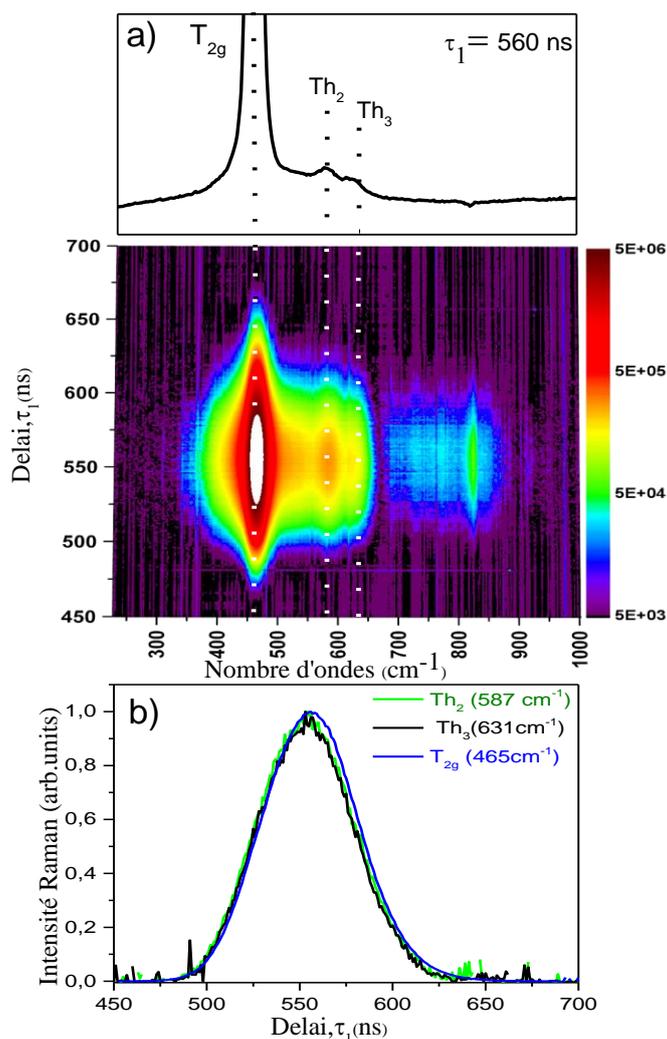


Figure 29 : a) Cartographie temporelle de spectres Raman de ThO₂ irradié aux ions Kr 92 MeV enregistrée en fonction du délai. b) Profils d'intensités des raies Raman situées à 587 cm⁻¹ (Th₂), 631 cm⁻¹ (Th₃) et 465 cm⁻¹ (T_{2g}) en fonction du temps.

La figure 29b donne les profils d'intensités des raies Raman au cours du temps. L'intensité de la raie de défaut, Th₁ située à 537 cm⁻¹ n'a pas été représentée en raison de sa faible intensité. Les résultats obtenus montrent que la raie T_{2g} et les raies de défauts Th₂ et Th₃ ne peuvent être séparées temporellement. Mais la résolution temporelle relativement peu performante dans cette mesure (30 ns) limite fortement la sensibilité à une éventuelle dépendance temporelle. La seule conclusion que l'on puisse tirer ici est que les raies Th₂ et Th₃, synchrones de la raie Raman T_{2g}, sont bien dues à un process Raman, ce qui confirme notre conclusion de la fin de 1^{ère} partie de ce chapitre, c'est-à-dire que ces raies ne sont pas des raies de luminescence.

Conclusion

Au début de ce chapitre, l'objectif était d'optimiser les méthodes de résolution temporelle et de présenter l'intérêt d'utiliser la spectrométrie Raman résolue en temps pour l'étude de matériaux. Pour ce faire, notre attention a été focalisée autour de deux principales applications : tout d'abord, séparer la contribution de la diffusion Raman et de la luminescence, puis la dépendance temporelle comparée des diffusions Raman résonnantes et non résonnantes. Dans chacune de ces applications, le travail a été principalement orienté vers l'optimisation de la méthode et le choix des matériaux afin de valider les performances dispositif expérimental.

La première application a été effectuée sur la zircone monoclinique $m\text{-ZrO}_2$. A travers cet exemple, la séparation de la diffusion Raman et de la luminescence a été illustrée sur une gamme temporelle comprise entre 346 ns et 800 μs . L'originalité de cette méthode est qu'elle permet de collecter séparément les informations sur la diffusion Raman et la luminescence, et non simplement d'éliminer l'une pour enregistrer l'autre. Les résultats obtenus montrent que le signal Raman est instantané à notre échelle de mesure, il se produit pendant la durée de l'impulsion du laser qui est de 30 ± 2 ns. Par contre la luminescence a une durée de vie beaucoup plus longue, de l'ordre de 10 μs .

Le cas de la luminescence induite par les défauts créés par irradiation a également été traité. Nous nous sommes intéressés à l'oxyde de thorium. Lorsqu'il est irradié avec un faisceau d'électrons, de particules He^{2+} ou d'ions lourds (kryptions), il émet un important signal de luminescence qui, pour de fortes fluences, masque la réponse Raman. Les mesures Raman *ex situ*, réalisées sur ThO_2 irradié, ont permis de mettre en évidence pour la première fois l'existence de trois raies de défauts que nous avons noté $\text{Th}_1, \text{Th}_2, \text{Th}_3$, par analogie avec celles connues dans UO_2 et PuO_2 . Ces raies sont situées respectivement à 537, 587 et 631 cm^{-1} . L'étude de la dépendance temporelle de l'intensité des bandes de luminescence induites lors de l'irradiation a été réalisée dans la plage temporelle de 1600 ps à 10^9 ps avec une largeur d'ouverture du détecteur ICCD de 2 μs . Les résultats obtenus mettent en évidence la présence de différents temps caractéristiques, avec au moins deux processus successifs. L'origine de ce comportement reste encore mal connu. Nous n'avons pas cherché à affiner cet aspect, notre but étant ici de développer les méthodes de résolution temporelle et non d'étudier plus finement les phénomènes de luminescence de l'oxyde de thorium.

La seconde application a été consacrée à l'étude de la dépendance temporelle des diffusions Raman résonnantes et non résonnantes. Les données obtenues permettent de suivre les profils d'intensité de ces deux processus en fonction du délai. Les résultats obtenus montrent qu'un couple constitué de deux matériaux résonnants (diode /carbone sp^2) donne une réponse identique, de même pour le cas deux matériaux non-résonnants (h-BN/diamant). Cependant, dans le cas d'un couple constitué du carbone sp^2 et carbone sp^3 , les résultats obtenus montrent que la raie du carbone sp^3 situé à 1332 cm^{-1} a un retard de $3.7\pm 0.5\text{ ns}$ par rapport à celle à la bande G du carbone sp^2 .

Des mesures similaires réalisées sur d'autres couples de matériaux tels que carbone sp^2 /h-BN et β -Carotène/h-BN, ainsi que sur du diode montrent que ce comportement en deux groupes résonnant/non résonnant paraît général, du moins à l'échelle du nombre de matériaux que nous avons sondés. Dans chacun de ces cas la réponse Raman non résonnante est en retard sur le terme résonnant. Cet écart s'explique par la probabilité de transition associée aux des diffusions Raman résonnante et non résonnante. Cette probabilité est proche de 1 à la résonance, tandis que pour la diffusion Raman non résonnante elle est assez faible.

A travers ces différentes applications, l'utilisation de notre système Raman résolu en temps a été validée sur divers matériaux. Toutefois, l'usage de ce dispositif exige de prendre certaines précautions pour ne pas dégrader les échantillons photosensibles.

Chapitre 4

Applications à la haute température

Introduction	147
4.1 Optimisation d'un système innovant de spectroscopie Raman résolu en temps.	148
4.2 Polymorphisme de l'oxyde de gadolinium.....	150
4.3 Étude <i>in situ</i> de la transformation solide-liquide de h-BN jusqu'à 2700 °C	166
4.4 Autres analyses Raman <i>in situ</i> à haute température	172
4.5 Optimisation d'un Raman résolu en temps basé sur un commutateur de Pockels	183
Conclusion.....	199

Introduction

La spectroscopie Raman est une méthode adaptée pour l'étude *in situ* de matériaux dans des environnements à haute température [34, 36]. Au sein du CEMHTI, il a été développé, ces dernières années, un système original de spectroscopie Raman résolue en temps équipé d'un laser impulsionnel et d'un détecteur ICCD. Ce système est capable d'étudier, en temps réel, les transformations de phases dans des matériaux réfractaires. Ce système permet de filtrer la contribution de l'émission thermique qui masque la réponse Raman à haute température. Différentes études ont été réalisées avec ce dispositif, comme le suivi *in situ* en température des relaxations structurales sur un échantillon de silice jusqu' à 1500°C [53]. D'autres mesures, réalisées au-delà de 2000°C, montrent la transformation de phase quadratique-cubique de la zircone [35]. Cependant, au-delà de 2000°C, l'interprétation de ces spectres Raman est difficile en raison du faible rapport signal sur bruit lié à la contribution de l'émission thermique. Face à ce constat, quelle stratégie devons-nous adopter afin de repousser encore la limite des mesures *in situ* à très haute température ? Le but est d'étudier en temps réel les transformations de phases et les cinétiques des réactions qui s'opèrent dans des matériaux réfractaires. Dans ce chapitre, l'attention sera portée sur trois principaux points : 1) L'optimisation d'un système Raman résolu en temps pour l'étude de matériaux à haute température. 2) L'application à quelques exemples : le polymorphisme de l'oxyde de gadolinium et de la transformation solide-liquide du nitrure de bore hexagonal (h-BN). Le cas d'autres oxydes (ZrO_2 , CeO_2 et Y_2O_3) sera également traité, de manière plus rapide. 3) Nous terminerons par une autre voie expérimentale où la résolution temporelle est apportée par un commutateur électrooptique (une cellule de Pockels) et non plus par un détecteur ICCD.

4.1 Optimisation d'un système innovant de spectroscopie Raman résolu en temps.

La résolution temporelle est une solution qui permet d'acquérir des spectres au-delà de $\sim 1200^\circ\text{C}$. Le principe de fonctionnement de la résolution temporelle est décrit au chapitre 2. Dans cette configuration, le filtrage de l'émission thermique est d'autant meilleur que le temps d'ouverture de la porte du détecteur est faible. Il faut toutefois trouver la valeur optimale qui permet de filtrer l'émission thermique mais aussi de collecter le maximum de photons issus de la diffusion Raman.

La figure 1 illustre un exemple de l'influence de l'ouverture de la porte du détecteur lors du filtrage de l'émission thermique, émise par une bille de zircone chauffée à 700°C . Le choix de cette température, relativement basse, permet d'éviter la saturation du détecteur par l'émission thermique, pour des temps d'ouverture de la porte compris entre une nanoseconde et une milliseconde. Ces acquisitions permettent de déterminer la valeur du temps optimal de l'ouverture de porte qui sera utilisée à plus haute température (jusqu'au-delà de 2000°C).

La cartographie temporelle obtenue est composée de 100 spectres, chaque spectre est enregistré avec un temps d'acquisition d'une minute. L'intensité Raman est donnée par l'échelle de couleurs. L'axe des abscisses correspond au nombre d'ondes et l'axe des ordonnées au temps d'ouverture du détecteur. L'image met en évidence trois zones : la zone 1 correspond à des temps d'ouverture entre $5 \cdot 10^4$ et 10^6 ns.

L'insert situé au-dessus de la figure 1 montre un spectre Raman de couleur rouge enregistré pour une ouverture $\tau_2 = 10^6$ ns. La valeur du facteur de réjection r est égale à 1, car la fréquence de répétition des impulsions laser est de 1000 Hz : le détecteur est ouvert quasiment en permanence.

L'insert situé à gauche de la figure 1 montre l'évolution de l'intensité de la raie située à 615 cm^{-1} et de l'aire totale du spectre Raman. Dans la zone 1, les deux contributions de la diffusion Raman et de l'émission thermique sont présentées. Le spectre rouge est similaire à celui obtenu avec un laser continu. La réduction de τ_2 permet une diminution progressive de l'émission thermique (zone 2), sans pour autant modifier la valeur de l'intensité Raman comme l'illustre l'insert de gauche. Ainsi, le facteur de réjection r du spectre bleu, qui est égal à 2.56 pour $\tau_2 = 4 \cdot 10^5$ ns, passe à $4 \cdot 10^4$ pour $\tau_2 = 25$ ns (spectre noir).

L'insert en haut illustre la synchronisation de la porte optique sur l'impulsion laser. La valeur optimisée du temps d'ouverture du détecteur qui permet d'obtenir un filtrage maximal de l'émission thermique, sans dégrader la mesure Raman, est de $\tau_2 = 25$ ns, et correspond sensiblement à la largeur de l'impulsion laser. Cette valeur sera utilisée par la suite pour toutes les analyses Raman effectués à haute température sur les différents échantillons étudiés.

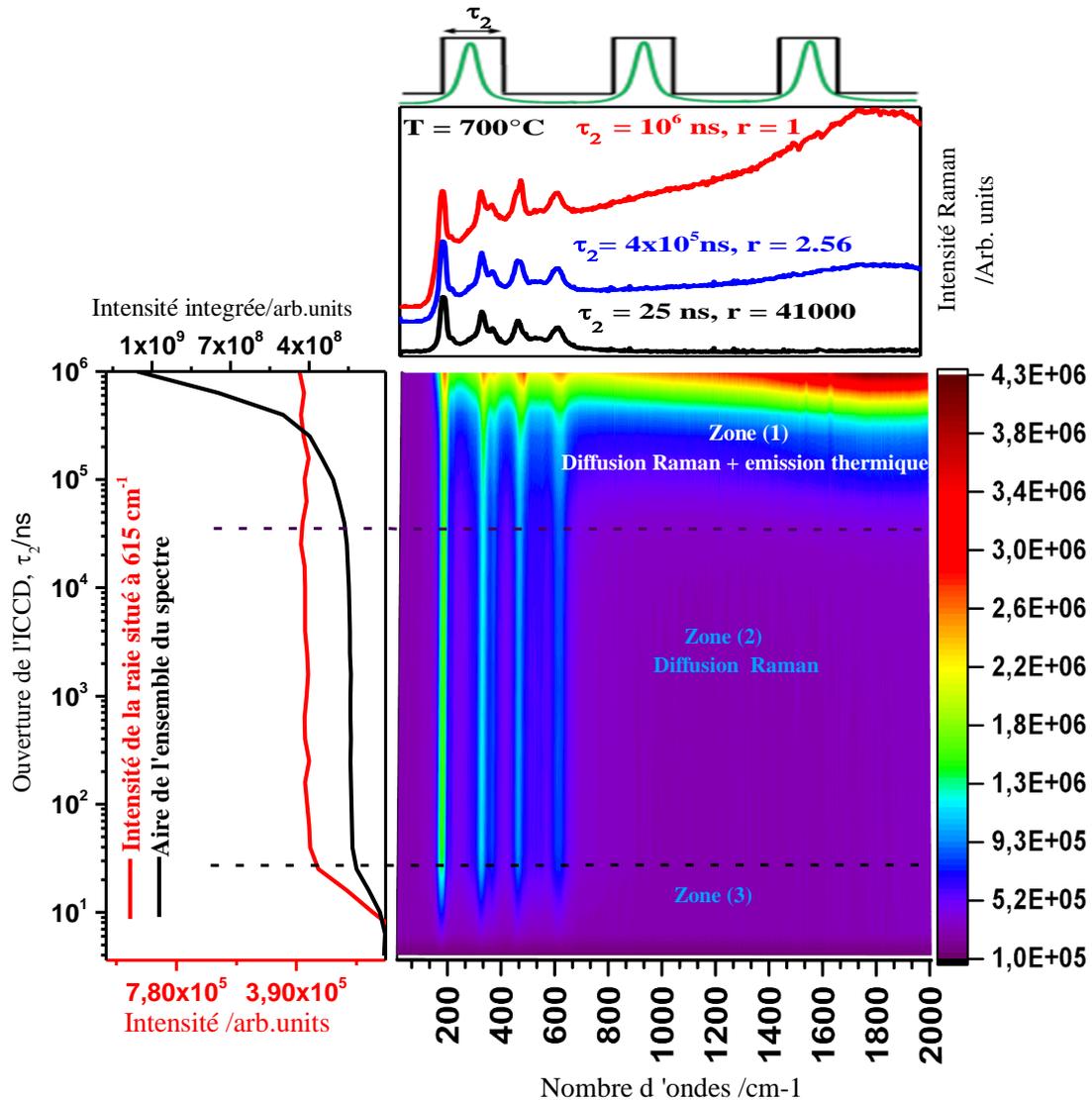


Figure 1 : Cartographie temporelle de spectres Raman enregistrés sur une bille de zircono monoclinique à la température de 700°C en fonction de l'ouverture du détecteur ICCD (entre 1 ns et 1 ms). Le temps d'accumulation est de 1 min par spectre. La fréquence de répétition des impulsions laser est $f=1000$ Hz et la longueur d'onde de $\lambda=532$ nm. L'insert situé au-dessus de la figure montre trois spectres pour $\tau_2=1$ ms, $\tau_2=400$ μs et $\tau_2=25$ ns respectivement. L'insert situé à gauche correspond à l'évolution de l'intensité de la raie située à 615 cm^{-1} et de l'aire totale du spectre Raman [34].

4.2 Polymorphisme de l'oxyde de gadolinium

Cette partie est consacrée à la présentation de la séquence de transitions de phase et des structures cristallographiques de l'oxyde de gadolinium Gd_2O_3 .

4.2.1 Applications

L'oxyde de gadolinium Gd_2O_3 appartient à la famille des oxydes de terres rares, R_2O_3 et il est de couleur blanche. Il est utilisé dans une large gamme d'applications technologiques, notamment en optique, à cause de son indice de réfraction élevé [122], et dans le domaine des hautes températures, comme un matériau de protection en raison de sa stabilité thermique [123, 124]. Il est aussi utilisé comme additif lors du frittage de céramiques, en tant qu'inhibiteur de la croissance de grains et pour la stabilisation des phases [125].

4.2.2 Structures et modes de vibration

Les oxydes de terres rares cristallisent en différentes structures selon le rayon du cation et la température. Les travaux effectués par Goldschmidt *et al.* [126] et Foex *et al.* [127] indiquent la présence de 5 formes cristallines qui se succèdent en température. La récente revue réalisée par Zinkevich *et al.* [71] sur les propriétés thermodynamiques des sesquioxydes de terres rares donne les températures de transitions de chacune des phases avec leurs structures (figure 2a). On distingue une phase cubique de type C, une phase monoclinique de type B, une phase trigonale de type A, une phase hexagonale de type H et une seconde phase cubique de type X observée au voisinage de la température de fusion $T_f=2410^\circ C$ [128]. Le domaine de stabilité de chacune de ces phases et leurs structures en fonction de la température sont représentés sur les figures 2a-b.

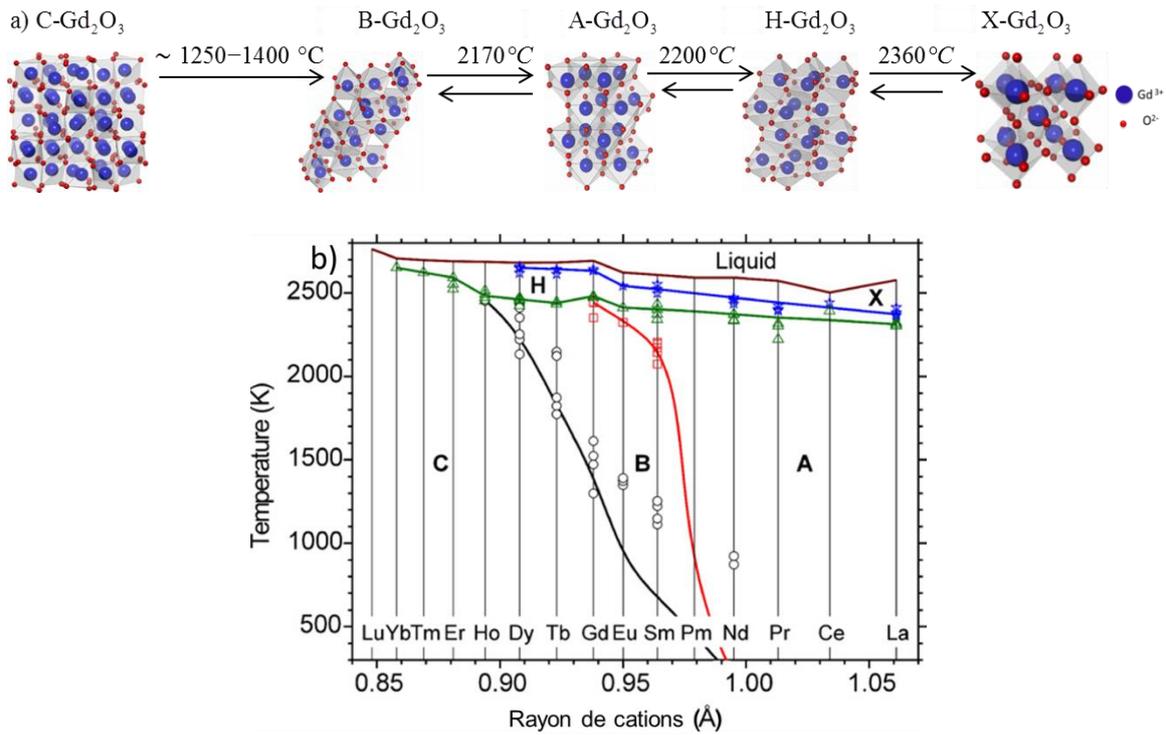


Figure 2 : a) Structures des polymorphes successifs de Gd₂O₃ et leurs températures de transitions [71, 127, 129, 130]. b) Domaines de stabilité des différents polymorphes des oxydes de terres rares, les différents symboles correspondent aux données expérimentales [71].

4.2.2.1 Phase cubique C-Gd₂O₃

Dans les conditions normales de température et de pression, Gd₂O₃ peut exister dans une structure cubique C ou monoclinique B. La structure cubique a un groupe d'espace Ia $\bar{3}$ [131]. Sa maille élémentaire illustrée à la figure 2a possède un paramètre de 10.79 Å. Elle est constituée de 8 motifs élémentaires Gd₂O₃ et donc 40 atomes, soit 120 modes de vibration. Les cations Gd³⁺ occupent les positions de Wyckoff 8b et 24d, et les oxygènes sont en position 48e. Tous les cations Gd³⁺ sont en coordinence 6 [71]. La théorie des groupes prévoit le dénombrement de modes suivant, selon les différentes représentations irréductibles.

$$\Gamma = 4 A_g + 5A_u + 4^1E_g + 5^1E_u + 4^2E_g + 5^2E_u + 17T_u + 14T_g \quad (28)$$

Soit un total de 26 modes actifs en Raman ($4A_g + 4^1E_g + 4^2E_g + 14 T_g$) et de 16 modes actifs en infrarouge ($16T_u$, déduction faite du mode acoustique).

4.2.2.2 Phase monoclinique B-Gd₂O₃

La phase monoclinique B-Gd₂O₃ possède un groupe d'espace C2/m. Sa maille élémentaire (double) est représentée sur la figure 2a. Elle est constituée de 6 motifs Gd₂O₃ ; les 15 atomes de la maille élémentaire simple sont répartis comme suit : [132] .

- Trois Gd³⁺ inéquivalents occupent des positions de Wyckoff (4i) (soit 12 Gd³⁺)
- Quatre oxygènes inéquivalents sont également en Wyckoff (4i) (soit 16 O²⁻)
- Les deux oxygènes restants (équivalents) sont en position de Wyckoff (2b)

Le dénombrement de modes est le suivant :

$$\Gamma = 14 A_g + 7 B_g + 8 A_u + 16 B_u \quad (29)$$

Dans cette phase, 21 modes (14A_g+7B_g) sont actifs en Raman et 21 modes (7A_u+14 B_u) sont actifs en infrarouge comme rapporté par Zarembowitch *et al.*[132].

A la température ambiante, la structure cristalline de Gd₂O₃ dépend essentiellement de l'histoire thermique du matériau au cours de la synthèse. Il est possible d'observer la phase monoclinique B tout comme la phase cubique C. Cependant, les études de diffraction de rayons X réalisées par Guenter *et al.*[130], sur une poudre C-Gd₂O₃ d'une pureté de 99.9% montrent que la phase monoclinique se forme à partir de 1400°C. Cela a été confirmé plus tard par Portnoi *et al.*[133]. D'autres mesures réalisées par Curtis *et al.*[129] indiquent que la transformation C-B débute à partir de 1300 °C, tandis que Roth et al.[134] donnent 1250°C ; ces derniers indiquent que la transformation entre la phase cubique à monoclinique débute à partir de 1250°C et précisent que cette transformation est irréversible.

Le fait que la transition C-B varie sur une assez large gamme de températures comprise entre 1250°C et 1400° C, donne à penser que la cinétique de transformation joue un rôle important.

4.2.2.3 Phase trigonale A-Gd₂O₃

La phase trigonale, de type A, a été déterminée pour la première fois par Pauling [135]. Cette phase est stable à partir de 2170 °C [71, 127]. Son groupe d'espace est P $\bar{3}$ m1, les deux atomes de gadolinium occupent la position 2d, et les atomes d'oxygènes sont répartis sur les sites 1a et 2d. D'autres auteurs ont décrit récemment cette structure dans le système hexagonal, mais avec une occupation partielle des sites. 4 modes sont actifs en Raman (2A_{1g}+2E_g) [136], le dénombrement total est donné par la relation suivante :

$$\Gamma = 2 A_{1g} + 3A_{2u} + 2E_g + 3E_u \quad (30)$$

Les modes A_{2u} et E_u sont actifs en Infrarouge

4.2.2.4 Phases hexagonale H-Gd₂O₃ et cubique X-Gd₂O₃

La phase hexagonale de type H est stable à partir de 2200 °C [71]. Cette phase se transforme en une phase cubique X à la température de 2360°C [71, 127]. Au-delà de 2200°C, les sesquioxides de terres rares existent donc sous deux phases notées respectivement H et X. Les températures de transitions solide-solide et de fusion ont été déterminées précisément par l'analyse thermique différentielle, la fusion est à 2410°C [128].

Les analyses de diffusion de neutrons jusqu'à 2225°C réalisées par Aldebert *et al.*[137] sur les oxydes de lanthane et néodyme, ont permis de déterminer le groupe d'espace des phases H et X. La phase hexagonale H possède un groupe d'espace P6₃/mmc, avec les positions atomiques suivantes : deux cations occupent les positions de Wyckoff 4f, les deux oxygènes occupent également la position Wyckoff 4f et le troisième oxygène à la position Wyckoff 2a. Le dénombrement total des modes est le suivant :

$$\Gamma = 2A_{1g} + 3A_{2u} + 2B_{1g} + 3B_{2u} + 3E_{2u} + 3E_{1u} + 2E_{2g} + 2E_{1g} \quad (31)$$

Les modes A_{1g} , E_{2g} et E_{1g} sont actifs en Raman et les modes A_{2u} et E_{1u} sont actifs en infrarouge.

La phase cubique X quant à elle possède un groupe d'espace Im $\bar{3}$ m. Dans cette phase les deux cations occupent la position de Wyckoff 2a . Mais les atomes d'oxygènes seraient distribués avec des facteurs d'occupation partielle sur les trois positions de Wyckoff suivantes en 6b, 24g et 24h [137].

Dans une telle structure désordonnée (qui de plus pourrait être le lieu d'un désordre dynamique), l'analyse de symétrie (groupe-facteur) ne peut être appliquée de manière rigoureuse, et donc le dénombrement total de modes ne peut être obtenu.

On soulignera juste que les modes A_{1g} , E_g et T_{2g} sont actifs en Raman et les modes T_{1u} sont actifs en infrarouge.

A notre connaissance, il n'existe pas de mesure Raman réalisée sur les phases de haute température, et sur les transitions de phases entre elles. A noter que dans toutes ces analyses

de symétrie, la représentation mécanique Γ inclut les trois composantes acoustiques (qui ont la même symétrie que les modes actifs en infrarouge)

4.2.3 Etude de la transition de phase C-B

L'oxyde de gadolinium utilisé ici est une poudre de la phase cubique C commercialisé par Alfa Aesar. Cette poudre a une pureté de 99.99%, avec une taille de grains de 10 μm . Des pastilles de 2 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur ont été fabriquées. Elles ont ensuite été frittées à une température de 1200°C pendant 2 heures sous air. Le but du frittage est de consolider la pastille mais surtout d'obtenir une céramique, tout en conservant la phase cubique. Une masse de 20 mg est ensuite utilisée pour la fabrication des billes de 2 mm de diamètre.

Les spectres Raman de la phase cubique C sont présentés sur la figure 3a, de 23°C jusqu'à 1500 °C. Pour chaque spectre enregistré, nous avons appliqué la correction de Bose-Einstein du premier ordre ainsi que la correction du terme de diffusion en v^4 [54].

La théorie des groupes prédit l'existence de 26 modes de vibrations pour la phase C- Gd_2O_3 . Lors de nos mesures à température ambiante, seuls 14 modes de vibrations ont été observés, situés respectivement à 85, 96, 109, 119, 134, 146, 299, 316, 361, 401, 414, 445, 479 et 569 cm^{-1} . Ces différentes raies sont identiques à celles observées par Le Luyer *et al.*[138], avec un laser de longueur d'onde 514.5 nm. Lorsque la température s'élève jusqu'à 1200°C, ces différentes raies s'élargissent et se déplacent vers les bas nombres d'ondes. À 1400°C, une nouvelle raie située à 400 cm^{-1} apparaît. Elle est associée au début de la formation de la phase monoclinique. Mais la transformation de phase C- $\text{Gd}_2\text{O}_3 \rightarrow$ B- Gd_2O_3 semble incomplète. En effet, la présence de la raie située à 338 cm^{-1} (raie la plus intense de C- Gd_2O_3) montre la coexistence des deux phases. A 1500°C, la transformation est complète, les raies associées à la phase cubique ont complètement disparu.

La figure 3b représente les spectres Raman de B- Gd_2O_3 enregistrés lors du refroidissement de 1500°C à 23°C avec une vitesse de 1°C/min. Elle montre que la transformation cubique-monoclinique n'est pas réversible. Ces résultats sont corroborés par des mesures *in situ* en température par diffraction de rayons X sur poudre enregistrée avec les mêmes vitesses de chauffage et de refroidissement (figures 3c et 3d). Elles ont été réalisées au CEMHTI, avec Emmanuel Véron.

Ces mesures sont en accord avec celles réalisées par Guentert *et al.* [130] en diffraction de rayons X, qui indique la formation de la phase monoclinique à partir de 1400°C.

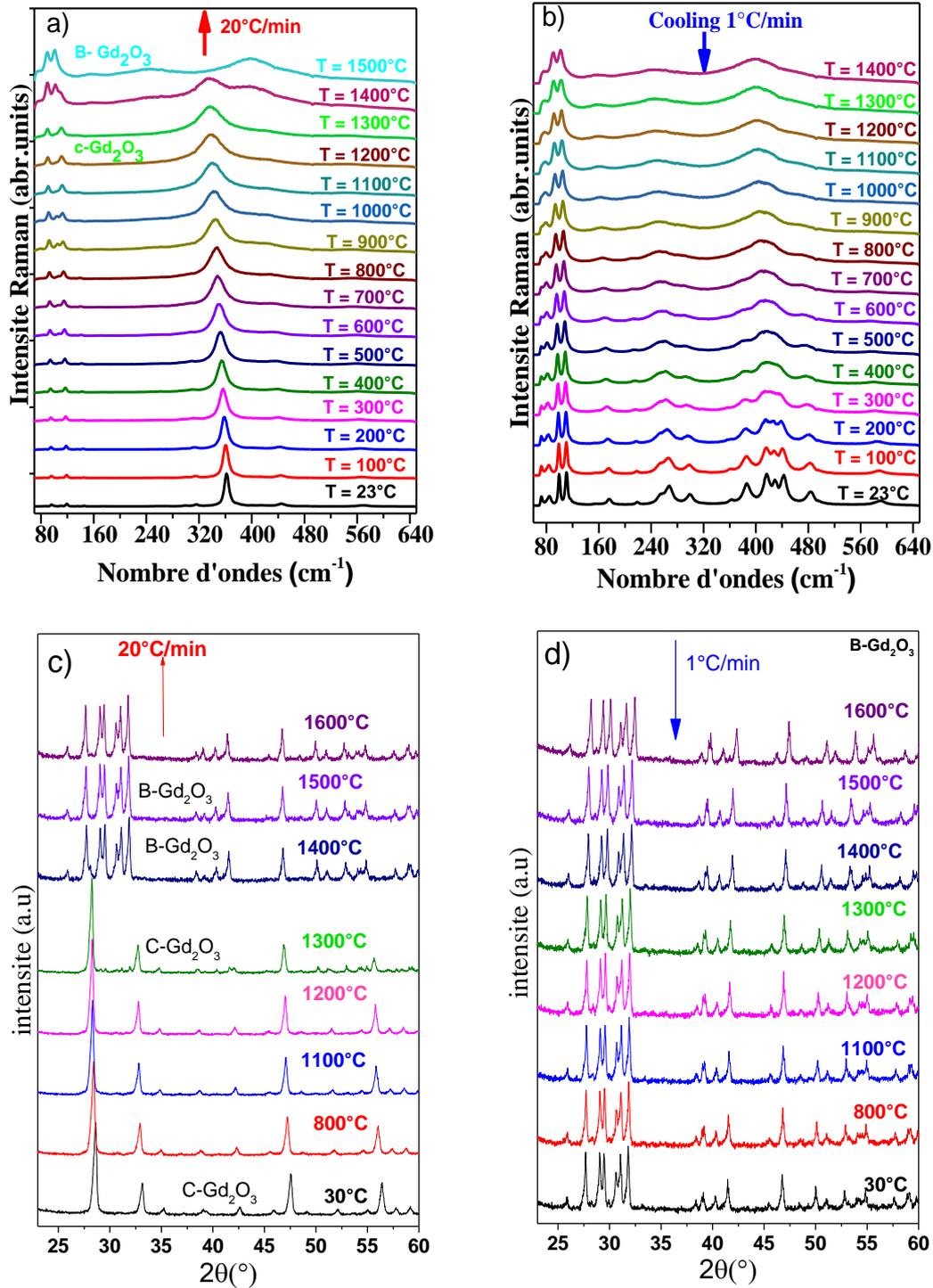


Figure 3 : Etude *in situ* en température par spectroscopie Raman et par diffraction des rayons X de la transition de phase C- $\text{Gd}_2\text{O}_3 \rightarrow$ B- Gd_2O_3 . (a) et (c) lors du chauffage avec une vitesse de $20^\circ\text{C}/\text{min}$ et (b) et (d) lors du refroidissement avec une vitesse de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

La figure 4a correspond au spectre Raman de C-Gd₂O₃ à 1300 °C, enregistré avant la transformation. Il est caractérisé par la présence d'une raie très intense située à 337 cm⁻¹ et d'autres raies moins intenses situées respectivement à 90 et 111 cm⁻¹.

La figure 4b représente la décomposition du spectre de B-Gd₂O₃ à 1500 °C. A cette température, la phase cubique est complètement transformée en monoclinique. Ce spectre est caractérisé par une raie intense située à 400 cm⁻¹. Les autres raies sont situées respectivement à 90, 101, 158, 250, 348, 459 et 549 cm⁻¹. Les raies situées entre 385 et 593 cm⁻¹ sont attribuées aux modes d'élongation de la liaison Gd-O [136] et plus précisément aux vibrations des atomes d'oxygène ; et les modes situés en dessous de 300 cm⁻¹ sont attribués aux vibrations des cations.

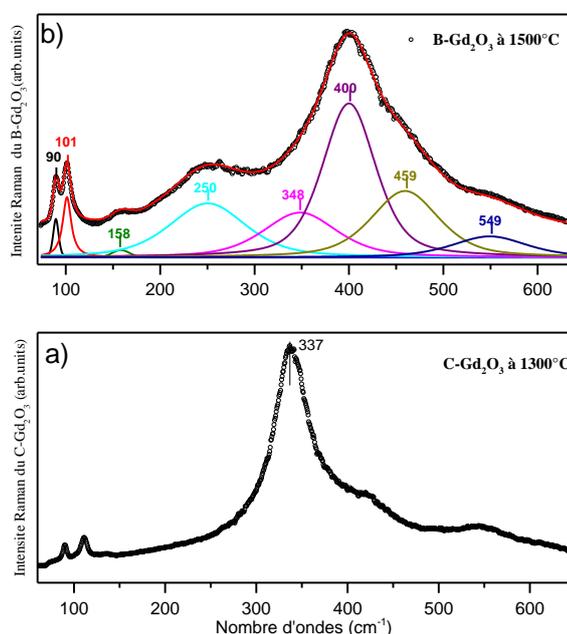


Figure 4 : Spectres Raman des phases : a) cubique C-Gd₂O₃ enregistré à 1300°C, b) monoclinique B-Gd₂O₃ enregistré à 1500 °C. Le temps d'acquisition est de 60 s par spectre.

Les figures 5a-b illustrent la dépendance en température de la position des raies Raman de la phase C-Gd₂O₃ ainsi que l'évolution de leur largeur à mi-hauteur entre 30°C et 1400°C. Lorsque la température augmente, un élargissement des différentes raies est observé suivi d'un déplacement vers les bas nombres d'ondes. L'augmentation de la largeur à mi-hauteur des raies caractéristiques de C-Gd₂O₃ et le déplacement des raies en température sont la manifestation d'un effet d'anharmonicité. Ceci correspond au couplage entre les phonons et à la contribution de l'expansion volumique. La dépendance en température de la position des

raies Raman des phases C-Gd₂O₃ et B-Gd₂O₃ est décrite en première approximation par une relation linéaire :

$$\tilde{\nu}(T) = \tilde{\nu}_0 + \alpha.T \quad (32)$$

$\tilde{\nu}_0$ est le nombre d'ondes extrapolé à la température de 0°C et $\alpha = \frac{d\tilde{\nu}(V,T)}{dT}$, $\alpha(\text{cm}^{-1}/^\circ\text{C})$ est le coefficient directeur de la droite et T est en °C.

Les figures 5c-d illustrent la dépendance en température de la position et de la largeur des raies Raman de B-Gd₂O₃. Elles ont été enregistrées lors du refroidissement entre 1500°C et 23°C. La position de ces raies présente également une dépendance linéaire avec la température.

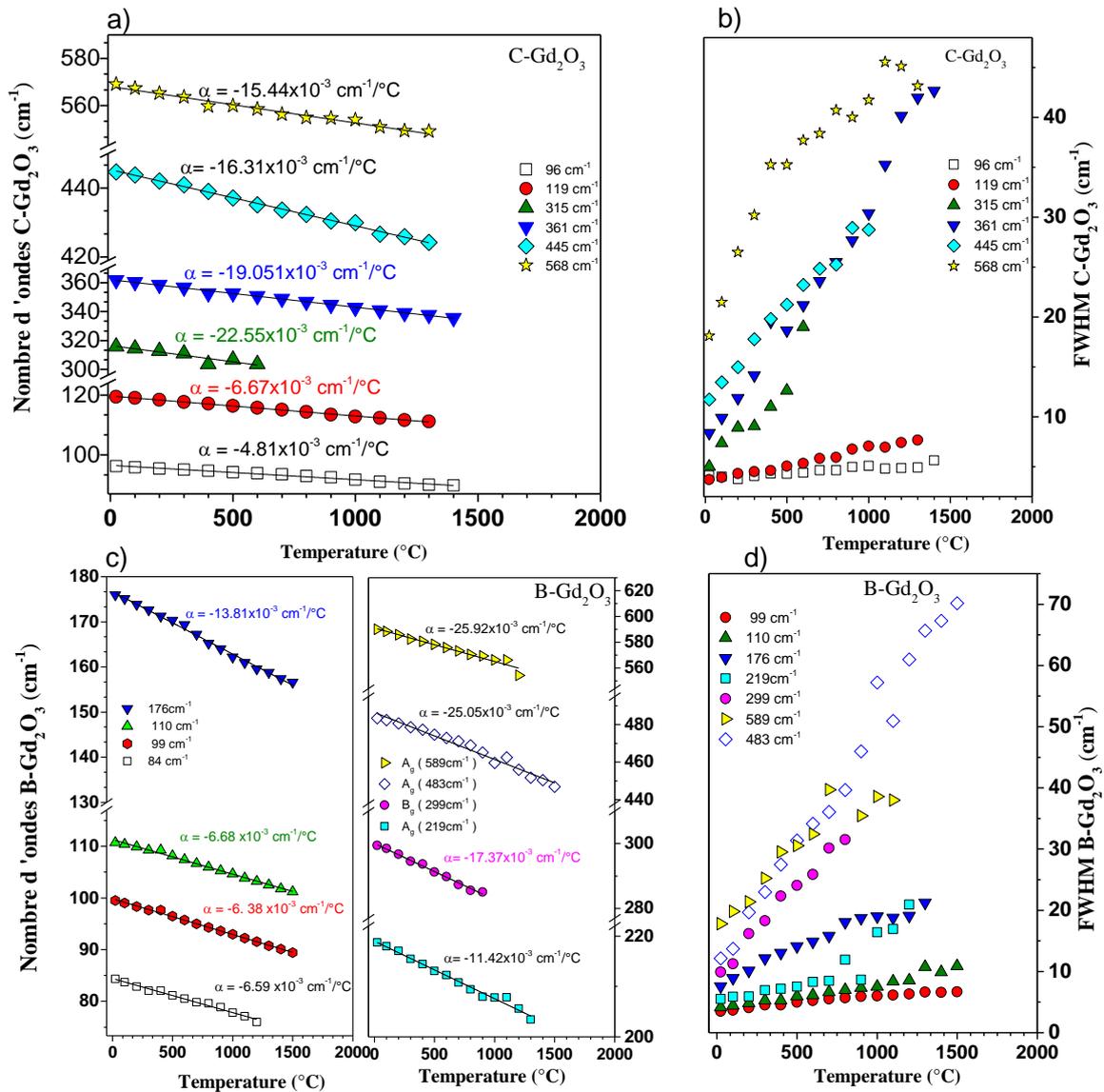


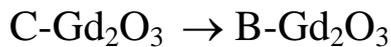
Figure 5 : (a), (b) (c), (d) Dépendance en température de la position et de la largeur à mi-hauteur des raies Raman des phases C-Gd₂O₃ et B- Gd₂O₃.

Le tableau 1 donne les valeurs de α des raies Raman les plus intenses des phases C-Gd₂O₃ et B-Gd₂O₃.

C-Gd ₂ O ₃		B-Gd ₂ O ₃	
$\tilde{\nu}_0$ (cm ⁻¹)	$\alpha(10^{-3} \times \text{cm}^{-1}/^\circ\text{C})$	$\tilde{\nu}_0$ (cm ⁻¹)	$\alpha(10^{-3} \times \text{cm}^{-1}/^\circ\text{C})$
96	-4.81 ± 0.13	84	-6.59 ± 0.22
119	-6.67 ± 0.08	99	-6.38 ± 0.31
315	-22.55 ± 0.41	110	- 6.68 ± 0.12
361	-19.05 ± 0.34	176	-13.42 ± 0.26
445	-16.31 ± 0.29	219	-11.42 ± 0.37
568	-15.44 ± 0.68	299	-17.37 ± 0.51
		483	-25.05 ± 1.1
		589	-25.92 ± 1.63

Tableau 1 : Coefficients d'anharmonicité α des raies Raman les plus intenses des phases C et B-Gd₂O₃

4.2.4 Influence de la température sur la cinétique de la transition :



Les analyses effectuées par Roth *et al.*[134] et Guenter *et al.*[130] en diffraction de rayons X sur poudre montrent que la transformation de la phase cubique en monoclinique débute respectivement à 1250°C et 1400°C. Cette différence provient de conditions expérimentales différentes. Pour analyser ceci, nous avons étudié les cinétiques de transformation à différentes isothermes 1310°C, 1330°C et 1350°C .

La durée de chaque acquisition est d'une seconde. Cette valeur permet d'avoir une bonne résolution temporelle et une statistique suffisante. Une fois les acquisitions effectuées, l'ensemble des spectres permet de construire une cartographie temporelle. L'axe des abscisses

correspond au nombre d'ondes et l'axe des ordonnées au temps de la cinétique. L'intensité Raman est donnée par l'échelle de couleurs qui varie du violet au rouge.

La figure 6a représente la transition de phase cubique-monoclinique de Gd_2O_3 sous forme d'une cartographie, enregistrée à la température constante de 1310 °C durant 50 minutes. Au début de la cinétique, la phase C- Gd_2O_3 est identifiée par sa raie caractéristique la plus intense située à 337 cm^{-1} . L'intensité de cette raie décroît progressivement et atteint sa valeur minimale au bout d'environ 6 minutes, suivie de la formation de la phase monoclinique. Elle se traduit par l'augmentation de l'intensité de la raie Raman la plus intense située à 400 cm^{-1} . Cette raie caractéristique va croître progressivement jusqu'à atteindre son intensité maximale lorsque la transformation est complète.

L'insert en haut de la figure illustre les spectres Raman extraits de la cartographie aux temps respectifs de : 1 s, 480 s, 1020 s et 3060 s. Ces spectres montrent les différentes étapes de la cinétique. Les figures 6b-c présentent d'autres cinétiques similaires, enregistrées lors d'isothermes à 1330 °C et 1350 °C. Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la température accélère la cinétique de la transformation de phase. Par exemple à 1330 °C, la phase cubique se transforme au bout de 200 ± 3 s tandis qu'à 1350 °C elle s'opère en 30 ± 1 s.

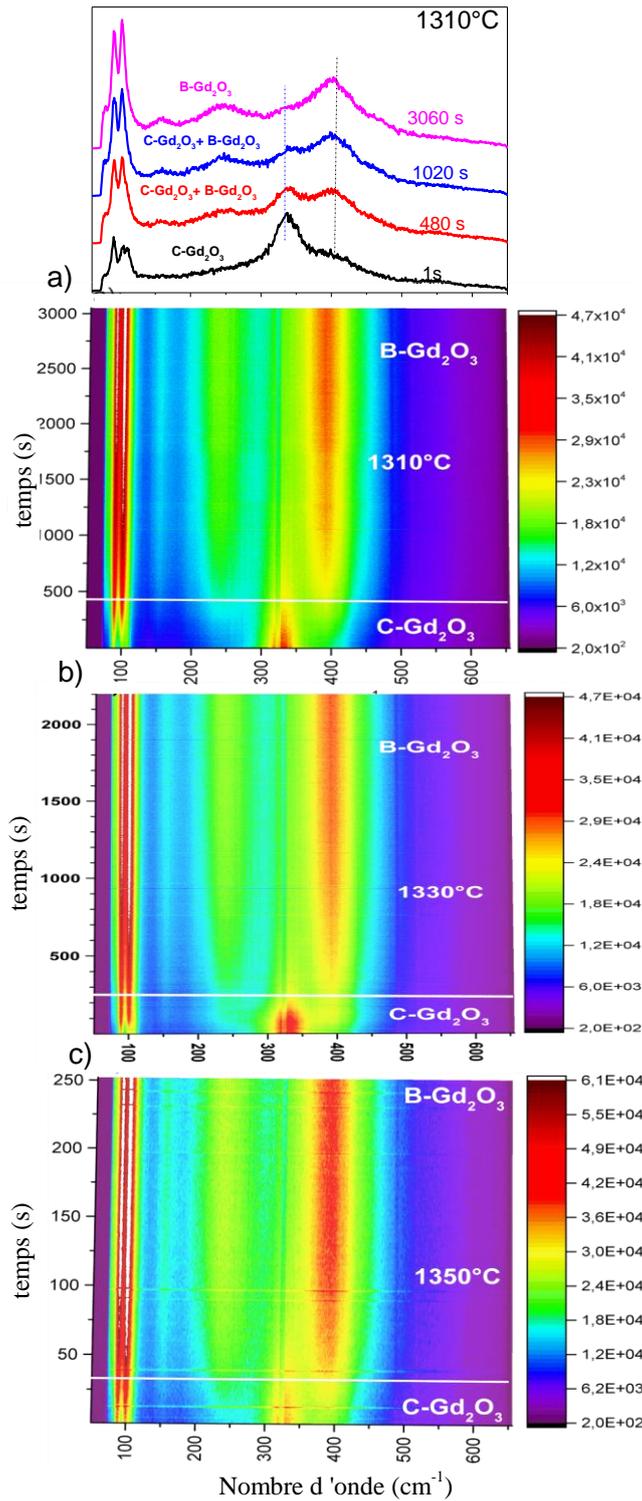


Figure 6 : Cartographie temporelle de l'évolution de l'intensité des spectres Raman au cours de la transition de la phase cubique-monoclinique de Gd_2O_3 . Ces spectres sont enregistrés lors d'isothermes à : a) $1310^\circ C$, b) $1330^\circ C$ et c) $1350^\circ C$. L'insert du haut correspond aux spectres Raman enregistrés à $1310^\circ C$ aux temps suivants : 1 s, 480 s, 1020 s et 3060 s. Le temps d'enregistrement de chaque spectre est de 1s.

Les figures 7a-b représentent respectivement l'évolution au cours du temps de l'intensité intégrée des bandes Raman associées à la phase cubique située entre 300 et 350 cm^{-1} , et de celle de la phase monoclinique située entre 350 et 450 cm^{-1} . Ces aires sont déterminées en ajustant chaque spectre de la cinétique avec une fonction lorentzienne. Cette opération est réalisée pour les trois isothermes 1310, 1330 et 1350 °C. Les temps caractéristiques de chacune des transformations sont déterminés en ajustant le profil d'intensités intégrées avec une fonction exponentielle définie par la relation suivante :

$$I(t) = \exp(-t/\tau_c) \quad \text{décroissance de la phase cubique} \quad (33)$$

$$I(t) = 1 - \exp(-t/\tau_m) \quad \text{croissance de la phase monoclinique} \quad (34)$$

τ_c et τ_m représentent respectivement le temps caractéristique associé à la décroissance de la phase cubique et à la formation de la phase monoclinique.

Les résultats obtenus mettent en évidence la cinétique de décroissance de la phase cubique et la croissance de la phase monoclinique. Comme attendu, ces cinétiques sont d'autant plus rapides que la température est élevée. A cela s'ajoute la présence d'un désordre lié à la transformation progressive vers la phase monoclinique.

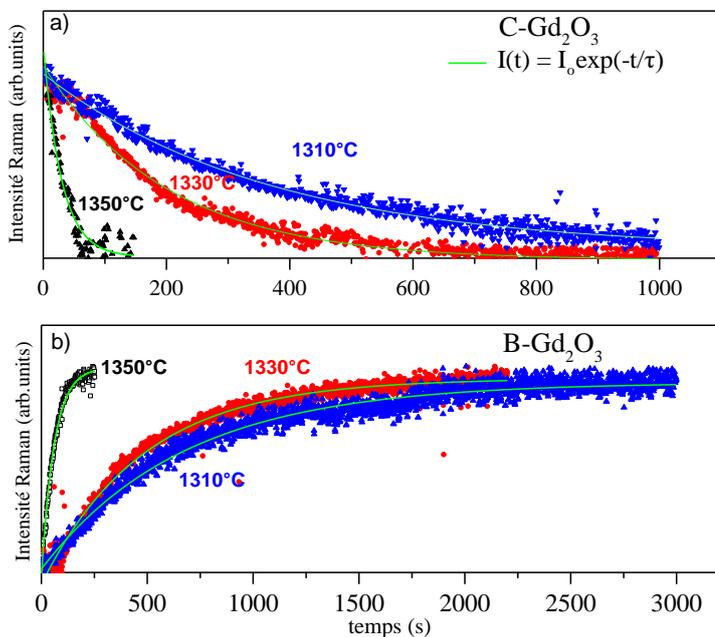


Figure 7 : Cinétique de la transformation de phase cubique-monoclinique enregistrée à 1310, 1330 et 1350 °C. a) Evolution de l'intensité intégrée de la bande de C-Gd₂O₃ située entre 300 et 350 cm^{-1} . b) Evolution de l'intensité intégrée de la bande Raman de B-Gd₂O₃ située entre 350 et 450 cm^{-1} . Le temps d'acquisition de chaque spectre est de 1s.

La figure 8 représente l'évolution du temps caractéristique associé à la transformation de phase cubique-monoclinique pour chacune des isothermes à 1310°C, 1330°C et 1350°C. Ces valeurs sont également rapportées dans le tableau 2.

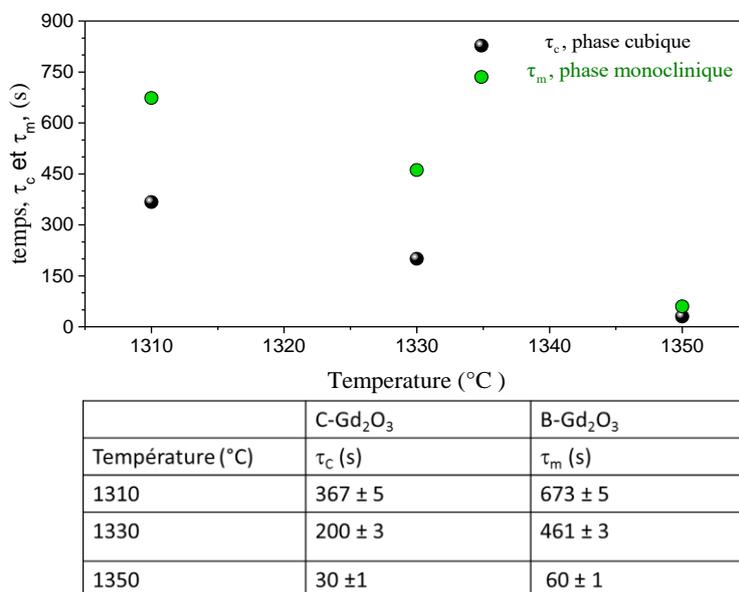


Tableau 2 : Temps caractéristiques associés à la transformation de phase cubique-monoclinique pour chacune des isothermes.

Figure 8 : Evolution du temps caractéristique associé à la transformation de phase cubique-monoclinique pour chacune des isothermes à 1310°C, 1330°C et 1350°C

Ces valeurs montrent que la cinétique de transformation de la phase cubique à la phase monoclinique dépend de la température et donc de l'énergie. La transformation est très rapide lorsque le système reçoit suffisamment d'énergie thermique pour se réorganiser dans sa nouvelle structure, à 1350°C et plus. Elle est beaucoup plus lente pour les températures de 1310 °C et 1330 °C (cf, figure 8) .

4.2.5 Transformation de B-Gd₂O₃ à H-Gd₂O₃

Des mesures Raman *in situ* sont effectuées jusqu'à 2400°C, sur une bille de B-Gd₂O₃ de 2 mm de diamètre. Le spectromètre est utilisé en mode triple soustractif afin de favoriser l'accès aux bas nombre d'ondes (50-150) cm⁻¹. Le temps d'acquisition de chaque spectre est de 180 s. Le reste de la configuration est sans changement.

La figure 9a présente les spectres Raman enregistrés sur B-Gd₂O₃ entre 1700°C et 2400°C. Ces spectres sont corrigés avec le facteur de Bose-Einstein du premier ordre. À

1700°C, le spectre obtenu correspond à la phase monoclinique. Il est caractérisé par deux principales zones. La première zone est située dans la gamme spectrale comprise entre 50 et 180 cm^{-1} . Elle est dominée par 4 raies fines situées respectivement à 67, 89, 100, et 155 cm^{-1} (zone grise). La seconde zone est constituée de deux larges bandes situées entre 250 et 550 cm^{-1} . Au fur et à mesure que la température augmente, ces deux bandes vont considérablement s'élargir. De fait, au-delà de 2000°C, il n'est plus possible de les distinguer séparément. Les raies Raman situées en dessous de 180 cm^{-1} semblent être moins impactées par la température, comme l'illustre le zoom de ces spectres dans la gamme spectrale comprise entre 50 et 250 cm^{-1} (figure 9b).

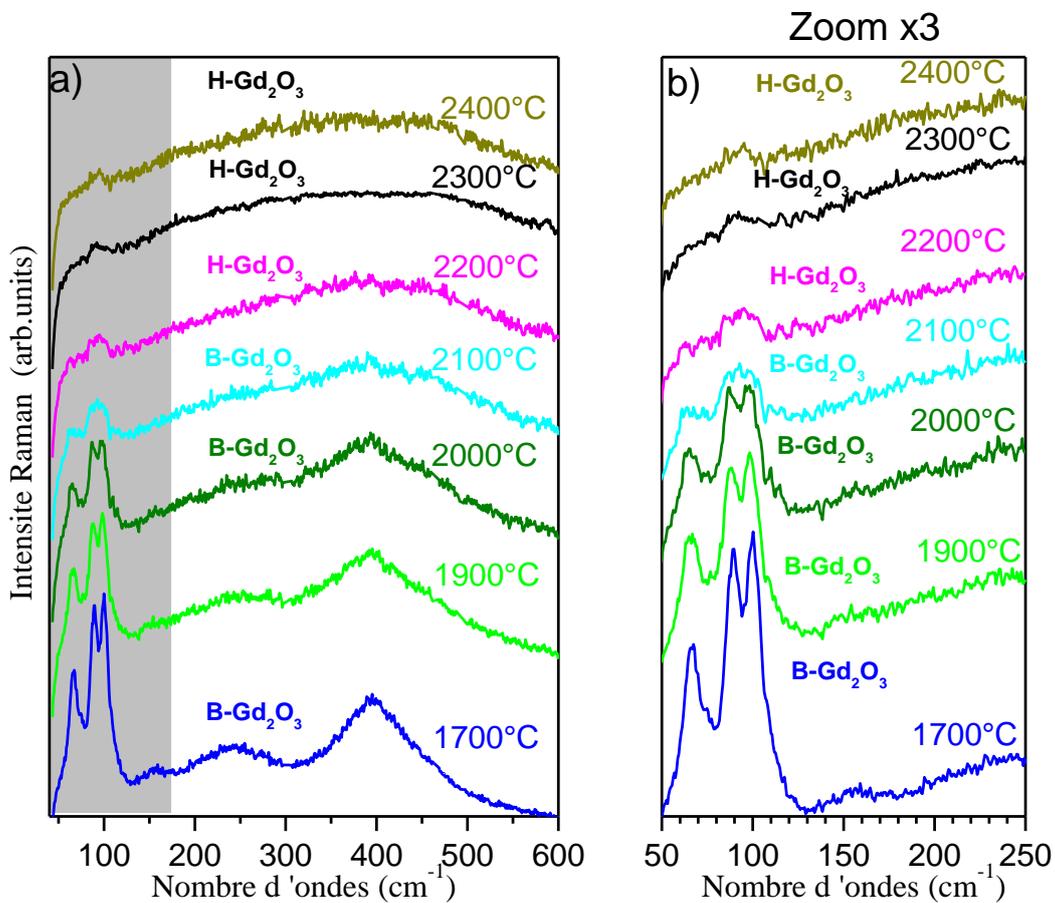


Figure 9 : a) Spectres Raman enregistrés *in situ* entre 1700°C et 2400°C. Ils illustrent la transformation de la phase monoclinique B-Gd₂O₃ à la phase hexagonale H-Gd₂O₃. b) Zoom des spectres enregistrés dans la gamme spectrale 50-250 cm^{-1} (zone grise).

Les figures 10a-e représentent la décomposition des raies Raman enregistrées respectivement aux températures de 1700°C, 2000°C, 2100°C, 2180°C et 2200°C. Cette décomposition est effectuée entre 50 et 200 cm^{-1} .

À 1700°C, le spectre de B-Gd₂O₃ est caractérisé par trois raies intenses situées à 67, 89 et 100 cm⁻¹. Lorsque la température augmente, ces trois raies s'élargissent et se décalent. Par exemple à 2000°C, elles sont situées respectivement à 65, 87 et 98 cm⁻¹. Les deux raies situées à 87 et 98 cm⁻¹ s'élargissent pour former une seule raie située à 91 cm⁻¹ à 2100°C, en plus de celle située à 62 cm⁻¹. A partir de 2180 °C, l'intensité de la raie située à 68 cm⁻¹ décroît 'brutalement' tandis que celle située à 94 cm⁻¹ conserve la même intensité. Cette variation d'intensité indique le début de la transformation structurale dans le matériau. Le spectre obtenu à 2200°C est composé d'une seule raie située à 91 cm⁻¹ qui est associée à la phase hexagonale H-Gd₂O₃.

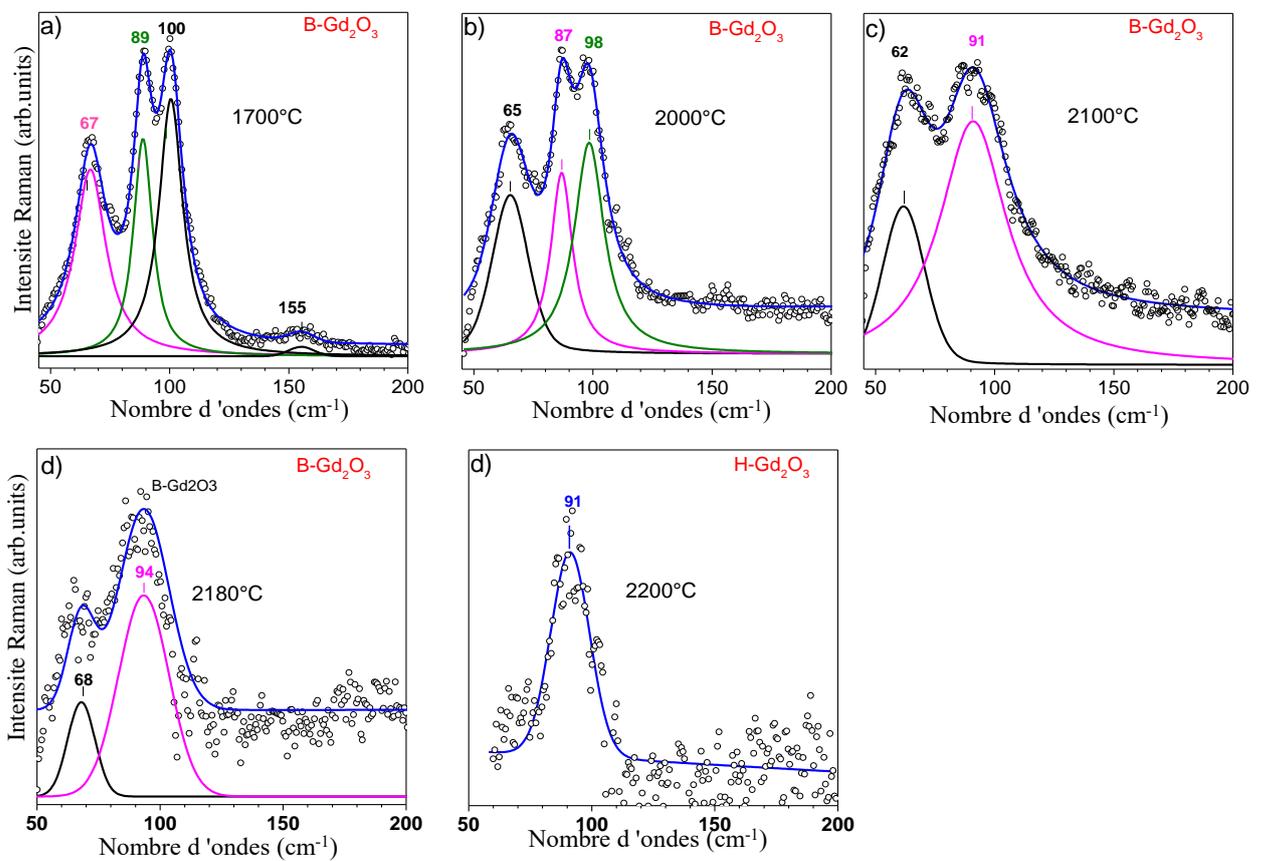


Figure 10 : Décomposition en différentes raies des spectres Raman des phases monoclinique B et hexagonale H de Gd₂O₃ aux températures a) 1700 ; b) 2000 ; c) 2100 ; d) 2180 et e) 2200°C

La figure 11a représente la dépendance en température des positions des raies Raman lors de la transformation monoclinique-hexagonale. Ceci se traduit par le passage de deux raies situées respectivement à 68 cm⁻¹ et 94 cm⁻¹ à 2180°C en une seule raie située à 91 cm⁻¹ à 2200°C. Les points associés à cette phase sont représentés par des cercles noirs dans la zone

sur fond jaune. La figure 11b représente les spectres Raman des phases cubique, monoclinique et hexagonale dans la gamme spectrale comprise entre 50 et 600 cm^{-1} .

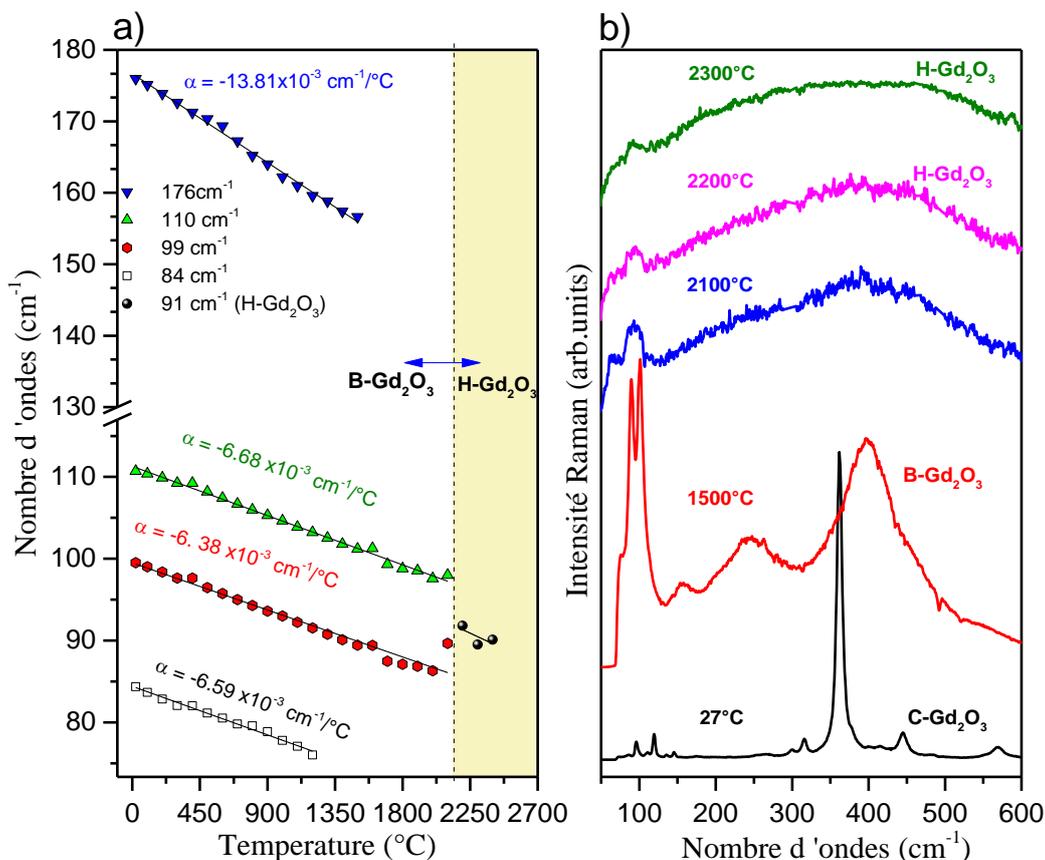


Figure 11 : a) Dépendance en température des positions des raies Raman de B-Gd₂O₃ et H-Gd₂O₃ enregistrées entre 30°C et 2400°C. b) Spectres Raman enregistrés en température sur les phases cubique, monoclinique et hexagonale de Gd₂O₃

Ces résultats mettent en évidence la transformation monoclinique-hexagonale. Notons que cette étude est la toute première mesure en température par spectroscopie Raman qui identifie la phase hexagonale H-Gd₂O₃. Cependant, nous n'avons pas pu observer la transformation entre les phases B-Gd₂O₃ et A-Gd₂O₃, la proximité des températures des transitions B → A et A → H situées respectivement à 2170°C et 2200°C pourrait être à l'origine de cette difficulté.

Notons qu'un bon accord a été observé entre les mesures de dépendance en température de la position des raies Raman mesurées dans un four TS1500 jusqu'à 1500°C et celles obtenues par pyrométrie en lévitation aérodynamique entre 1500°C et 2400°C (figure 11a), confirmant ainsi ces mesures par pyrométrie. Toutefois, la phase cubique X-Gd₂O₃ n'a pas été identifiée, probablement en raison du faible rapport signal sur bruit du spectre.

Cet exemple démontre le potentiel du système Raman résolu en temps pour l'étude de transitions de phase solide-solide et ouvre de nouvelles applications, jusqu'à des phases liquides ; c'est ce que nous aborderons dans le paragraphe suivant qui porte sur des nitrures réfractaires.

4.3 Étude *in situ* de la transformation solide-liquide de h-BN jusqu'à 2700 °C

Cette partie est consacrée à l'étude de la dépendance en température du mode E_{2g} de h-BN entre 30°C et 2700°C.

4.3.1 Matériau, structure, modes de vibration et applications

Le nitrure de bore hexagonal h-BN encore appelé 'graphite blanc' est utilisé dans diverses applications à haute température, en raison de sa température de fusion qui est de 2600°C. De plus, il possède une bonne inertie chimique, est peu sensible aux chocs thermiques et possède une bonne résistance à la corrosion par les liquides. Il est aussi utilisé pour ses propriétés de lubrification sur une large gamme de températures. En présence d'atmosphère oxydante, il est stable jusqu'aux environs de 1000°C, et sous atmosphère d'argon il est stable jusqu'à 2200°C. L'utilisation d'une atmosphère d'azote augmente sa stabilité à 2400°C [139]. Dans notre étude, nous utiliserons h-BN dans le but de tester et de valider les performances et l'efficacité du système Raman résolu en temps lors des mesures en température entre 30°C et 2700 °C.

Le nitrure de bore hexagonal possède une structure cristalline hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ et de paramètres de maille $a = 0.2504$ nm et $c = 0.6661$ nm [140]. Sa densité est de 2.279 g/cm³ avec une distance entre deux atomes B et N situés dans le même plan de 0.1446 nm. Sa structure est représentée sur la figure 12. Le bore occupe un site 2c et l'azote un site 2d.

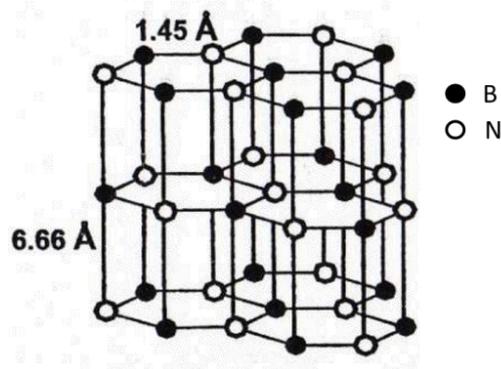


Figure 12 : Structure hexagonale de h-BN, les cercles pleins sont associés aux atomes de bore et les cercles vides représentent les atomes d'azote.

Les phonons optiques au centre de zone de Brillouin sont décrits par cette décomposition en représentations irréductibles [119].

$$\Gamma = 2E_{2g} + 2B_{1g} + E_{1u} + A_{2u} \text{ ainsi que } 1E_{1u} + 1A_{2u} \text{ acoustiques}$$

Seuls les deux modes E_{2g} sont actifs en Raman. l'un d'entre eux est situé à 1366 cm^{-1} qui correspond aux vibrations dans le plan des atomes de bore et d'azote. Un second mode situé à 52 cm^{-1} est associé au cisaillement entre deux plans de bore et d'azote [141, 142]. Les modes E_{1u} et A_{2u} sont actifs en infrarouge et le mode B_{1g} est un mode silencieux en Raman et infrarouge.

4.3.2 Étude de l'anharmonicité des modes de vibration E_{2g} jusqu'à 1500°C sous air.

Une première série de mesures Raman a été réalisée sur une pastille h-BN, chauffée dans un four Linkam de la température ambiante jusqu'à 1500°C . Ces spectres sont enregistrés tous les 100°C avec un temps d'acquisition de 180 s. Le mode triple soustractif du spectromètre a été utilisé pour enregistrer les raies Raman basse fréquence. Cette mesure permet de déterminer la dépendance en température des deux modes de vibration actifs en Raman. Ces spectres seront utilisés comme références pour calibrer la température mesurée par pyrométrie à plus haute température, à partir du décalage du nombre d'ondes.

Les figures 13a-b montrent respectivement des spectres du mode E_{2g} dans les gammes spectrales $25\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$ et $1300\text{-}1400 \text{ cm}^{-1}$, enregistrés lors du chauffage. Ils ont été préalablement corrigés par le facteur de Bose Einstein du 1^{er} ordre. Les résultats obtenus

montrent qu'avec l'augmentation de la température, la raie située à 1366 cm^{-1} évolue de manière significative. On constate ainsi une augmentation de la largeur à mi-hauteur qui passe de 8 cm^{-1} à la température ambiante à 27 cm^{-1} à 1500 °C .

Les figures 13c-d représentent respectivement la dépendance en température de la position des raies Raman et de leurs largeurs à mi-hauteur. Ces paramètres sont déterminés en ajustant le spectre avec une fonction lorentzienne. En première approximation, le déplacement de la position des modes E_{2g} situés à 1366 cm^{-1} et à 52 cm^{-1} entre 30 °C et 1500 °C (figure 13c) sont décrit par les polynômes du second degré suivant :

$$\tilde{\nu}(T) = -8 \times 10^{-6} T^2 - 2 \times 10^{-2} T + 1367$$

$$\tilde{\nu}(T) = -7 \times 10^{-8} T^2 - 4 \times 10^{-3} T + 51$$

Les points de couleur noire obtenus dans cette étude se superposent avec ceux (en jaune) obtenus par Cusco *et al.*[143] sur un monocristal h-BN de -193 °C à 327 °C . (figure 13c). Les points bleus sont ceux rapportés par Exarhos *et al.*[36] avec un système Raman résolu en temps. Nos mesures (points noirs) sont en accord avec ces données.

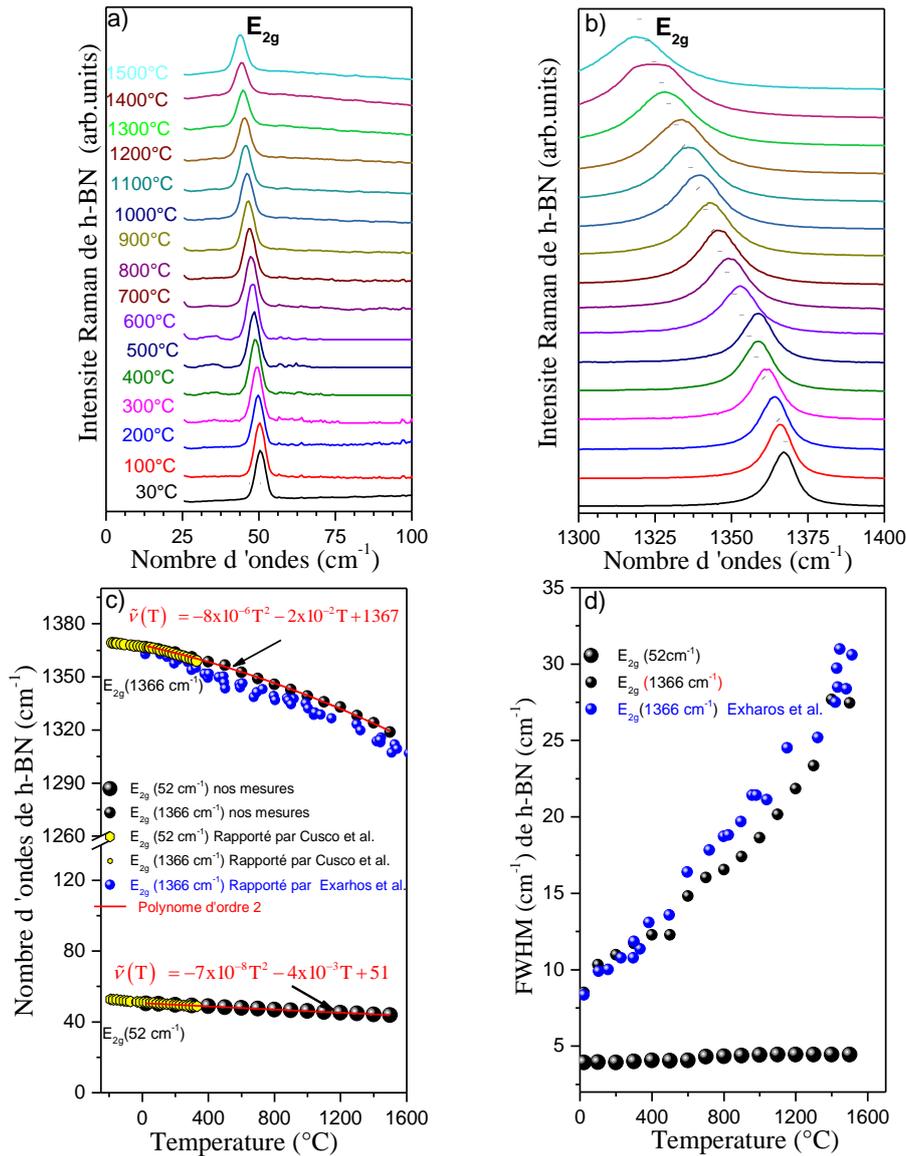


Figure 13 : Spectres Raman de h-BN enregistrés entre 30°C et 1500°C. a) Gamme spectrale entre 25 et 100 cm⁻¹. b) Gamme entre 1300 et 1400 cm⁻¹. c) Dépendance en température de la position des modes E_{2g} . La ligne rouge correspond à un ajustement polynôme de second d'ordre d) Evolution de la largeur à mi-hauteur des modes E_{2g} . Les points bleus sont ceux rapportés par Exarhos *et al.* [36], les points jaunes sont ceux de Cusco *et al.* [143], et les points noirs correspondent à nos mesures.

4.3.3 Étude des modes de vibration E_{2g} de h-BN jusqu'à 2700°C

Des mesures Raman ont été réalisées entre 30°C et 2700°C sur une pastille de forme cubique de 1 mm de côté. Ce choix a été effectué car il n'est pas possible d'élaborer des billes de h-BN par chauffage laser CO₂ en raison de sa vaporisation au-dessus du point de fusion.

Pour ce faire la pastille a été chauffé à l'aide d'un laser CO₂ avec une vitesse de chauffe de 100°C/s. Le spot du laser CO₂ recouvre la totalité de l'échantillon afin d'assurer un chauffage suffisamment homogène. Le temps d'acquisition de chaque spectre est de 5 min et la puissance moyenne du laser Raman est de 400 mW (1 kHz, 400 µJ/impulsion), soit une valeur de courant des diodes de 18 A.

La figure 14a montre des spectres Raman enregistrés entre 30°C et 2700°C. Ces spectres sont des données brutes. Notons que pour cet essai l'atmosphère n'est pas strictement contrôlée. Un flux de gaz d'azote traverse l'échantillon de h-BN, lequel se trouve dans une pièce en présence d'air. Aucune correction de la ligne de base n'a été effectuée pour soustraire la contribution de l'émission thermique. Entre 30°C et 2100°C, le mode E_{2g} se déplace de 65 cm⁻¹ vers les bas nombres d'ondes relatifs. A partir de 2330 °C, il apparait sur le spectre deux larges bandes situées respectivement entre 400 et 1200 cm⁻¹ et entre 1400 et 2000 cm⁻¹. L'intensité de ces bandes augmente progressivement avec la température tandis que celle du mode E_{2g} décroît considérablement.

À 2700 °C, il se forme une phase nitrure fondue dont la composition, pourrait être modifiée par des possibles réactions d'oxydation. Notons qu'au-delà de 2700°C, h-BN se vaporise en partie.

La Figure 15b illustre des spectres Raman enregistrés lors du refroidissement entre 2500°C et 30°C. Ces spectres, quasi identiques à ceux obtenus lors du chauffage, montrent que le matériau n'a pas été transformé. Le mode E_{2g} à 1366 cm⁻¹ à la température ambiante est inchangé, la phase h-BN n'est donc pas altérée. De même, les larges bandes observées entre 400 et 2000 cm⁻¹ lors du chauffage sont également présentes lors du refroidissement.

Les figures 14c-d présentent respectivement la dépendance en température de la position et de la largeur à mi-hauteur du mode E_{2g}. Sur ces deux courbes les points bleus correspondent aux mesures rapportés par Exarhos *et al.* [36] entre 23°C et 2052°C, et les points noirs sont les nôtres, avec un bon accord entre les deux. La dépendance en température de la position du mode E_{2g} entre 30°C et 2600°C est ajustée à l'aide d'un polynôme du second degré comme suit :

$$\tilde{\nu}(T) = -3. \times 10^{-7} T^2 - 3.14 \times 10^{-2} T + 1367 \quad (35)$$

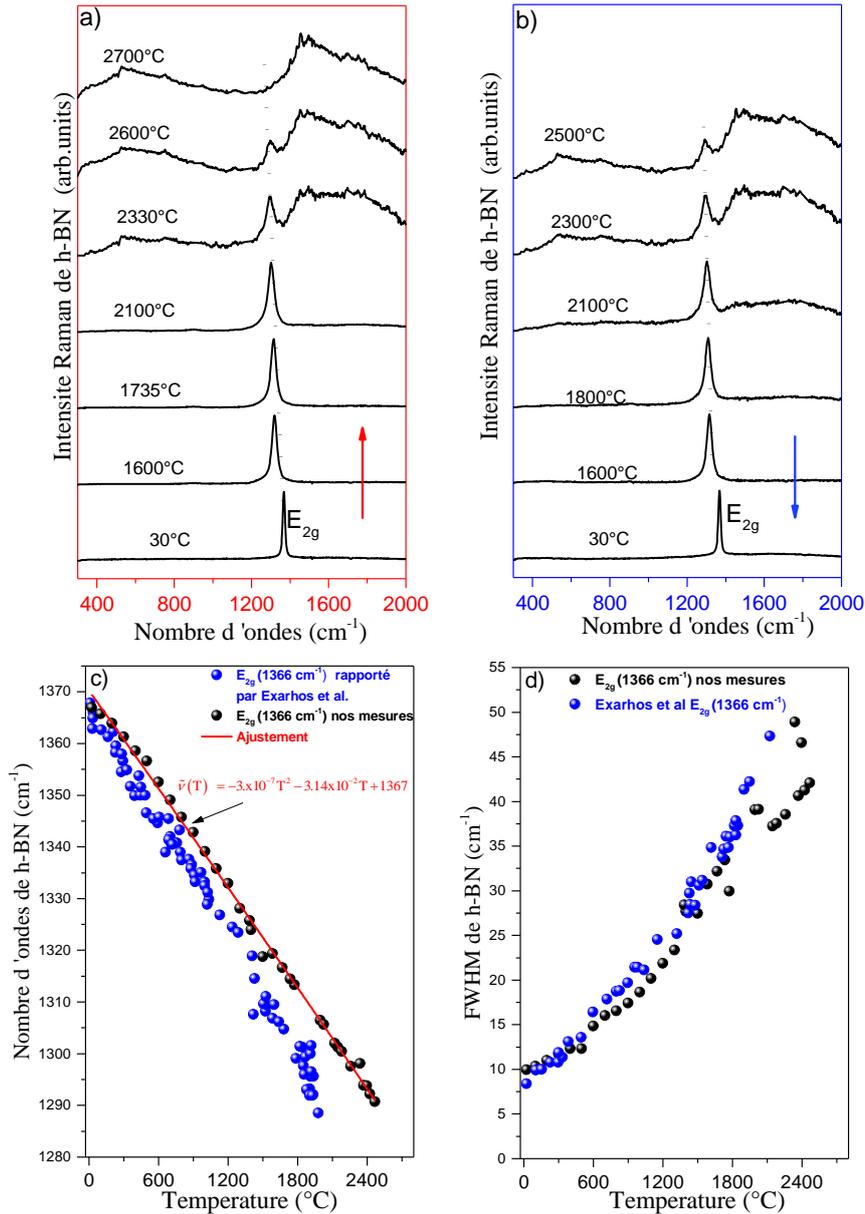


Figure 14 : Spectres Raman de h-BN enregistrés laser impulsionnel 532 nm et détection ICCD synchronisée. a) lors du chauffage. b) lors du refroidissement, c) dépendance en température de la position du mode E_{2g} , l'ajustement est effectué avec un polynôme d'ordre 2. d) Evolution de la largeur à mi-hauteur du mode E_{2g} avec la température.

La mesure en température de la dépendance du mode E_{2g} de h-BN jusqu'à 2700°C est à notre connaissance le nouveau record mondial de haute température pour un spectre Raman, dépassant les 2427°C de Montagnac *et al.*[42] obtenus sur du graphite. Le rapport signal sur bruit obtenu sur ce spectre à 2700°C met en exergue l'efficacité et la validité de la spectroscopie Raman résolue en temps pour des mesures à très haute température.

Ce système innovant ouvre de nouvelles possibilités pour la caractérisation de la fusion du graphène dont la température de fusion est estimée à 4237°C [144]. Ou encore pour étudier la sublimation du carbone qui se produit vers 3800°C. Désormais avec ce dispositif, il est possible au CEMHTI d'étudier le comportement d'oxydes réfractaires du solide au liquide, même sur des composés qui ont un point de fusion à 2800°C, comme par exemple sur l'oxyde de magnésium, MgO.

4.4 Autres analyses Raman *in situ* à haute température

D'autres matériaux céramiques ont été utilisés en raison de leur caractère réfractaire et de leur inertie chimique et thermique afin de valider les performances de notre dispositif.

4.4.1 Oxyde d'yttrium Y₂O₃

L'oxyde d'yttrium Y₂O₃ est chimiquement et structurellement proche des sesquioxydes de terres rares. Ce matériau réfractaire est utilisé dans diverses applications technologiques, notamment pour augmenter les propriétés de ductilité dans des céramiques, ou dans l'élaboration de revêtements thermiques. Il est intéressant de suivre en temps réel l'effet de la température sur l'évolution des propriétés de ces matériaux par spectroscopie Raman d'autant plus qu'à notre connaissance, il n'existe pas de donnée Raman réalisée au-delà de 2000 °C.

Dans les conditions normales de température et de pression, l'oxyde d'yttrium Y₂O₃ cristallise dans une phase cubique C de groupe d'espace Ia3 [145]. Son paramètre de maille est de 1.64 nm. Sa maille élémentaire est un réseau double centré I. Elle est représentée à la figure 15. Elle est composée de 80 atomes répartis comme suit : 8 ions d'yttrium sont en position de Wyckoff 8b, 24 ions d'yttrium en position 24d et 48 ions d'oxygène en position 48e. La décomposition des modes en représentations irréductibles est la suivante

$$\Gamma = 4A_g + 4E_g + 14T_g + 5A_u + 5E_u + 17T_u \quad (35)$$

Les modes A_g, E_g et T_g sont actifs en Raman et les 16 modes T_u sont actifs en infrarouge (l'un des T_u est le mode acoustique).

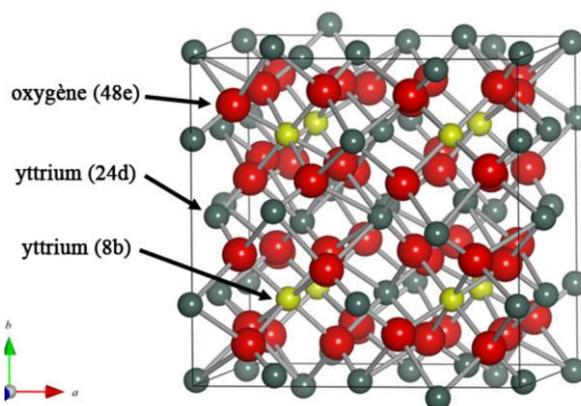


Figure 15 : Structure de la phase cubique C- Y_2O_3 [146]

4.4.1.1 Mesures *in situ* en température par spectroscopie Raman sur Y_2O_3

Différentes études en température par diffraction de rayons X ont été réalisées sur Y_2O_3 . Par exemple Foex *et al.*[127] ont mis en évidence la transformation de la phase C à la phase H à la température de 2310°C. Swamy *et al.*[147] ont également réalisé des mesures de diffraction de rayons X sur poudre de la température ambiante jusqu'à la fusion à 2432±25°C. Ce matériau réfractaire est un 'bon candidat' pour l'application de notre méthode Raman résolue en temps en température.

La figure 16a montre les spectres Raman enregistrés lors du chauffage dans la gamme de température de 23°C à 2100°C sur une bille Y_2O_3 de 2 mm diamètre. La bille est en lévitation aérodynamique sur un jet d'argon, avec un chauffage par laser CO_2 . Chaque spectre Raman est enregistré dans la gamme spectrale de 100 à 700 cm^{-1} avec un temps d'acquisition de 180 s. A la température ambiante, le spectre Raman est similaire à celui enregistré par Repelin *et al.*[148] ou Albrashey *et al.*[149]. Il est divisé en deux zones distinctes.

Les composantes situées au-dessus de 300 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons Y-O, donc aux vibrations des atomes d'oxygènes et à la déformation des octaèdres YO_6 . Les raies situées en dessous de 300 cm^{-1} sont attribuées aux modes de flexions Y-O-Y et O-Y-O. Elles sont attribuées aux modes de vibrations des ions yttrium dans les octaèdres YO_6 . Avec l'augmentation de la température, l'intensité des modes de vibration décroît, les raies Raman se déplacent vers les bas nombre d'ondes et leurs largeurs à mi-hauteur augmentent progressivement. Ce qui montre la formation d'un désordre progressif avec l'augmentation de la température, en plus de la contribution de l'anharmonicité.

La figure 16b illustre la dépendance en température des trois modes de vibrations situées respectivement à 130, 161 et 379 cm^{-1} à la température ambiante. Cette dépendance est enregistrée sur une gamme de température comprise entre 30°C et 2100°C. Les spectres ont été corrigés avec la formule de Bose Einstein (*cf*, chapitre 1). Les symboles ouverts correspondent aux points enregistrés lors du chauffage. Ces modes présentent, en première approximation, une dépendance linéaire en température, décrite par les équations suivantes :

$$\tilde{\nu}(T) = 131 - 6 \times 10^{-3} T \quad (36)$$

$$\tilde{\nu}(T) = 163 - 0.8 \times 10^{-3} T \quad (37)$$

$$\tilde{\nu}(T) = 380 - 21 \times 10^{-3} T \quad (38)$$

La figure 16c illustre l'évolution de la largeur à mi-hauteur de ces trois modes en fonction de la température. La largeur de la raie située à 379 cm^{-1} à la température de 23°C augmente considérablement, comparée à celles des deux autres raies situées à 130 et 161 cm^{-1} . En effet, cette raie est associée au mouvement de l'oxygène et à la déformation des octaèdres YO_6 .

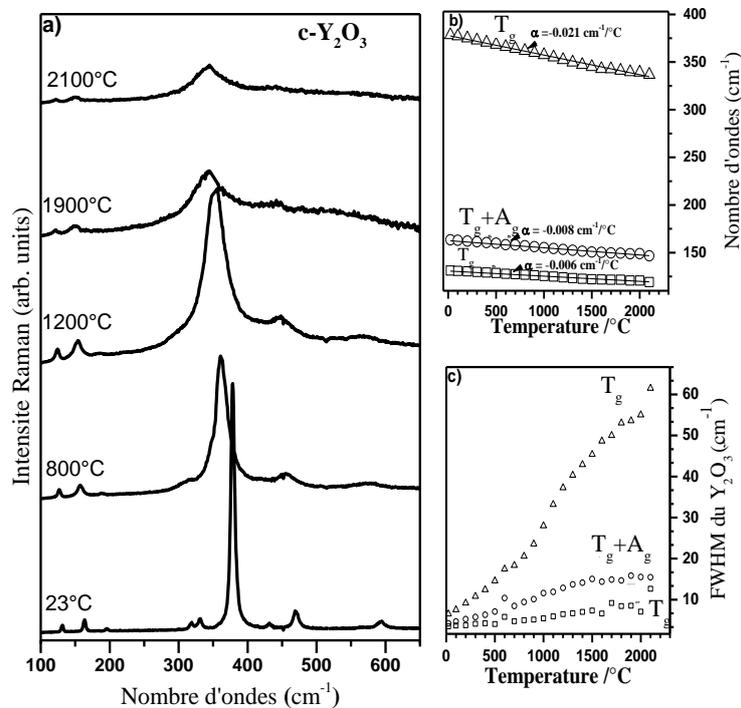


Figure 16 : a) Mesures Raman enregistrées sur $c\text{-Y}_2\text{O}_3$ entre 23°C et 2100°C en utilisant un laser impulsif 532 nm, filtrage temporel par ICCD. Dépendance en température des

raies situées à 130, 161 et 379 cm^{-1} à 23°C. b) Evolution de la position des raies Raman. c) Evolution de la largeur à mi-hauteur des raies Raman les plus intenses [34].

Des mesures supplémentaires ont été effectuées sur une bille chauffée jusqu'à 2400°C. À la différence des mesures précédentes, le mode simple monochromateur a été utilisé afin de couvrir une gamme spectrale plus large allant de 180 à 1500 cm^{-1} et de collecter le maximum d'intensité. Le but est d'identifier une signature de la phase hexagonale. Elle est stable à partir de 2310°C.

La figure 17 correspond aux spectres enregistrés aux températures suivantes : 2400°C, 2300°C, 2200°C, 1800°C et 23°C. Les spectres enregistrés à 2300°C et 2400°C sont caractérisés par des raies Raman assez larges. Par conséquent, une simple décomposition des raies ne permet pas de mettre en évidence la transformation de phase cubique-hexagonale.

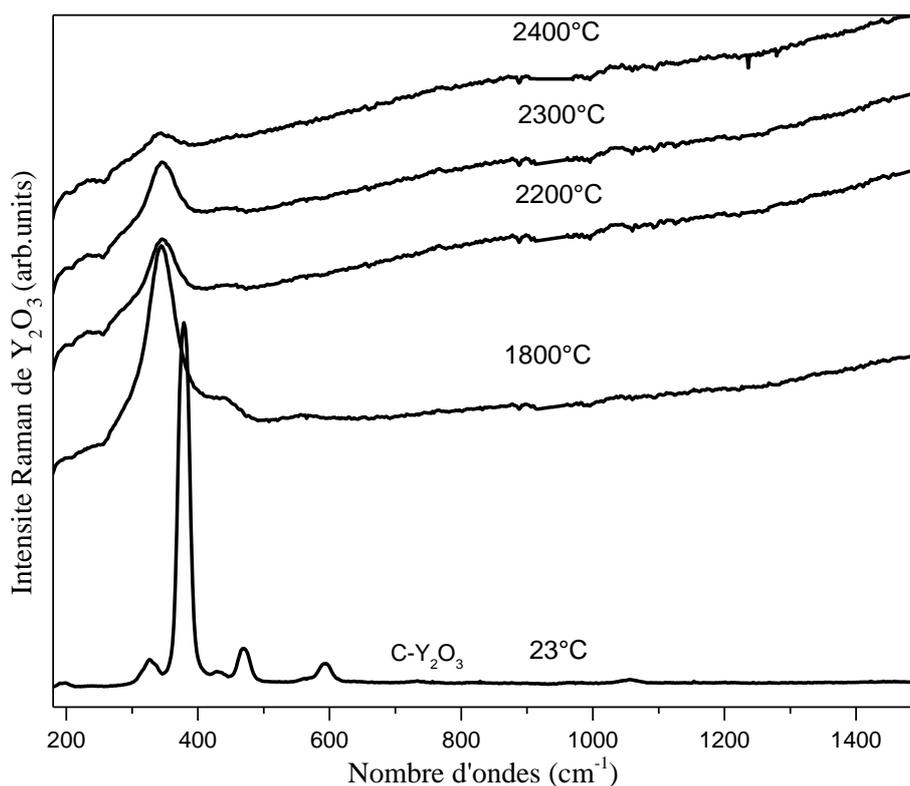


Figure 17 : Spectres Raman enregistrés lors du refroidissement d'une bille Y_2O_3 entre 2400°C et 23°C, le temps d'acquisition est de 180 s par spectre.

4.4.2 Etude *in situ* en température des transitions de phases dans la zircone

4.4.2.1 Zircone

La zircone ZrO_2 est un matériau réfractaire utilisé dans de nombreuses applications à haute température [150]. En raison de sa bonne résistance à la corrosion aux liquides, aux sels et aux gaz. Il est également utilisée pour la fabrication des revêtements et des barrières de protections thermiques[151]. Dans l'industrie nucléaire, par exemple, le gainage du combustible nucléaire est en zirconium, cependant celui-ci peut s'oxyder et former de la zircone. De fait, il y a un réel besoin d'utiliser la spectroscopie Raman pour suivre en temps réel les transformations de phase qui s'opèrent dans ce matériau à haute température.

À la pression ambiante, la zircone existe sous trois formes cristallines [69]. La zircone monoclinique est stable jusqu'à $1170\text{ }^\circ\text{C}$. Cette phase se transforme ensuite en zircone quadratique qui est stable entre $1170\text{ }^\circ\text{C}$ et $2370\text{ }^\circ\text{C}$ [152]. La zircone cubique est stable ensuite entre $2370\text{ }^\circ\text{C}$ et $2680\text{ }^\circ\text{C}$, température à laquelle la fusion se produit. A noter que dans les applications, on utilise le plus souvent la zircone dite stabilisée, où la phase cubique est maintenue par l'ajout de cations tels que l'yttrium (YSZ pour *yttria-stabilized zirconia*). On évite ainsi les discontinuités de comportement au passage des transitions de phase. Les différentes structures monoclinique, quadratique et cubique de ZrO_2 sont représentées sur les figures 18.

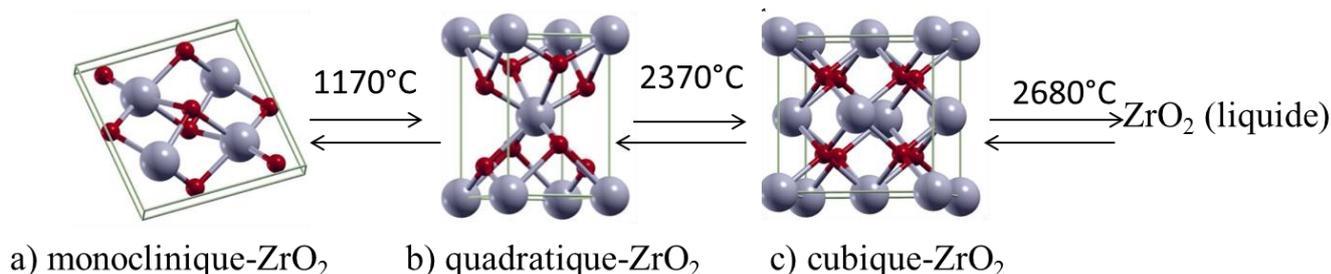


Figure 18 : Structures et températures de transition des polymorphes de la zircone [153]. Les atomes gris et rouges représentent respectivement les ions Zr^{4+} et O^{2-} .

4.4.2.2 La zircone monoclinique

m-ZrO₂ a été décrite pour la première fois par McCullough *et al.*[154]. Elle possède un groupe d'espace P 2₁/c. Sa maille primitive, représentée à la figure 18a, est constituée de 4 unités formulaires et de paramètres de maille a = 0.51505 nm ; b = 0.52116 nm, c = 0.53173 nm [69]. Le zirconium et les deux oxygènes inéquivalents occupent des positions de Wyckoff 4e. Sa structure est assez proche d'une structure fluorine distordue. Chaque cation Zr⁴⁺ est en coordinance 7. La décomposition des modes suivant les représentations irréductibles en centre de zone de Brillouin est :

$$\Gamma = 9A_g + 9A_u + 9B_g + 9B_u \quad (39)$$

Les 3 acoustiques sont 1A_u+2B_u, 18 modes de vibration (9A_g+9B_g) sont actifs en Raman

4.4.2.3 La zircone quadratique

La zircone quadratique, q-ZrO₂, est stable à partir de 1170°C. Les premières études ont été réalisées sur cette phase par Ruff *et al.*[155]. Elle possède un groupe d'espace P4₂/nmc, sa maille primitive a pour paramètre de maille a = 0.364 nm, c = 0.527 nm à 1250°C [152]. Elle est constituée de deux unités formulaires ZrO₂ (figure 18b). Les ions Zr⁴⁺ occupent les positions de Wyckoff 2b et les ions O²⁻ sont situés aux positions 4d. La théorie des groupes prévoit au total 6 modes de vibrations actifs en Raman (A_{1g}+2B_{1g}+3Eg), [156] ainsi que 2A_{2u}+1B_{2u}+3E_u (dont 1A_{2u} et 1E_u sont les acoustiques).

4.4.2.4 La zircone cubique

La zircone cubique, c-ZrO₂, de paramètre de maille a=0.512 nm est stable entre 2370°C et 2680°C. Cette phase a été étudiée par diffraction de rayons X par Smith *et al.*[157]. La phase cubique possède un groupe d'espace Fm $\bar{3}$ m. Elle contient une unité formulaire par maille [158]. Sa maille élémentaire est représentée à la figure 18c. Les cations Zr⁴⁺ sont en coordinance 8. Les deux atomes d'oxygène occupent les positions de Wyckoff 8c. Un atome de zirconium occupe la position 4a. Un seul mode T_{2g} est actif Raman et triplement dégénéré, avec un mode T_{1u} actif en infrarouge et un mode acoustique T_{1u}.

4.4.2.5 Etude de la transformation quadratique-cubique

Des mesures Raman sont réalisées sur une bille de zircon de la température ambiante jusqu'à 2400°C lors d'une phase de chauffage puis de refroidissement. Les données obtenues sont représentées sur les figures 19a-b. La figure encadrée en rouge correspond à la phase de chauffage et celle en bleu au refroidissement. Chaque spectre est enregistré avec un temps d'acquisition de 180 s.

L'insert situé entre ces deux figures correspond à l'image d'une bille de zircon en lévitation enregistrée lors de l'analyse à la température de 30°C et à 2400°C. À 30°C, la zircon est dans la phase monoclinique. Les positions des raies obtenues sont identiques à celles trouvées par You *et al.*[100]. À 1500°C, la zircon se trouve dans la phase quadratique dont le spectre est caractérisé par l'apparition de nouvelles raies situées à 246, 296, 430, 570 et 625 cm^{-1} .

À partir de 1600°C, la largeur de ces raies augmente avec la température et la position des raies se décale progressivement vers les bas nombre d'ondes. Cet élargissement est lié à deux contributions à savoir l'anharmonicité et la mobilité des ions oxygènes [35]. Un comportement similaire a été observé par You *et al.*[100]. Ils ont enregistré des spectres entre la température ambiante et 1750°C. Voronko *et al.*[159], quant à eux, ont effectué des analyses Raman entre 30°C à 1807 °C. Malgré l'élargissement des raies, un changement « brutal » de la forme du spectre entre 2300°C et 2400°C est perceptible [35]. Il est caractérisé par une large bande dont le maximum d'intensité est situé à 567 cm^{-1} . Ce changement est associé à la transition de phase quadratique-cubique.

En comparant nos résultats avec ceux obtenus il y a 15 ans [35] sur la version précédente de notre dispositif (figure 19c), on observe que la qualité du rapport signal sur bruit des spectres s'est considérablement améliorée avec la nouvelle version du dispositif. Ceci permet de mieux identifier la phase cubique à 2400°C. Cet exemple illustre le potentiel qu'offre la spectroscopie Raman résolue en temps pour l'étude *in situ* en température des transformations de phases dans des matériaux.

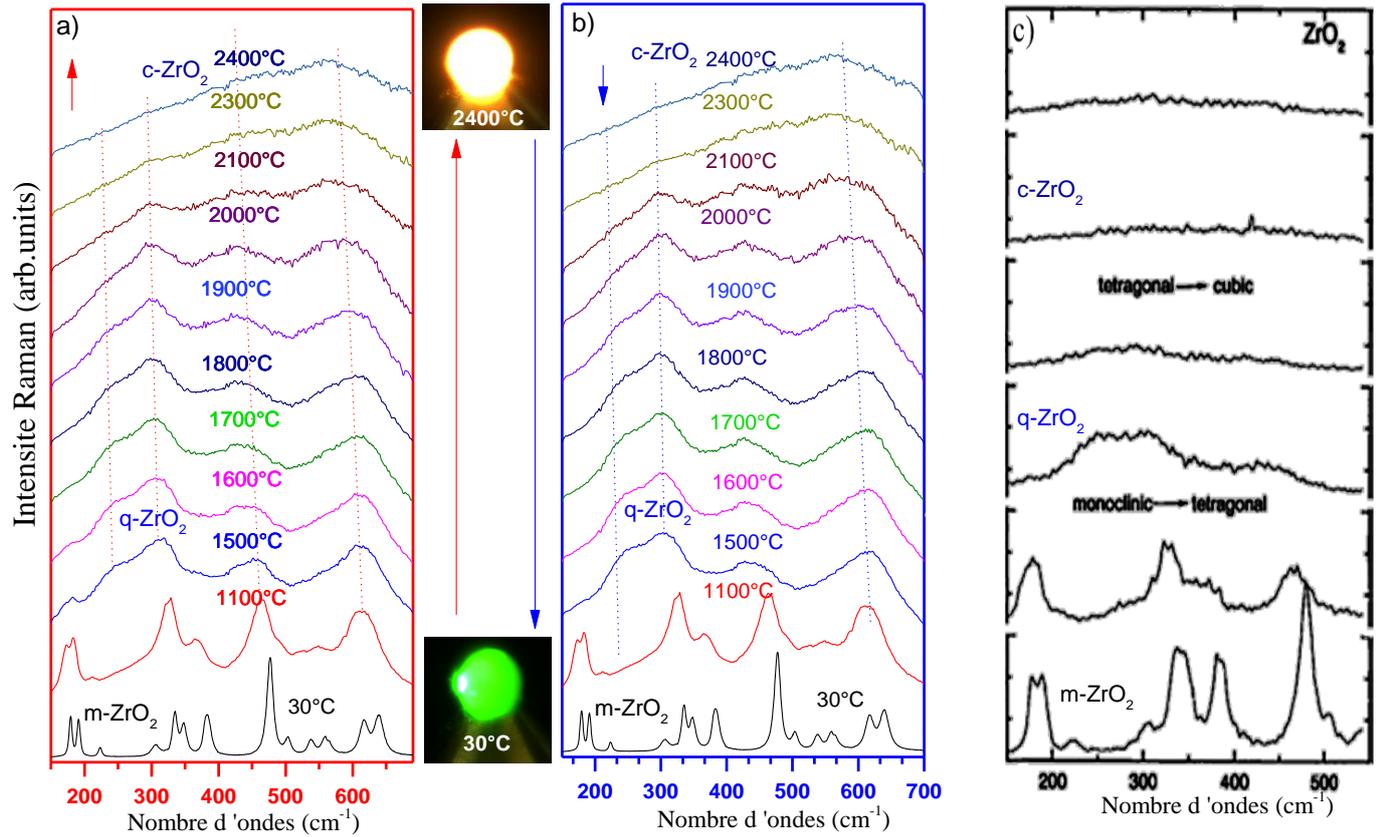


Figure 19 : Spectres Raman enregistrés en température sur la zircone entre 30°C et 2400°C : a) lors du **chauffage**, b) lors du **refroidissement** c) spectre Raman enregistré sur une céramique sur le dispositif du CEMHTI de 2002.

4.4.3 Mesure Raman sur l'oxyde de cérium

4.4.3.1 Oxyde de cérium, CeO₂

L'oxyde de cérium est un matériau réfractaire largement utilisé dans diverses applications. Il est par exemple utilisé comme électrolyte dans des piles à combustible à oxyde solide, en raison de sa capacité à absorber et à libérer de l'oxygène [160]. Il présente une conductivité ionique élevée pour des températures comprises entre 500 et 700°C.

Les premières études structurales réalisées sur l'oxyde de cérium ont été réalisées par Goldschmidt *et al.*[161]. Ce matériau cristallise dans une structure de type fluorine de paramètre de maille 0.541 nm avec un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$, de la température ambiante jusqu'à la fusion [162]. Il possède donc les mêmes modes de vibration que la zircone cubique.

$$\Gamma = T_{2g} + 2T_{1u} \quad (40)$$

Le seul phonon optique actif au premier ordre en Raman, de symétrie T_{2g} , est situé à 465 cm⁻¹. En ce qui concerne les 2 T_u , un phonon T_{1u} est actif en infrarouge et le second est le mode acoustique.

Le spectre Raman d'une céramique de CeO₂ enregistré à la température de 23°C est représenté sur la figure 20. Il est caractérisé par la raie T_{2g} intense située à 465 cm⁻¹. Ce mode correspond à la respiration symétrique des ions O²⁻ autour du cation Ce⁴⁺. En plus de ce mode, il y a également au second ordre un mode 2 LO moins intense situé à 1174 cm⁻¹ [163] (le mode 1 LO de symétrie T_{1u} est interdit en Raman, mais son harmonique 2LO est autorisé). L'insert de la figure 20 représente la structure de CeO₂.

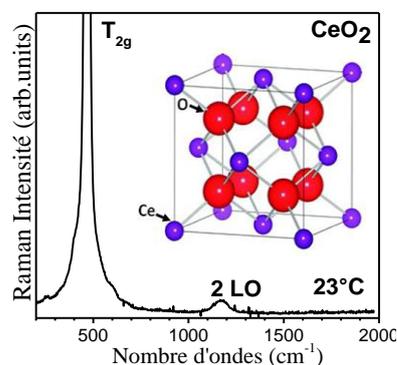


Figure 20 : Spectre Raman de CeO₂ enregistré à 23°C, l'insert correspond à la structure cristalline. Les atomes de Ce sont représentés par les sphères bleues et les atomes d'oxygène par les sphères rouges.

4.4.3.2 Dépendance en température des spectres Raman de la cérine jusqu'à 1500°C

Des acquisitions sont effectués sur une poudre micrométrique de CeO_2 , de la température ambiante jusqu'à 1500°C. Les spectres Raman ont été enregistrés tous les 100°C lors du chauffage en utilisant une vitesse de chauffe de 20°C/min. Le temps d'acquisition de chaque spectre est de 180 s. Ces spectres sont représentés à la figure 21a.

Lorsque la température augmente, l'intensité des modes T_{2g} et 2 LO décroît considérablement. De plus, le mode T_{2g} se déplace de 30 cm^{-1} vers les bas nombre d'ondes. Outre les modifications observées sur les modes T_{2g} et 2 LO, une nouvelle raie située à 840 cm^{-1} se forme à partir de 1200°C ; l'intensité de cette raie augmente avec la température. Cependant, après un refroidissement à la température ambiante, le spectre enregistré ne présente plus cette raie. Il est identique à celui obtenu avant le chauffage représenté à la figure 20.

Une bande similaire située entre 831 et 877 cm^{-1} est observée par Pushkarev *et al.*[164] lors de l'adsorption de O_2^{2-} à la surface de nanocristaux d'oxyde de cérium partiellement réduits avec des gaz H_2 et de CO à différentes températures. Ils attribuent la raie à 830 cm^{-1} à des espèces peroxydes (O_2^{2-}) [164]. Cette hypothèse apparait difficilement applicable à notre cas.

Elles pourraient être dues à un effet de sous stœchiométrie en oxygène, sans arriver à Ce_2O_3 , on peut avoir une phase désordonnée avec des lacunes d'oxygène ce qui allumerait des nouveaux modes.

La figure 21b représente la dépendance en température de la position des modes T_{2g} et 2 LO. La position du mode T_{2g} est décrite en première approximation par une équation linéaire de pente $\alpha = -2.2 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}/^\circ\text{C}$. Le mode 2 LO quant à lui n'a pas une dépendance linéaire avec la température.

La figure 21c illustre l'évolution de la largeur à mi-hauteur des modes T_{2g} et 2 LO entre 23°C et 1500°C. La largeur des raies augmente avec la température comme dans le cas de la zirconite. Sur cette figure, les cercles rouges sont enregistrés lors du chauffage et ceux en bleu lors du refroidissement.

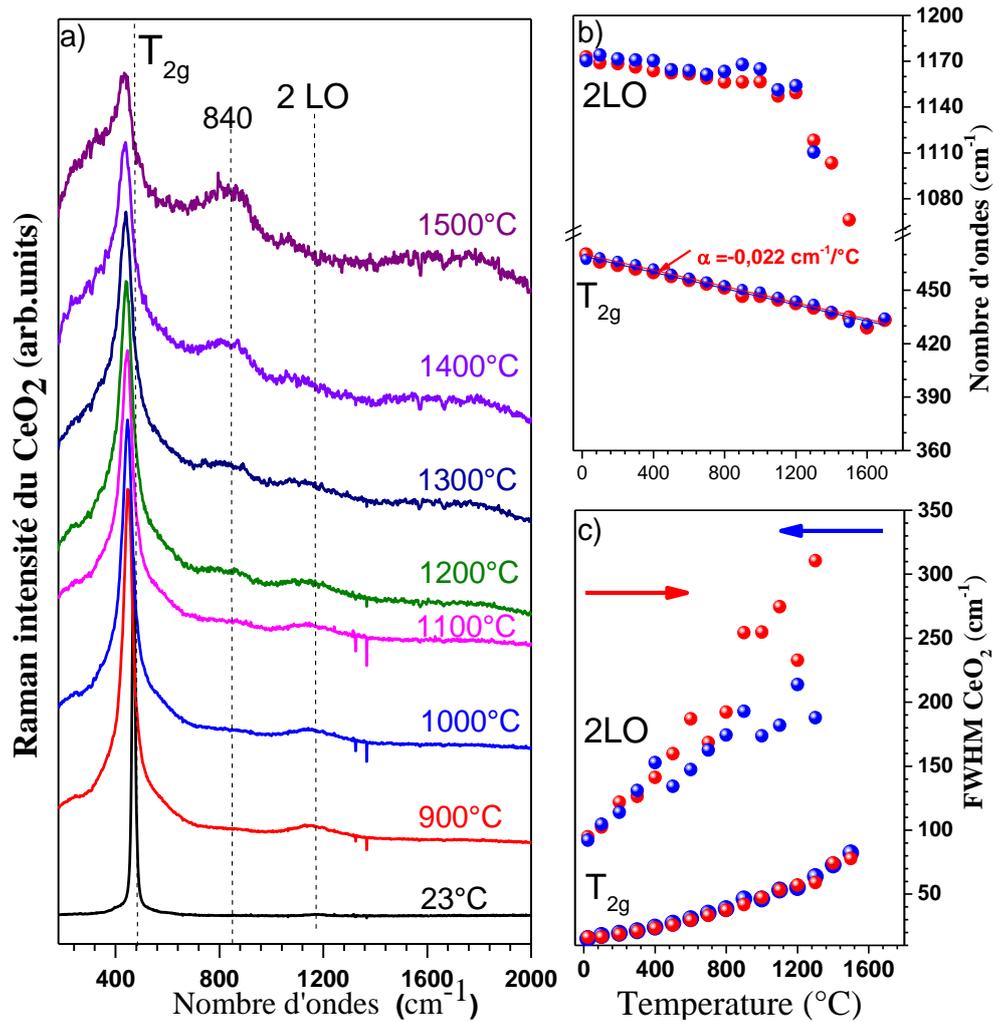


Figure 21 : a) Mesures Raman enregistrées sur CeO₂ entre 23°C et 1500°C. b) Dépendance en température de la position des modes T_{2g} et 2 LO et c) largeur à mi-hauteur. Les cercles rouges et bleus sont respectivement associés aux points enregistrés lors du chauffage et du refroidissement.

4.5 Développement et optimisation d'un Raman innovant résolu en temps basé sur un commutateur de Pockels

L'utilisation de la spectroscopie Raman résolue en temps à l'aide d'un détecteur ICCD nous a permis de filtrer la contribution de l'émission thermique et d'effectuer des mesures Raman au-delà de 2000°C. Différents exemples de transformations induites par la température ont été traités dans les paragraphes précédents, sur Gd_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , Y_2O_3 et h-BN notamment. Au regard de ces résultats l'utilisation d'un détecteur ICCD semble être une solution de choix pour ces études à très haute température. Mais il faut souligner que la principale limitation d'un détecteur ICCD est qu'il amplifie à la fois la faible intensité du signal Raman mais aussi le bruit lié au détecteur. La qualité du rapport signal sur bruit des spectres sera par conséquent affectée. Afin de limiter cet inconvénient et dans le but de repousser encore les limites de la collection du signal, nous avons testé une autre solution. Il s'agit toujours d'utiliser la résolution temporelle, basée sur un laser impulsif 532 nm. Le dispositif résolutif sera cette fois un commutateur de Pockels, c'est-à-dire une cellule de Pockels placée entre deux polariseurs croisés. Ce système joue le rôle d'un interrupteur électro-optique rapide. Le détecteur ICCD refroidi par des éléments Peltier à une température de -20°C est ainsi remplacé par un détecteur CCD classique qui fonctionne à une température de -133°C. Nous gagnons ainsi en niveau de bruit du capteur CCD, en plus de l'élimination du bruit inhérent à l'intensificateur. Cependant, la mise en place de ce dispositif est délicate. Elle nécessite un réglage très précis de l'alignement du faisceau laser à travers toute la chaîne optique.

Dans cette partie, nous présenterons l'ensemble des étapes d'optimisation de la voie Pockels, ainsi qu'une étude comparative des performances des deux voies ICCD et Pockels réalisée sur le même matériau (h-BN).

4.5.1 Principe de fonctionnement de la cellule de Pockels.

Une cellule de Pockels est un dispositif électro-optique utilisé pour commuter la direction de polarisation des faisceaux lumineux. L'effet Pockels ou effet électro-optique linéaire stipule que lorsqu'un champ électrique est appliqué sur un matériau non centrosymétrique, la biréfringence induite évolue de manière linéaire en fonction du champ électrique appliqué. Différents auteurs se sont intéressés à la conception de commutateur électro-optique pour l'acquisition de spectres Raman sur des gaz [165, 166] et également sur des matériaux solides [35, 167].

La cellule de Pockels utilisée lors de nos mesures est constituée d'un cristal KD*P (KD_2PO_4), dihydrogéné-phosphate de potassium deutérié. Elle est utilisée en configuration longitudinale ; dans cette configuration, le champ électrique appliqué au cristal est colinéaire aux vecteurs de propagation de l'onde électromagnétique entrante et sortante de la cellule. Cette configuration présente l'avantage d'avoir une transmission élevée de l'ordre de 98%. La tension appliquée sur les électrodes ne dépend pas de l'épaisseur du cristal. Le cristal KD*P possède une bonne tenue sous un flux lumineux intense et une excellente transparence dans la gamme du visible. Il est placé entre un polariseur et un analyseur croisés. La cellule avec ces deux polariseurs s'appelle le commutateur de Pockels.

En l'absence de tension appliquée sur les électrodes du cristal, celui-ci reste isotrope, l'état de polarisation du faisceau incident n'est pas modifié. Par conséquent aucune intensité lumineuse n'est transmise vers le spectromètre puisque les polariseurs sont croisés (figure 22a). Lorsqu'une tension $V=V_\pi$ est appliquée, le cristal se comporte comme une lame demi-onde. La polarisation de l'onde lumineuse bascule de 90° et l'intensité transmise à travers le commutateur est alors maximale (figure 22 b).

L'intensité I_t transmise à travers une cellule de Pockels placée entre deux polariseurs croisés est donnée par la relation suivante :

$$I_t = I_0 \sin^2\left(\frac{\varphi}{2}\right) = I_0 \sin^2\left(\frac{\pi}{2} \frac{V}{V_\pi}\right) \text{ avec } V_\pi = \frac{\lambda}{2 n_o^3 r_{63}} \quad (41)$$

φ est le déphasage optique induit par la cellule de Pockels en fonction de la tension V appliquée aux électrodes pour créer le champ électrique longitudinal, $n_o = 1.5074$ est l'indice de réfraction ordinaire de KD*P et son coefficient électro-optique r_{63} est de 26.4 pm/V .

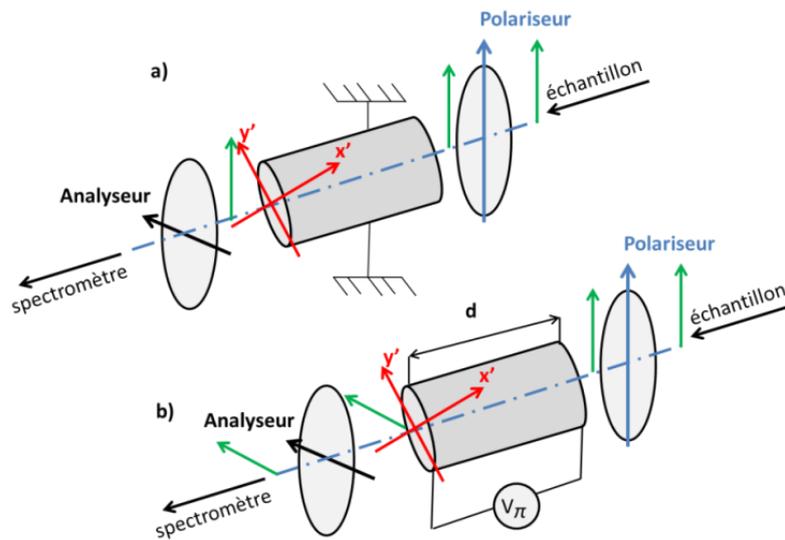


Figure 22 : Principe de fonctionnement d'une cellule de Pockels :a) transmission nulle $V=0$ V, b) transmission maximale $V=V_{\pi}$

Le temps de commutation de la cellule de Pockels doit être au plus de l'ordre d'une vingtaine de nanosecondes afin d'être utilisé pour des mesures à haute température.

Pour atteindre cette résolution temporelle, la cellule est connectée à une alimentation haute tension (modèle Lasermetrics 5046SC). Son rôle est de tourner l'état de polarisation de l'onde lumineuse en quelques nanosecondes. La tension de fonctionnement de la cellule est de l'ordre de quelques kV (3500V exactement pour une longueur d'onde de 532 nm) ; elle peut être appliquée et retirée en quelques nanosecondes. Cette tension croit en fonction de la longueur d'onde utilisée.

4.5.2 Développement du système optique

La première version du système de Pockels a été développée au CEMHTI en 2001-2003. Ce système est placé entre l'échantillon et l'entrée du spectromètre T64000, dans une zone où le faisceau optique est parallèle. Cette version a permis d'enregistrer les spectres Raman de céramiques de ZrO_2 de la température ambiante jusqu'à $1400^\circ C$ [35]. Cependant, à $1400^\circ C$, le rapport signal sur bruit de spectres de zircone enregistrés avec cette version est très faible. Il a donc été entrepris une optimisation du système optique. Les deux polariseurs utilisés désormais ont un taux d'extinction de 10^{-6} et peuvent être utilisés entre 500 nm et 720 nm. La totalité des optiques utilisées dans le dispositif est fixée sur des montures avec ajustement micrométrique XYZ. Le système est représenté à la figure 23.

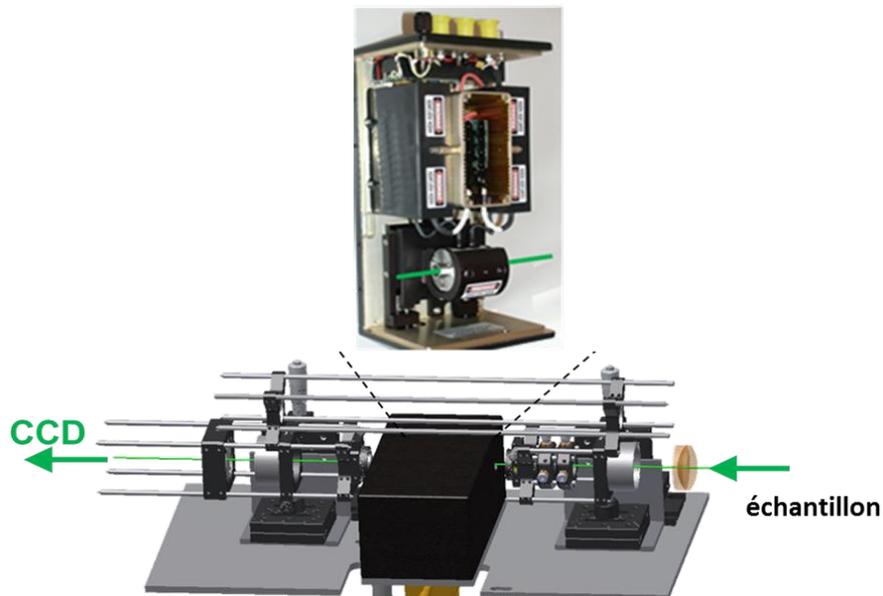


Figure 23 : Ensemble des optiques du commutateur de Pockels, le faisceau vert représente le trajet lumineux de l'échantillon au détecteur. L'insert en haut montre le trajet du faisceau à l'intérieur de la cellule de Pockels.

Ce nouveau dispositif, imaginé et développé avec Aurélien Canizarès et Nicole Raimboux au CEMHTI, permet d'effectuer tous les ajustements nécessaires. De plus, il est fixé sur une plaque métallique amovible, à l'aide de plots magnétiques. Ainsi, il est possible de déplacer tout le système tout en conservant l'alignement et la position des différentes optiques. Le rôle principal de ce dispositif est de collecter la lumière diffusée par l'échantillon et de l'acheminer le long de l'axe optique du cristal de Pockels (insert figure 23).

La figure 24 illustre le trajet optique et les différents composants présents le long du faisceau lumineux. Ce trajet est décrit comme suit : la lumière diffusée par l'échantillon est collectée par une lentille convergente, f_1 de focale 80 mm, et forme un faisceau parallèle. Une seconde lentille convergente f_2 collimate le faisceau à travers un diaphragme D_1 de 150 μm de diamètre. Il a pour rôle de limiter le volume source de l'échantillon qui sera imagé sur l'entrée du spectromètre. Ce système permet donc d'effectuer un filtrage spatial. Il sera utilisé pour filtrer la contribution du rayonnement thermique émis par l'échantillon chaud au seul volume source du signal Raman. Le faisceau lumineux est ensuite transmis à travers la cellule de Pockels, située entre deux polariseurs croisés P_1 et P_2 , puis est focalisé sur la fente d'entrée du spectromètre. Ce système permet donc d'effectuer un filtrage spatial. Il sera utilisé pour filtrer la contribution du rayonnement thermique émis par l'échantillon chaud au seul volume source du signal Raman. Le faisceau lumineux est ensuite transmis à travers la cellule de Pockels, située entre deux polariseurs croisés P_1 et P_2 , puis est focalisé sur la fente d'entrée du spectromètre.

L'insert de la figure 24 montre la modélisation du faisceau entre l'échantillon et la fente d'entrée du spectromètre, réalisée avec le logiciel Zemax. Cette figure donne les distances entre les composants optiques.

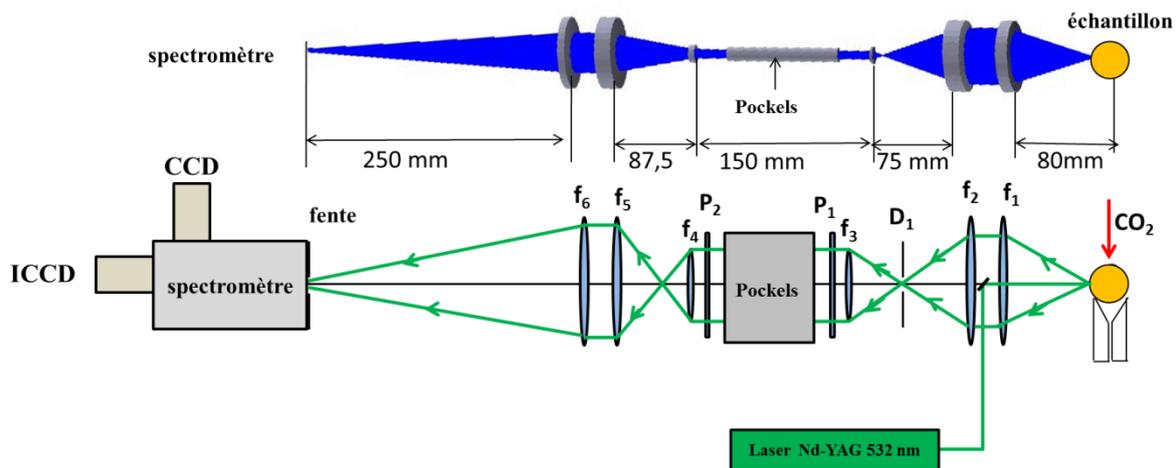


Figure 24 : Trajet optique de la lumière entre l'échantillon et la fente d'entrée du spectromètre.

Pour installer ce dispositif, la distance entre le compartiment macro Raman et la fente d'entrée du spectromètre a dû être augmentée, elle est de 90 cm maintenant. La figure 25 représente la vue d'ensemble de la nouvelle version du dispositif

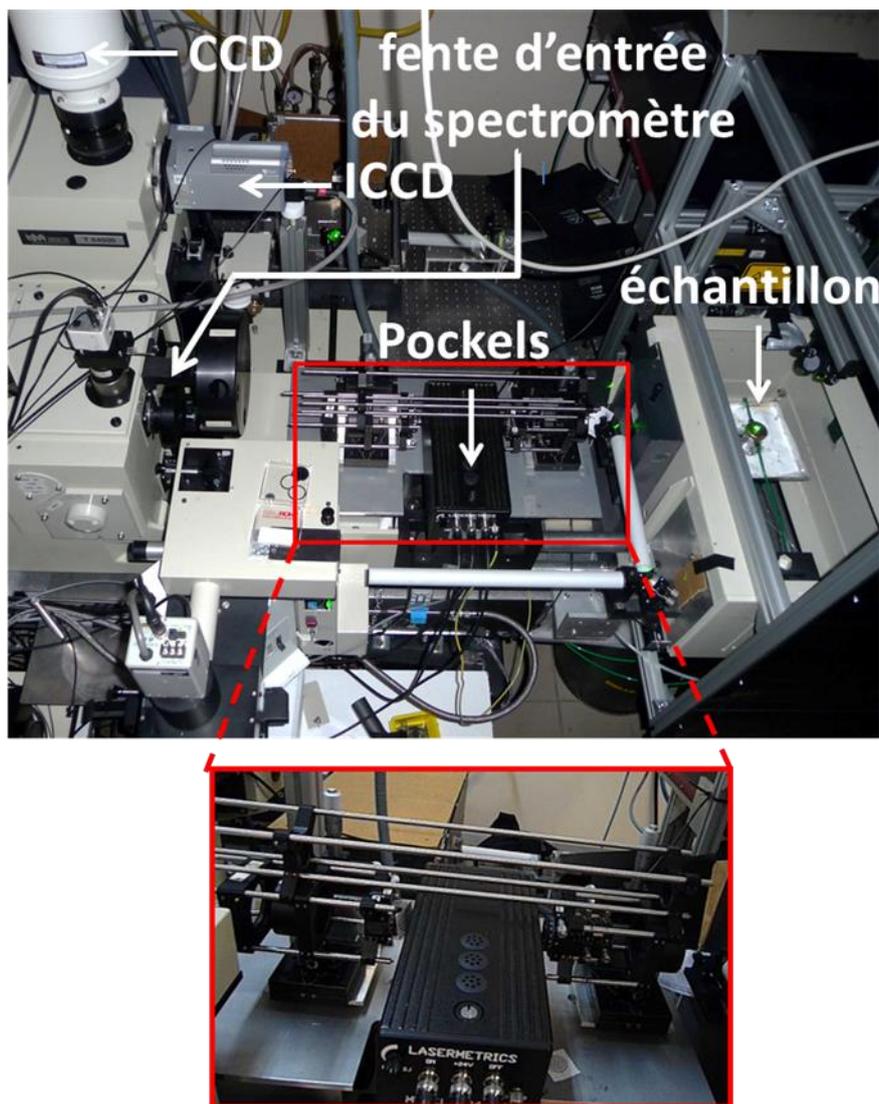


Figure 25 : Vue d'ensemble de la nouvelle version du dispositif expérimental basé sur un commutateur de Pockels.

Une fois la voie Pockels installée, un premier test a été effectué sur le nitrure de bore hexagonal, sans aucune optimisation préalable. Les acquisitions ont été effectuées à partir de la température ambiante jusqu'à 2600°C (figure 26). Le temps d'acquisition est de 10s par spectre. Les spectres obtenus montrent que pour des températures supérieures à 2000°C, le rapport signal sur bruit de la raie de symétrie E_{2g} décroît fortement. Ce premier test est prometteur, néanmoins, un réglage plus fin de l'ensemble de la chaîne optique devrait permettre d'améliorer l'intensité Raman.

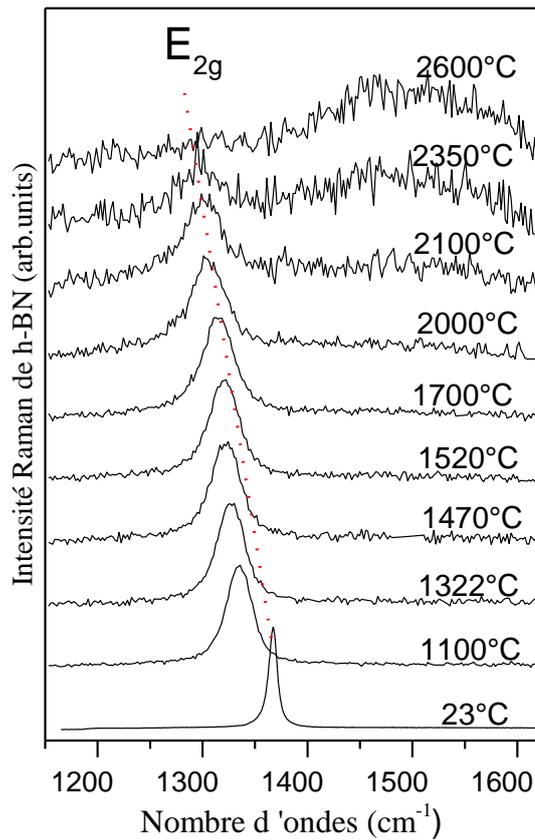


Figure 26 : Spectres Raman de h-BN enregistrés avec un commutateur de Pockels : premiers tests sans aucune optimisation préalable.

L'ensemble des tests réalisés pour améliorer la qualité du signal Raman est présenté par la suite.

4.5.3 Procédures de réglages optiques de la cellule de Pockels.

Cette procédure est constituée de deux étapes à savoir :

- S'assurer que la lumière issue de l'échantillon traverse la cellule de Pockels le long de l'axe optique du cristal et de vérifier qu'elle est bien focalisée sur la fente d'entrée du spectromètre.
- Déterminer la tension optimale qui donne une transmission maximale suivant le domaine spectral d'analyse.

4.5.3.1 Alignements de l'optique

Ce réglage s'effectue en deux étapes. La première étape consiste à injecter un faisceau collimaté à partir de la position échantillon. Une cible de centrage est utilisée pour contrôler la forme du spot laser tout au long du trajet optique.

La seconde étape consiste à enregistrer l'image du faisceau lumineux à la fente d'entrée du spectromètre. Ce faisceau traverse parallèlement l'axe optique du cristal Pockels placé entre deux polariseurs. L'alignement du système est validé lorsque, en l'absence de tension appliquée, l'image obtenue à la fente d'entrée est une « croix des uniaxes » caractérisée par l'absence de transmission en son centre. Cette image est représentée sur la figure 27a. La symétrie de la figure prouve que le faisceau lumineux se propage parallèlement à l'axe optique du cristal. La figure 27b représente l'image obtenue à la fente d'entrée du spectromètre pour une tension $V_{\pi}=3500V$, dans ce cas, l'intensité est transmise à travers le commutateur de Pockels.

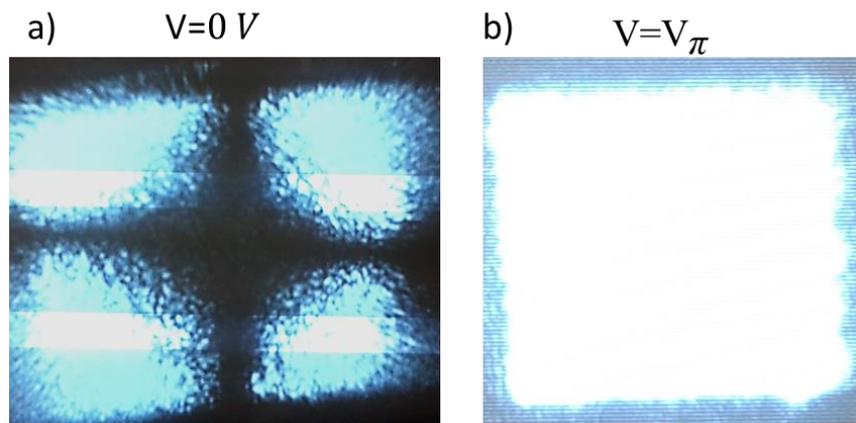


Figure 27 : Image enregistrée à la fente d'entrée du spectromètre, lorsque le faisceau laser se propage le long du cristal Pockels placé entre deux polariseurs croisés. a) En l'absence de tension appliquée sur les électrodes du cristal ; b) avec une tension de 3500V.

4.5.3.2 Réglage de la tension de fonctionnement de la cellule de Pockels

L'intensité transmise à travers un commutateur de Pockels est fonction de la tension appliquée sur la cellule et de la longueur d'onde du laser utilisé d'après la relation (50). Elle dépend également de la gamme spectrale analysée.

La figure 28a représente les spectres Raman de h-BN enregistrés pour des tensions comprises entre 0 et 6500 V, obtenues en ajustant le potentiomètre de commande de la cellule. Le temps d'acquisition de chaque spectre est de 1s. Ces spectres sont utilisés afin de calibrer l'échelle des tensions sachant que le maximum est atteint à 3500 V.

La figure 28b représente l'évolution de l'intensité intégrée du mode E_{2g} . Les résultats obtenus montrent que l'intensité du mode E_{2g} croît progressivement jusqu'à atteindre une valeur maximale pour une tension (aux environs de 3500V) avant de décroître. Cette tension sera appliquée aux électrodes de la cellule pour toutes les mesures portant sur des raies situées entre 1325 cm^{-1} et 1425 cm^{-1}

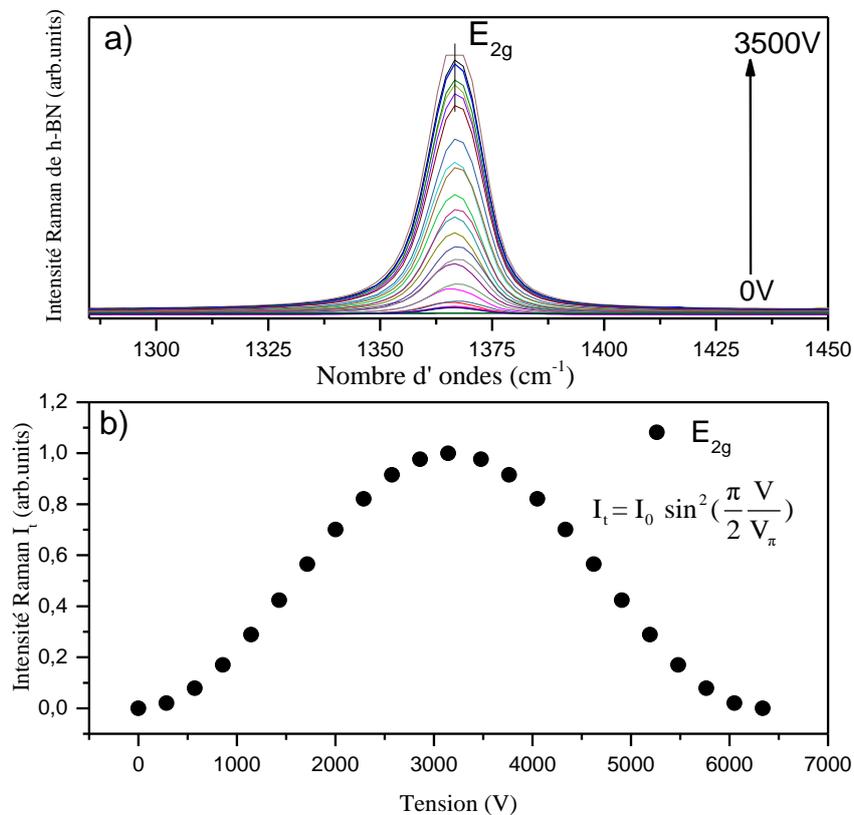


Figure 28 : a) Spectres Raman du mode E_{2g} de h-BN enregistrés avec différentes tensions comprises entre 0 et 6500V. b) évolution de l'intensité intégrée du mode E_{2g} en fonction de la tension appliquée aux électrodes de la cellule de Pockels.

4.5.4 Mesures Raman avec la voie Pockels

Exploiter la totalité du potentiel de la voie Pockels nécessite de filtrer au maximum la contribution de l'émission thermique. Pour cette raison, l'approche utilisée consiste à combiner trois méthodes : L'utilisation d'un filtrage temporel, d'un filtrage spatial et la soustraction de la contribution de l'émission thermique résiduelle.

4.5.4.1 Filtrage temporel et spatial de l'émission thermique

L'ouverture et la fermeture de la cellule de Pockels doivent être synchronisées sur l'impulsion laser, de même que dans le cas de l'utilisation du système ICCD. Afin de mieux filtrer l'émission thermique, le temps d'ouverture de la cellule doit correspondre à la largeur de l'impulsion laser. C'est la raison pour laquelle des spectres Raman ont été enregistrés sur un échantillon h-BN à 1200°C en utilisant différents temps d'ouverture entre 5 ns et 500 ns. Ces spectres ont été enregistrés dans des mêmes conditions avec un temps d'acquisition de 1s par spectre.

Les résultats obtenus (figure 29a) montrent que, plus le temps d'ouverture augmente, plus la contribution de l'émission thermique est importante. L'intensité Raman augmente jusque vers 25 ns, comme attendu. Ce temps d'ouverture de 25 ns permet de filtrer la contribution de l'émission tout en conservant une intensité Raman exploitable. Mais on peut encore améliorer les choses, en filtrant spatialement le signal à l'aide d'un diaphragme.

La figure 29b représente une comparaison entre deux spectres de h-BN enregistrés à 1800°C avec (noir) et sans diaphragme (rouge). Ces deux spectres montrent que l'utilisation d'un diaphragme permet effectivement de filtrer partiellement la contribution de l'émission thermique résiduelle. Ceci permet de gagner quelques dizaines de degrés en température limite.

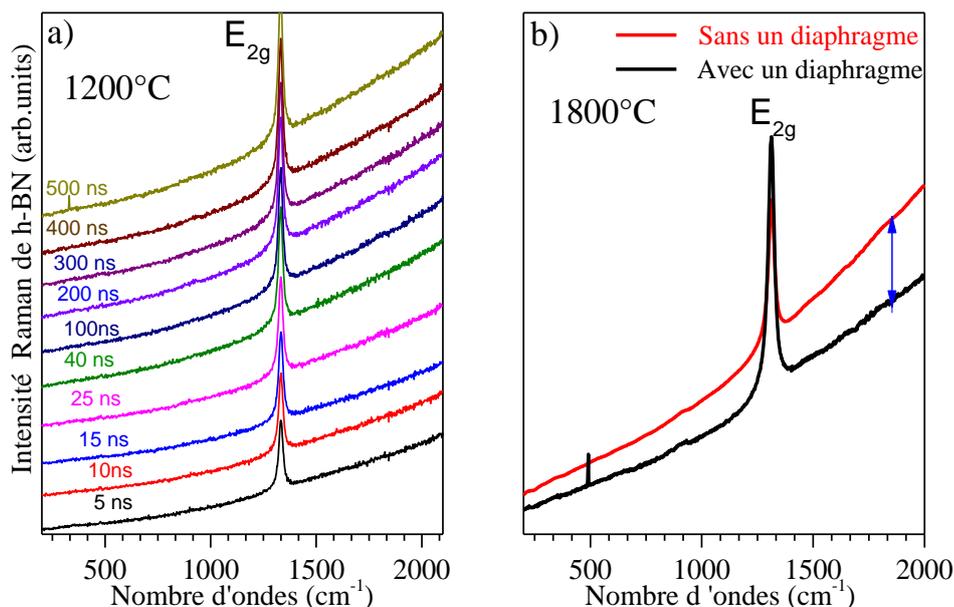


Figure 29 : Spectres Raman de h-BN a) enregistrés à 1200°C avec la voie Pockels à différents temps d'ouverture entre 5 ns et 500 ns. b) spectres de h-BN enregistrés à 1800°C avec un diaphragme de 150 μm (noir) et sans diaphragme (rouge), le temps d'acquisition est de 1 s par spectre.

4.5.4.2 Soustraction de l'émission thermique

Pour améliorer encore cette limite, nous pouvons encore retrancher le signal thermique. Il s'agit d'enregistrer successivement, à la même température, le signal Raman, puis le signal de l'émission thermique en coupant l'excitatrice Raman. La contribution de l'émission thermique est soustraite du spectre Raman pour corriger sa ligne de base. Cette méthode a été utilisée notamment par Daniel *et al.*[40] sur des aluminosilicates fondus.

La figure 30 illustre 4 exemples de correction de ligne de base de spectres de h-BN enregistrés à 1450°C, 1950°C, 2200°C et 2600°C. Ces différents spectres ont été enregistrés avec un temps d'acquisition de 10 se. Les spectres noirs, rouges et bleus correspondent respectivement aux spectres Raman non corrigés, à celui de l'émission thermique et aux spectres corrigés. Cette soustraction est effectuée sur toutes nos mesures.

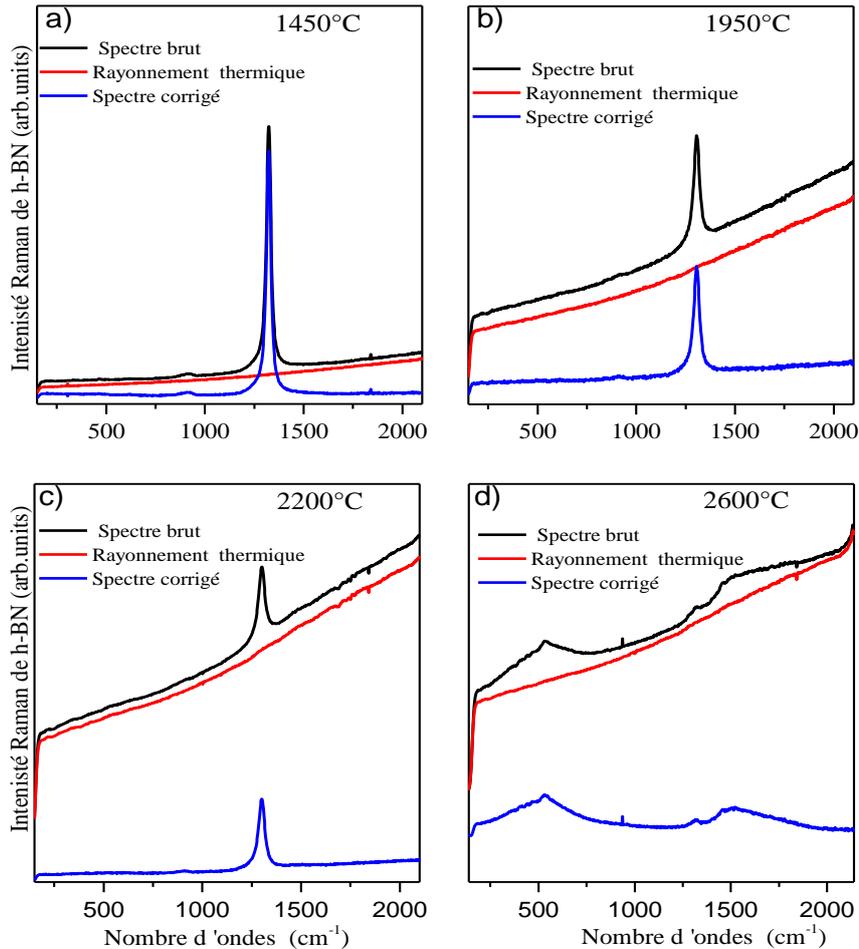


Figure 30 : a, b, c, d) Correction de l'émission thermique des spectres Raman de h-BN enregistrés aux températures de 1450 °C, 1950 °C, 2200°C et 2600°C.

4.5.5 Comparaison des spectres Raman de h-BN obtenus avec les voies Pockels et ICCD

Les voies Pockels et ICCD ont donc fait l'objet d'une optimisation de la totalité de la chaîne temporelle. Cependant, il reste à déterminer laquelle des deux voies est la mieux adaptée pour des mesures à haute température. Pour ce faire, des spectres Raman du mode E_{2g} de h-BN ont été enregistrés dans chacune de ces deux configurations à 20°C et 2052°C dans les mêmes conditions d'analyses. Le temps d'acquisition de chaque spectre a été fixé à 300 s et la puissance moyenne du laser est de 100 mW (1kHz, 100μJ/impulsion).

Les figures 31a-b illustrent les spectres enregistrés avec la voie Pockels et la voie ICCD. Au regard des résultats obtenus, nous observons que la voie Pockels présente un meilleur rapport signal sur bruit comparé à l'ICCD.

Nos mesures ont été comparées avec des analyses effectuées par Exarhos *et al.*[36] (figure 31c), avec un système résolu en temps basé sur un détecteur IPDA (*Intensified Photodiode Array*). Lors de ces acquisitions, les spectres ont enregistré toutes les 33 ms sur une impulsion laser, dont l'énergie est de 10 mJ/impulsion, toujours avec un laser de longueur d'onde 532 nm, pulsé à 30 Hz. Leur système a donc une puissance optique 100 fois supérieure, mais un temps d'acquisition 1000 fois plus court (du moins si l'on suppose que les mesures présentées sont des vrais « monopulse », et non des moyennes de plusieurs enregistrements successifs). Le résultat obtenu montre que le mode E_{2g} de h-BN enregistré avec les voies Pockels et ICCD présentent un meilleur rapport signal sur bruit comparé au résultat obtenu avec une IPDA il y a presque 30 ans.

Il est certes délicat de conclure quantitativement vu que les conditions exactes des mesures d'Exarhos ne sont pas connues. Mais nos conditions (plus faible puissance laser, sommation sur beaucoup d'impulsions) paraissent plus prudentes pour l'échantillon (un pulse de 10 mJ appliqué en quelques nanosecondes va affecter fortement les surfaces sondées)

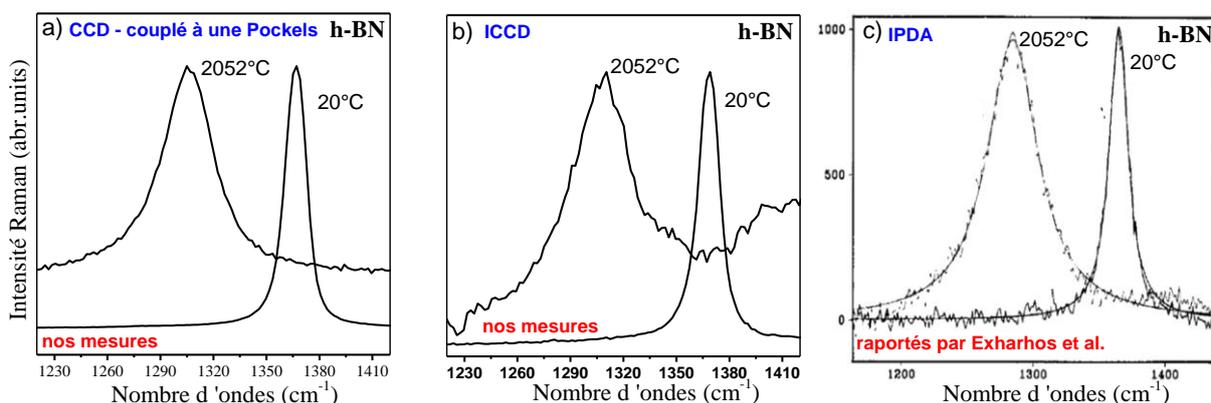


Figure 31 : Spectres Raman du mode E_{2g} de h-BN enregistrés à 20°C et 2052°C avec trois systèmes de détections différents : a) Un détecteur CCD couplé avec une cellule de Pockels ; b) Un détecteur ICCD et c) Une IPDA par Exarhos *et al.*[36]

Une comparaison similaire du mode E_{2g} enregistré avec les voies **Pockels** et **ICCD** a été effectuée à plus haute température. La figure 32 représente l'évolution entre **23°C** et **2700°C**. Le temps d'acquisition de chaque spectre enregistré avec la voie Pockels est de 10s et celui enregistré avec la voie ICCD est de 300 s. Les spectres obtenus avec la voie ICCD sont ceux décrits précédemment.

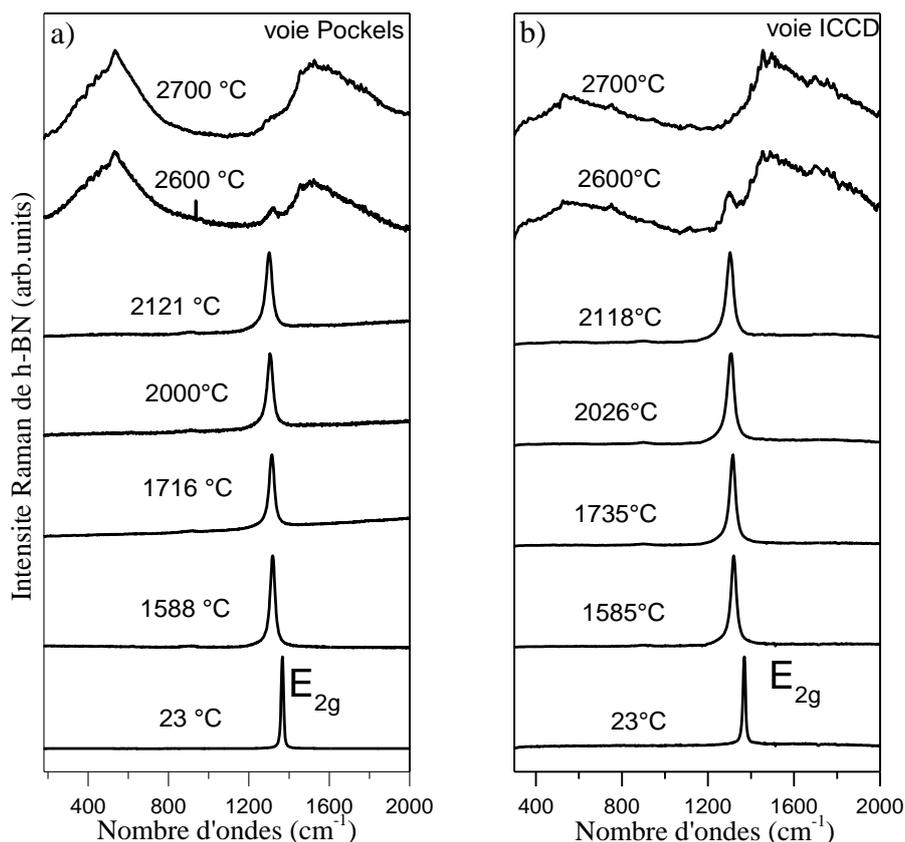


Figure 32 : Spectres Raman de h-BN enregistré *in situ* en température entre 23°C et 2700°C : a) en utilisant la voie Pockels avec un temps d'acquisition de 10 s. b) En utilisant une voie ICCD avec un temps d'acquisition de 5 min par spectre.

Les spectres de h-BN enregistrés avec les deux voies ICCD et Pockels sont quasi identiques entre 23°C et 2100°C malgré les temps d'acquisition notablement différents.

Entre 2100°C et 2700°C, les différences sont plus marquées. Les bandes obtenues avec la voie Pockels sont moins bruitées que celles obtenues avec la voie ICCD, ceci malgré le temps d'acquisition 30 fois inférieur en Pockels. La qualité des spectres obtenus à 2700°C avec la voie Pockels démontre que **l'utilisation de cette méthode est adaptée pour effectuer des mesures à très haute température**. Le principal atout est qu'elle offre la possibilité de mesures plus rapides (quelques secondes) qu'en ICCD, qui devraient permettre l'enregistrement de cinétiques à température constante.

Toutefois, ce dispositif possède également quelques points qui peuvent être améliorés. En particulier, la possibilité de séries cinétiques mises à profit dans le chapitre 3 pour sonder les dépendances temporelles (luminescence, Raman résonnant) existe aujourd'hui commercialement dans le logiciel ANDOR pilotant notre caméra ICCD, mais dans la voie Pockels, ce type de mesures doit être fait manuellement (ce qui n'est pas réaliste sur des

mesures de 48h). Le développement d'une interface qui contrôle automatiquement les délais et ouvertures de la cellule ouvrirait la voie à ces mesures.

En terme d'applications maintenant, dans notre système la voie Pockels n'est compatible qu'avec la géométrie macro-Raman, pas avec le microscope contrairement à la voie ICCD. Et si le laboratoire a déjà fait des mesures en ligne avec un Raman portable et un ICCD (sur le cyclotron du laboratoire) [168, 169], l'installation d'une voie Pockels dans de telles conditions paraît assez délicate.

Le tableau 3 résume les spécificités de chacune des deux voies ICCD et Pockels.

Critères	Voie Pockels (CCD)	Voie ICCD
Rapport signal sur bruit à haute température	élevé	moyen
Alignement optique	Réglage précis indispensable	Simple d'utilisation
Configuration Raman	Macro-Raman uniquement	Macro et micro Raman
Mobilité du dispositif	Utilisation uniquement en laboratoire pour l'instant	Mesure en laboratoire, sur site et en ligne, possibles.
Durée d'acquisition par spectre (ordre de grandeur)	10 s	300 s
Intensification des photons	Non	Oui
Mode de série cinétique	Manuel	Automatique
Polarisation	Utilisation de deux polariseurs croisés ayant un taux d'extinction de $\sim 10^{-6}$ abaisse l'intensité d'un facteur 2-3. Malgré cela la voie Pockels est meilleure.	Pas nécessaire

Pour terminer, replaçons nos résultats dans le contexte de ce qui existe aujourd'hui dans la littérature. La figure 33 représente la contribution de la luminance de l'émission thermique entre 1000 K et 3500 K en fonction de la longueur d'onde.

Dans cette figure proposée par Montagnac *et al.*[42], les carrés noirs sont associés aux mesures Raman réalisées avec des excitatrices dans la gamme du visible et de l'ultra-violet par différents auteurs [35, 36, 39, 40, 42-45, 170]. Les carrés rouges sont ceux obtenus dans le cadre de ce travail. On voit qu' en termes de température, comme en termes de luminance, nos mesures se situent **au meilleur niveau actuel**, avec ce point obtenu sur h-BN à **2973 K** qui à notre connaissance **est le record mondial d'analyse Raman à haute température**.

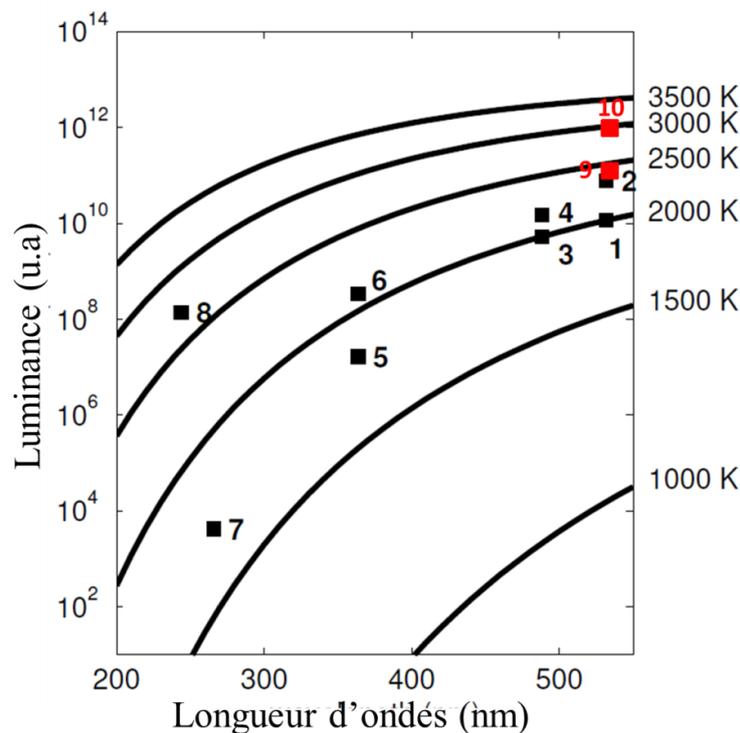


Figure 33 : Contribution de la luminance thermique calculée à partir de la loi de Planck à différentes températures entre 1000 K et 3500 K en fonction de la longueur d'onde. Les différents points sont associés aux différentes analyses réalisées en spectroscopie Raman par différents auteurs : 1 Simon *et al.*[35], 2 Exarhos *et al.*[36], 3 McMillan *et al.*[39] et Daniel *et al.*[40], 4 Kalampounias *et al.*[170], 5 Yashima *et al.* [43], 6 Fujimori *et al.* [44], Zouboulis *et al.*[45], 8 Montagnac *et al.*[42], 9 et 10 points obtenus dans ce travail : voie ICCD [34] et voie Pockels.

Conclusion

Dans ce chapitre, le but était d'optimiser les performances des systèmes Raman résolus en temps pour des applications *in situ* à très haute température au-delà de 2000°C. Ce dispositif devait répondre à notre cahier de charge stipulé en deux objectifs : 1) . Suivre en temps réel les transformations de phases solide-solide et solide-liquide qui s'opèrent dans des matériaux. 2) Suivre en temps réels les cinétiques de transformations à température constante dans des conditions réelles de fonctionnement. Pour ce faire notre attention a été focalisée autour de deux principaux axes : un aspect méthodologie et un second axe sur la caractérisation d'une série de matériaux.

La méthodologie visait à l'optimisation de deux approches de résolution temporelle. La première est la voie ICCD, a fait l'objet d'une optimisation de ses paramètres temporels, afin d'obtenir un facteur de réjection de l'émission thermique maximal. Des analyses ont permis de montrer que cette valeur est atteinte pour un temps d'ouverture, $\tau_2=25$ ns. L'optimisation de la voie Pockels est plus délicate. Il y a tout d'abord un aspect d'optique géométrique : la lumière diffusée doit se propager suivant l'axe optique du cristal Pockels. De plus, la valeur de tension électrique optimale dépend de la gamme spectrale à analyser.

Un nouveau record mondial d'analyse Raman en température a été établi avec chacune de ces deux voies ICCD et Pockels, en mesurant la dépendance en température du mode E_{2g} de h-BN jusqu'à 2973 K. La comparaison des méthodes montre que **la voie Pockels est plus performante, mais plus délicate de mise en œuvre**, que la voie ICCD. Cette optimisation des deux voies ouvre la porte à de nouvelles applications de caractérisation de matériaux et pour la détermination de cinétiques de transformation à haute température.

Le second axe du chapitre est consacré aux applications à haute températures. Plusieurs matériaux ont été considérés sur lesquels il n'existait que très peu voire pas du tout de données Raman au-delà de 2000°C. Nous nous sommes principalement intéressés à l'étude par Raman des différentes variétés polymorphiques de Gd_2O_3 . Ce travail a permis de montrer que la transformation de phase cubique-monoclinique qui se produit à 1400°C n'est pas réversible. La cinétique de cette transition a été étudiée à 3 isothermes à 1310°C, 1330°C, 1350°C. Les résultats obtenus montrent que cette transformation est thermiquement activée. Enfin, la transformation de phase B- Gd_2O_3 en H- Gd_2O_3 a été mise en évidence à 2200°C. Le spectre Raman de H- Gd_2O_3 est caractérisé par l'existence d'une raie intense située à 91 cm^{-1} . Cependant la transformation de la phase B- Gd_2O_3 en A- Gd_2O_3 n'a pas pu être observée, les

deux structures étant assez proches, et de plus la phase A n'existant que sur une faible plage de température (30°C).

La transformation de phase quadratique-cubique de la zirconne a été clairement mise par évidence à 2400°C. Sur l'isomorphe CeO₂, les caractéristiques d'anharmonicité ont pu être suivies en détails.

Tous ces résultats ouvrent la route à une utilisation élargie des méthodes Raman dans l'étude de ces matériaux réfractaires en conditions d'usage. Les aspects techniques de la résolution temporelle ont particulièrement retenu notre attention, mais rappelons que l'un des avantages du Raman est de pouvoir être mis en œuvre dès qu'un accès optique à l'objet sondé est possible. Des tests faits au CEMHTI en parallèle à ce travail dans le cadre du projet ANR RAMANEXT (Spectroscopie RAMAN EXTérieure de Matériaux en milieux extrêmes naturels et d'usages) ont montré que des mesures Raman à plusieurs mètres de l'échantillon (voire dizaines de mètres) étaient possibles. On peut aujourd'hui envisager des mesures Raman sur des process industriels à très haute température, sur la base de ces études méthodologiques.

Chapitre 5

Exemple d'étude de réactivité à haute température : Décomposition du zircon dans une matrice céramique

Introduction	204
5.1 Contexte de l'utilisation des réfractaires pour incération de déchets	205
5.2 Transformation du zircon	206
5.2.1 Structure et modes de vibration du zircon	206
5.2.2 Etude <i>in situ</i> de la transformation du zircon	209
5.2.3 Etude <i>in situ</i> de la transformation du zircon dans une matrice avec et sans additifs.	212
5.3 Etude <i>ex situ</i> de la répartition spatiale des phases formées à la surface de la matrice.	215
5.3.1 Microstructure de la matrice	215
5.3.2 Traitement des données par imagerie Raman	216
5.3.3 Répartition du zircon et de la zircone dans la matrice sans additifs	218
5.3.4 Répartition spatiale du zircon et de la zircone dans la matrice avec additif	229
Conclusion.....	233

Introduction

Les matériaux réfractaires sont des matériaux qui résistent aux températures élevées. D'après la norme ISO/R 836, ils doivent résister à une température de 1500 °C minimum, sans se ramollir et sans s'affaisser sous leur propre poids. Ils ne doivent pas être constitués d'alliages métalliques ou de métaux [3]. Ces matériaux ont une importance économique et stratégique considérable, de par leur utilisation dans l'industrie des hautes températures [25, 171, 172]. En outre, ces matériaux sont utilisés comme contenants dans l'industrie verrière afin d'assurer le transfert de gaz ou de liquide chaud. En métallurgie, l'utilisation de matériaux réfractaires a une influence directe sur la qualité des aciers, tant sur le contrôle des éléments solutés tels que carbone, soufre, azote, hydrogène, oxygène, que sur la prévention des inclusions non métalliques [173]. Dans les industries de l'aéronautique, l'aérospatial et l'armement, ces matériaux de hautes performances protègent les appareils et leurs occupants à travers la conception des barrières thermiques en céramique. Dans le secteur de la production d'énergie, il y a de plus en plus une forte demande dans le développement de revêtement réfractaire adapté afin de réduire les pertes calorifiques. Ce besoin est également exprimé dans des fours de traitement et de valorisation de déchets par incinération [174]. Pour s'assurer de la fiabilité de ces revêtements, compte-tenu de leurs applications technologiques, il est nécessaire de caractériser le comportement de ces réfractaires dans leurs conditions d'usage. Cependant, l'étude *in situ* en température des mécanismes de transformation de phases qui s'y opèrent, constitue un véritable *challenge*. Ceci s'explique par le caractère hétérogène de ces matériaux et aussi à cause des difficultés liées à la caractérisation de réfractaires à haute température. Face à ce besoin, la question est de savoir ce que la spectroscopie Raman peut apporter dans l'étude des transformations de phases dans des réfractaires. Dans le but de résoudre cette problématique, notre attention s'est portée sur deux questions, traitées à titre d'exemple de ce que les techniques Raman peuvent apporter. La première est focalisée sur le suivi *in situ* de la transformation du zircon dans une matrice innovante utilisée pour l'élaboration de briques réfractaires. Ces briques constituent le revêtement thermique dans des fours à incinération de déchets. La seconde partie quant à elle est consacrée à l'étude *ex situ* de la répartition spatiale des phases formées à la surface du réfractaire suite au traitement thermique.

5.1 Contexte de l'utilisation des réfractaires pour incération de déchets

Cette partie est consacrée aux travaux réalisés au CEMHTI sur le développement et la caractérisation de nouveaux matériaux réfractaires utilisés dans les fours de traitement et de valorisation des déchets. Ces fours sont constitués d'une barrière de briques réfractaires (cf. figure 1a) qui joue le rôle d'isolant thermique afin de contenir la chaleur nécessaire pour transformer des déchets ménagers ou d'origine industrielle. Lors du fonctionnement de l'incinérateur, la combustion des déchets s'effectue dans un environnement agressif. Celui-ci est constitué de gaz, de métaux, d'oxydes liquides et de cendres résiduelles. Cet environnement contribue à la réduction de la durée de vie des briques réfractaires, à travers un mécanisme complexe de dégradation représenté sur l'insert situé à droite de la figure 1a. Cette dégradation s'effectue en trois étapes.

Tout d'abord, les phases liquides s'infiltrent dans la matrice poreuse du réfractaire. Elles génèrent des fissures dans la matrice, qui vont croître tout au long de la zone infiltrée. À long terme, ces fissures provoqueront le détachement complet d'une partie de la brique [174].

La dégradation de briques génère des coûts économiques considérables. En effet, tous les trois ans, la totalité du revêtement des briques réfractaires présentes à l'intérieur du four doit être remplacée. La figure 1b représente le système de ventilation qui assure le refroidissement de la structure métallique du four rotatif.

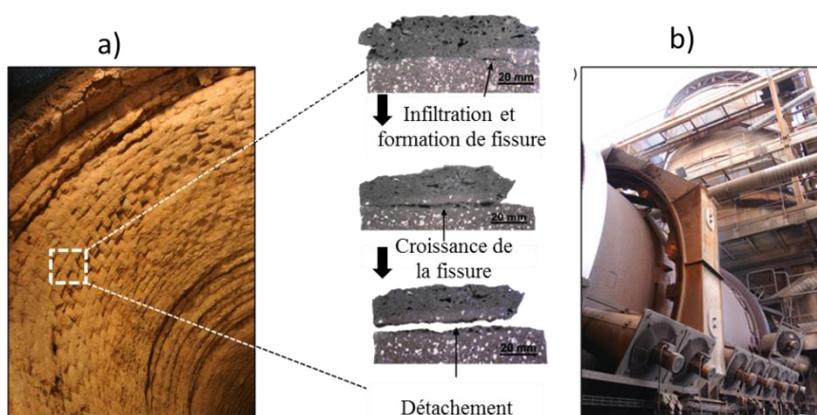


Figure 34 : a) Image d'un revêtement de briques réfractaires dégradées dans un four rotatif. L'insert au milieu représente le mécanisme de dégradation de la brique [174]. b) Système de refroidissement de la structure métallique d'un four à incinération de déchets.

L'idée de caractériser par spectroscopie Raman les transformations structurales induites par la température dans ces matériaux est née des discussions avec le groupe de Jacques Poirier (CEMHTI), suite à ses récents travaux sur le développement d'un matériau zircone-mullite, $ZrO_2-3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, fabriquée par frittage réactif d'une matrice constituée de zircon-alumine et d'agrégats (confidentiel). L'étude du procédé céramique faisait l'objet de la thèse d'Adrian Villalba-Weinberg, en collaboration avec la société BONY S.A, cette étude Raman a donc été conduite en interaction étroite avec lui.

Cette matrice innovante présente à la fois une bonne résistance aux chocs thermiques [175], à la corrosion par des sels [176] et à l'infiltration. Néanmoins, il est nécessaire de réduire la température de frittage du zircon en dessous de $1600^\circ C$, afin d'avoir un processus de fabrication compatible à l'échelle industrielle.

L'intérêt de cette étude porte sur les mécanismes réactionnels et leur cinétique, mais aussi sur la répartition spatiale des phases formées à la surface. L'utilisation de la spectroscopie Raman répond à ces besoins attendus.

5.2 Transformation du zircon

Notre attention est centrée sur l'étude *in situ* en température de la transformation du zircon en zircone et SiO_2 . Cette transformation sera également étudiée dans le cas d'une matrice sans additif et avec additif.

5.2.1 Structure et modes de vibration du zircon

Le zircon $ZrSiO_4$ est un minéral du groupe des silicates. C'est une matière première abondante et peu onéreuse. Elle possède d'excellentes propriétés thermo-physiques telles qu'une faible dilatation thermique, une faible conductivité thermique et une bonne résistance à la corrosion. Ce matériau est utilisé dans l'industrie des réfractaires pour la fabrication de revêtements thermiques.

Le zircon cristallise dans une structure quadratique, son groupe d'espace est $I4_1/amd$ [177]. Dans cette structure, les atomes Zr et Si occupent respectivement les positions de Wyckoff 4a et 4b et les atomes d'oxygènes sont à la position de Wyckoff 16h.

Le dénombrement total des modes actifs du zircon est donné par la relation suivante :

$$\Gamma = 2A_{1g} + A_{2g} + 4B_{1g} + B_{2g} + 5E_g + A_{1u} + 4A_{2u} + B_{1u} + 2B_{2u} + 5E_u. \quad (42)$$

Au total 12 modes sont actifs en Raman, il s'agit des modes A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} et E_g . Les modes A_{2u} et E_u sont actifs en infrarouge (après avoir décompté les trois translations A_{2u} et E_u).

Dans cette étude, le zircon est sous forme de poudre d'une granulométrie de 2 μm . La figure 2 représente le spectre Raman du zircon enregistré à la température ambiante. Le spectre Raman du zircon est dominé par les vibrations internes des tétraèdres SiO_4 . Il est constitué de 4 raies intenses qui sont attribuées aux vibrations internes de ces tétraèdres [177, 178]. La raie la plus intense est située à 1008 cm^{-1} , elle correspond à la vibration antisymétrique noté $\nu_3(\text{SiO}_4)$. La raie située à 975 cm^{-1} est associée au mode d'élongation symétrique, elle est notée $\nu_1(\text{SiO}_4)$. Les raies situées à 439 cm^{-1} et 359 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux modes de flexion symétrique, noté $\nu_2(\text{SiO}_4)$ et antisymétrique, noté $\nu_4(\text{SiO}_4)$ [179]. Les trois raies situées à 202 ; 214 et 225 cm^{-1} sont des modes de vibrations impliquant des mouvements de tétraèdres SiO_4 et d'ions Zr. Les inserts dans cette figure 2 représentent les mouvements de la liaison Si-O. L'atome de silicium est représenté par un 'cercle plein' noir et les oxygènes par des 'cercles vides'.

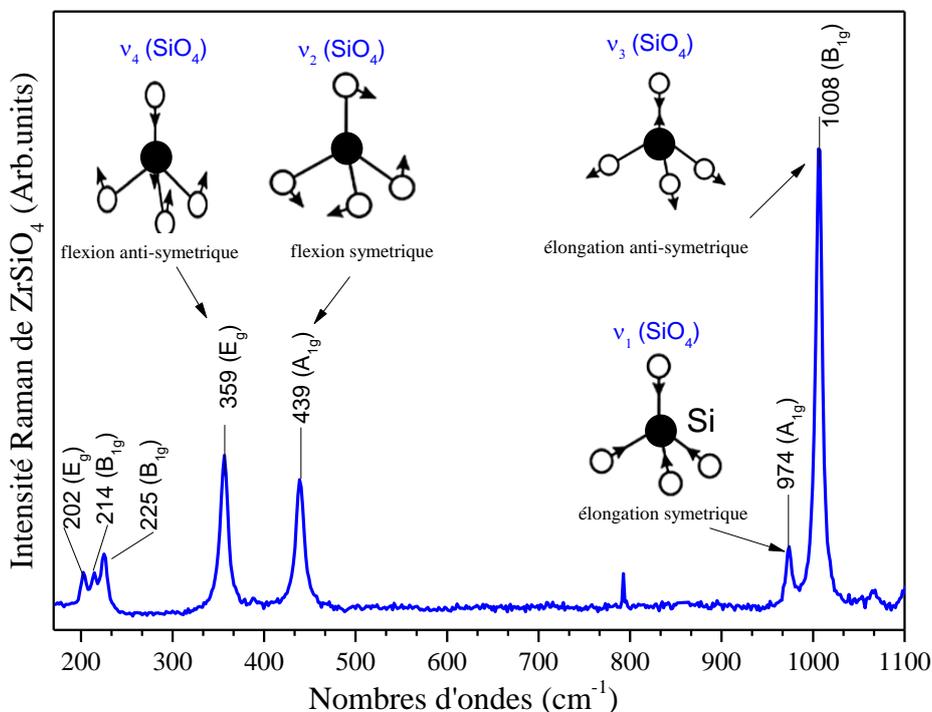


Figure 35 : Spectre Raman du zircon enregistré à température ambiante. Les symétries des modes de vibration ont été déterminées par Nasdala *et al.*[178] et Schmidt *et al.*[179].

5.2.2 Etude *in situ* de la transformation du zircon

Le diagramme de phase du système $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, représenté à la figure 3, montre que le zircon se transforme en zircone et en silice à la température de $1676 \pm 7^\circ\text{C}$ [11]. L'équation de la transformation s'écrit:

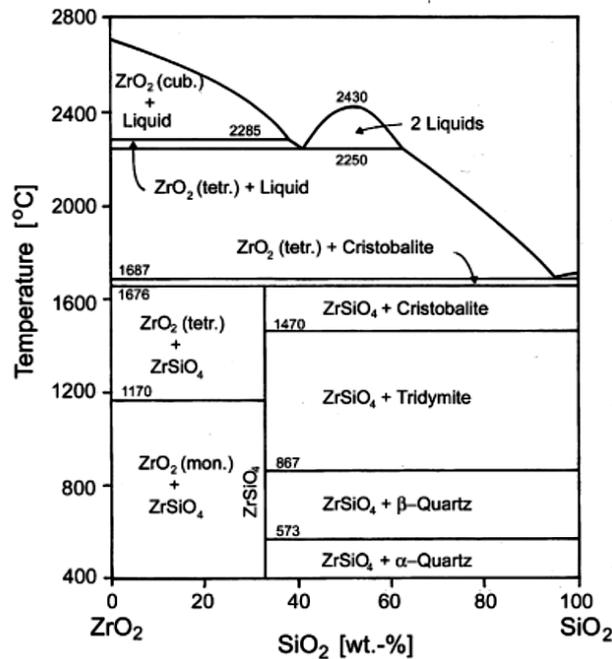


Figure 36 : Diagramme de phase du système zircon-silice [180], irréversibilité parfaite.

Des mesures Raman *in situ* en température ont donc été effectuées sur le zircon en utilisant le système de résolution temporelle utilisé au chapitre 4. La composition utilisée est de 67.2% de ZrO_2 et 32.8% de SiO_2 .

La figure 4a représente les spectres de zircon enregistrés entre 23°C et 1800°C lors du chauffage. Chaque spectre est enregistré avec un temps d'acquisition de 60 s. Les résultats obtenus montrent qu'avec l'augmentation de la température, les raies attribuées aux vibrations internes des tétraèdres SiO_4 se déplacent vers les bas nombre d'ondes et la largeur à mi-hauteur des raies augmente. Par exemple, le mode d'élongation anti symétrique noté $\nu_3(\text{SiO}_4)$ de symétrie B_{1g} se décale de 60 cm^{-1} entre 23°C et 1700°C . De plus, les raies $\nu_1(\text{SiO}_4)$ et $\nu_3(\text{SiO}_4)$ fusionnent avec l'augmentation de la température.

À partir de 1700°C , une nouvelle raie apparaît à 630 cm^{-1} , elle est attribuée à la formation de la zircone quadratique, notée q- ZrO_2 . L'intensité de cette raie croît avec la température, tandis

que l'intensité relative des raies associée au zircon décroît. Notons que l'intensité maximale de la raie située à 630 cm^{-1} est obtenue à 1800°C , en raison de la cinétique.

Lors de la phase de refroidissement, les spectres ont été enregistrés entre 1700°C et 23°C , ils sont représentés à la figure 4b. Les résultats obtenus montrent la transformation de la zircone quadratique en zircone monoclinique, notée m-ZrO₂. La phase monoclinique de la zircone est la phase stable à température ambiante.

La comparaison des spectres Raman enregistrés avant chauffage et après refroidissement (figure 4a-b) montre que le zircon s'est transformé en zircone et en SiO₂. Cependant, les raies Raman de la silice sont assez peu intenses comparée à celle de la zircone.

La dépendance en température de la position des modes de vibration du zircon a été enregistrée entre 23°C et 1500°C . Les résultats obtenus sont représentés à la figure 4c. Les points jaunes et verts sont ceux rapportés par Schmidt *et al.*[179]. Ils correspondent à la dépendance en température du mode d'élongation anti symétrique. Ces données ont été enregistrées à pression atmosphérique avec deux méthodes de chauffages, à savoir, un four Linkam TS1000 et un chauffage externe avec une HDAC (*Hydrothermal Diamond Anvil Cell*). Ces données se superposent parfaitement à nos mesures, ce qui *a posteriori* conforte la précision de la température mesurée (figures 4c).

En première approximation, la relation entre la position ν des modes de vibrations du zircon, et la température ($^\circ\text{C}$) est décrite par une équation linéaire.

$$\nu_2(\text{SiO}_4)(\text{cm}^{-1}) = - 12,7 \times 10^{-3} T + 439 \quad (42)$$

$$\nu_3(\text{SiO}_4)(\text{cm}^{-1}) = - 32 \times 10^{-3} T + 1007 \quad (43)$$

$$\nu_4(\text{SiO}_4)(\text{cm}^{-1}) = - 13 \times 10^{-3} T + 356 \quad (44)$$

La dépendance en température de la largeur de ces modes est représentée à la figure 4d.

Lorsque la température augmente, les raies du zircon s'élargissent. Par exemple, la largeur du mode de flexion symétrique $\nu_2(\text{SiO}_4)$ passe de 25 cm^{-1} (23°C) à 51 cm^{-1} (1500°C). Une tendance similaire est observée pour les modes $\nu_3(\text{SiO}_4)$ et $\nu_4(\text{SiO}_4)$, mais pour ceux-ci, cet élargissement semble saturer à partir de 1000°C , alors qu'il reste quasiment linéaire pour le ν_2 . Les travaux réalisés par Zhang *et al.* [181] tendent à montrer une augmentation du désordre avec la température. Les différences de comportement de largeur suggèreraient que

ce désordre affecte plus les modes ν_2 que les ν_3 et ν_4 , pour lesquelles une corrélation à plus grande distance subsisterait.

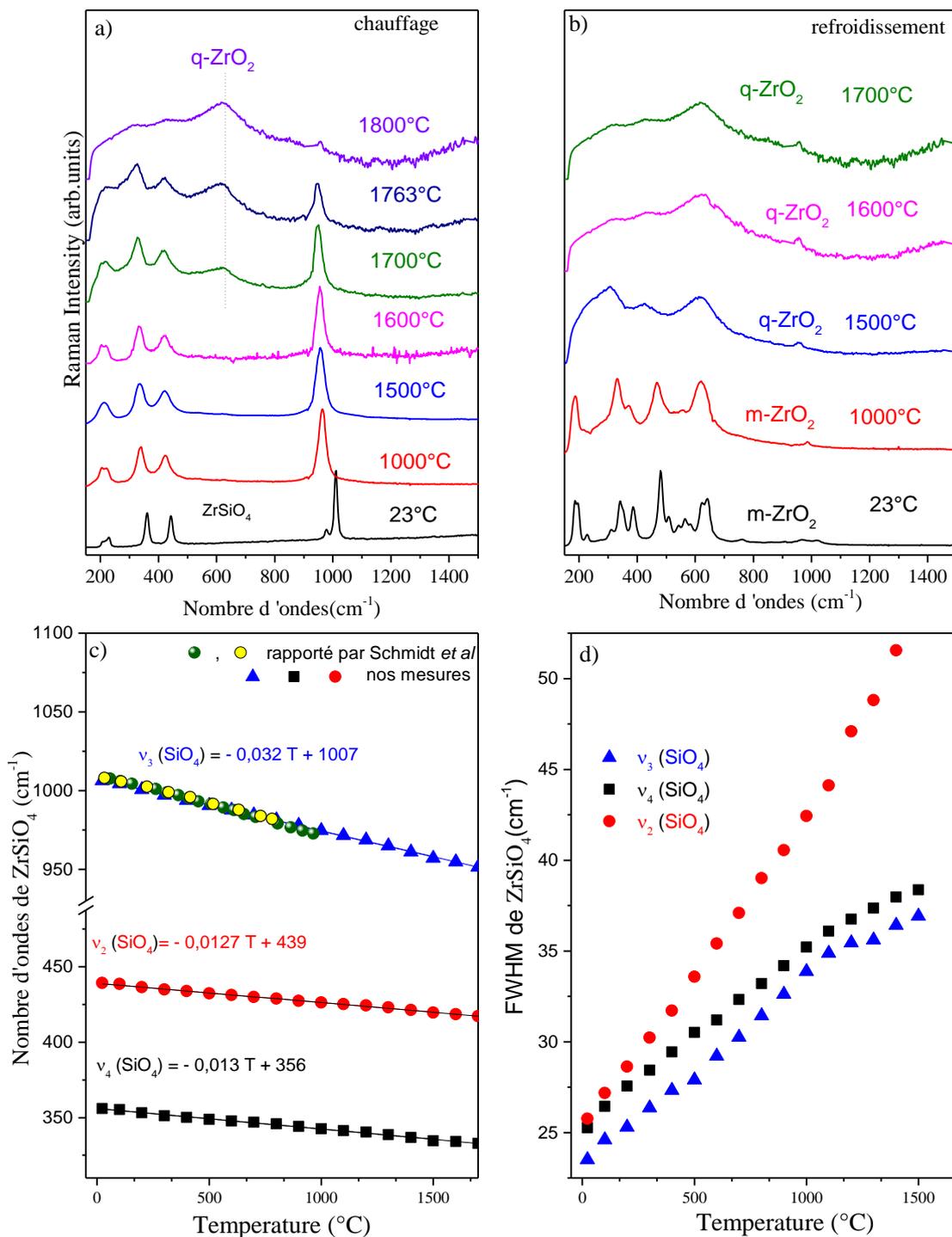


Figure 37 : Spectres Raman enregistrés avec laser impulsif 532 nm et détecteur ICCD ; a) entre 23 $^{\circ}\text{C}$ et 1800 $^{\circ}\text{C}$ sur le zircon brut, se transformant progressivement, b) lors du refroidissement entre 1700 $^{\circ}\text{C}$ et 23 $^{\circ}\text{C}$ de la zircone. c-d) dépendance en température de la position et de la largeur des modes de vibration du zircon. Les points bleus,

rouges et noirs désignent les modes $\nu_3(\text{SiO}_4)$, $\nu_2(\text{SiO}_4)$ et $\nu_4(\text{SiO}_4)$ obtenus dans notre étude et ceux en jaune et vert sont ceux rapportés par Schmidt *et al.*[179].

Pour l'application visée (incinérateurs à déchets), il est nécessaire d'abaisser la température de transformation du zircon en dessous de 1600°C, qui est la température maximale de fonctionnement du four.

5.2.3 Etude *in situ* de la transformation du zircon dans une matrice avec et sans additifs.

Un matériau réfractaire est constitué de deux tiers d'agrégats de granulométrie grossière et d'un tiers de matrice de granulométrie fine [172]. Les agrégats sont constitués d'un ou plusieurs oxydes qui définissent le niveau de réfractarité et les caractéristiques principales du réfractaire. La matrice, quant à elle, est constituée d'un liant et d'additifs. Les additifs sont des poudres ultra-fines qui renforcent les caractéristiques particulières de la matrice. Un liant assure la cohésion de l'ensemble. La présence d'un réseau de porosités connectées permet de fixer les propriétés du matériau.

A l'échelle du laboratoire, la matrice réfractaire est élaborée par agglomération de particules. Le procédé d'élaboration consiste à mélanger les poudres à sec, puis le mélange obtenu est pressé uniaxialement à 150 MPa et fritté à 1400°C pendant 3h, afin de former une matrice zircone-mullite. Les analyses Raman ont été réalisées entre 23°C et 1790°C sur cette matrice, qui est chauffée à l'aide d'un laser CO₂ avec une vitesse de 100°C/s. Le diamètre du spot laser couvre la surface de 1 mm² soit la totalité de l'échantillon analysé.

Les figures 5a-b représentent respectivement les spectres obtenus sur matrice sans additif et avec additif (1% mol Na₂O). Ces spectres ont été enregistrés dans les mêmes conditions. Les résultats obtenus sur les deux matrices présentent des différences notables.

Par exemple, à 1500°C la raie située à 630 cm⁻¹, associée à la zircone quadratique, est plus intense sur la matrice avec Na₂O. Cette raie est indiquée par un cercle rouge sur la figure 5.

De plus, dans le cas d'une matrice avec additif l'intensité Raman relative de la raie la plus intense du zircon, située à 1008 cm⁻¹ à la température ambiante décroît entre 1750°C et 1780°C. Notons qu'une telle diminution d'intensité n'est pas observée dans le cas d'une

matrice sans additif. Par conséquent, l'ajout de 1% mol Na_2O dans la matrice favorise la transformation du zircon.

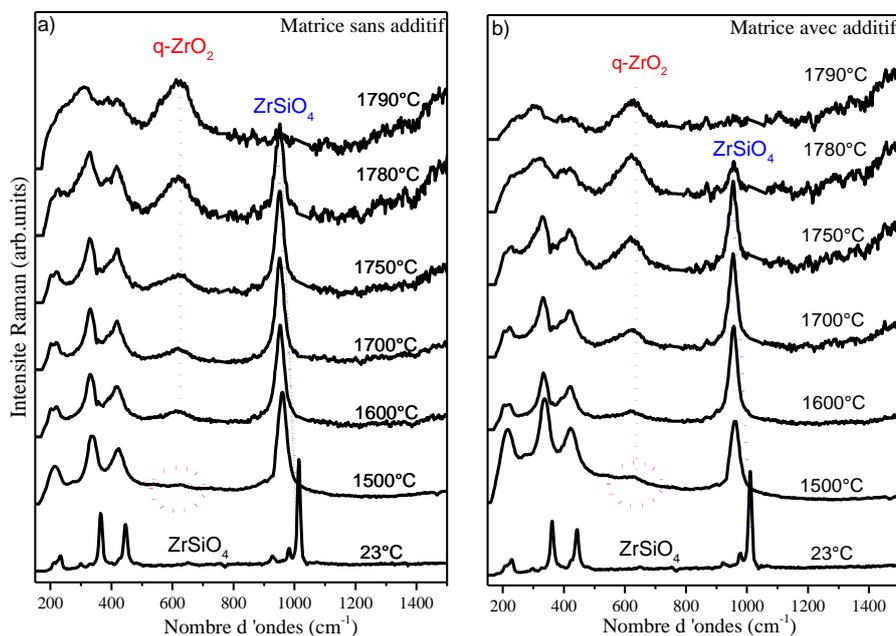


Figure 38 : Spectres Raman enregistrés entre 23°C et 1790°C. a) sur une matrice constituée de zircon, d'alumine et d'agrégats b) une matrice avec 1% mol Na_2O .

Bien que l'utilisation du chauffage par laser CO_2 soit adaptée pour suivre en temps réel la transformation du zircon, cette méthode de chauffage n'est pas comparable à celle utilisée dans le procédé industriel. En effet, on y fritte la matrice pendant trois heures dans un four. La cinétique est donc très différente de notre chauffage laser, qui n'est pas applicable de manière stable sur des durées de l'ordre de l'heure. En l'absence au laboratoire de dispositif de type four, opérationnel à ces températures, et couplable à notre spectromètre Raman résolu en temps, nous ne pouvons que pratiquer une caractérisation *ex situ* pour étudier les résultats du procédé industriel.

Les données qui suivent sont donc recueillies à température ambiante après traitement thermique, contrairement à la plupart des données de cette thèse.

La figure 6a représente les spectres Raman enregistrés sur la matrice sans additif, frittée pendant trois heures aux températures de 1450 °C et 1550 °C.

À 1450 °C, le spectre obtenu est identique à celui du zircon tandis qu'à 1550 °C, la formation de la zircone monoclinique est effective. Cependant cette transformation demeure incomplète. Ceci se traduit par la présence de la raie située à 1008 cm^{-1} associée au mode de vibration

d'élongation anti symétrique de la liaison Si-O du zircon. Cette raie est indiquée par le symbole (+) sur la figure 6a.

Les symboles (*), quant à eux, indiquent la position des raies de la zircone. Les inserts des figures 6a-b représentent respectivement la matrice frittée sans additif et avec 1% mol Na₂O.

La figure 6b représente les spectres enregistrés sur une matrice contenant 1% mol Na₂O. Ces spectres ont été obtenus après les mêmes traitements thermiques que ceux de la matrice pure. Le spectre obtenu à 1450 °C indique la présence d'un mélange zircon- zircone. À 1550 °C par contre, la transformation du zircon en zircone est complète.

Au regard des résultats obtenus, l'ajout de 1% mol de Na₂O dans la matrice permet de réduire la température de transformation du zircon de 50°C.

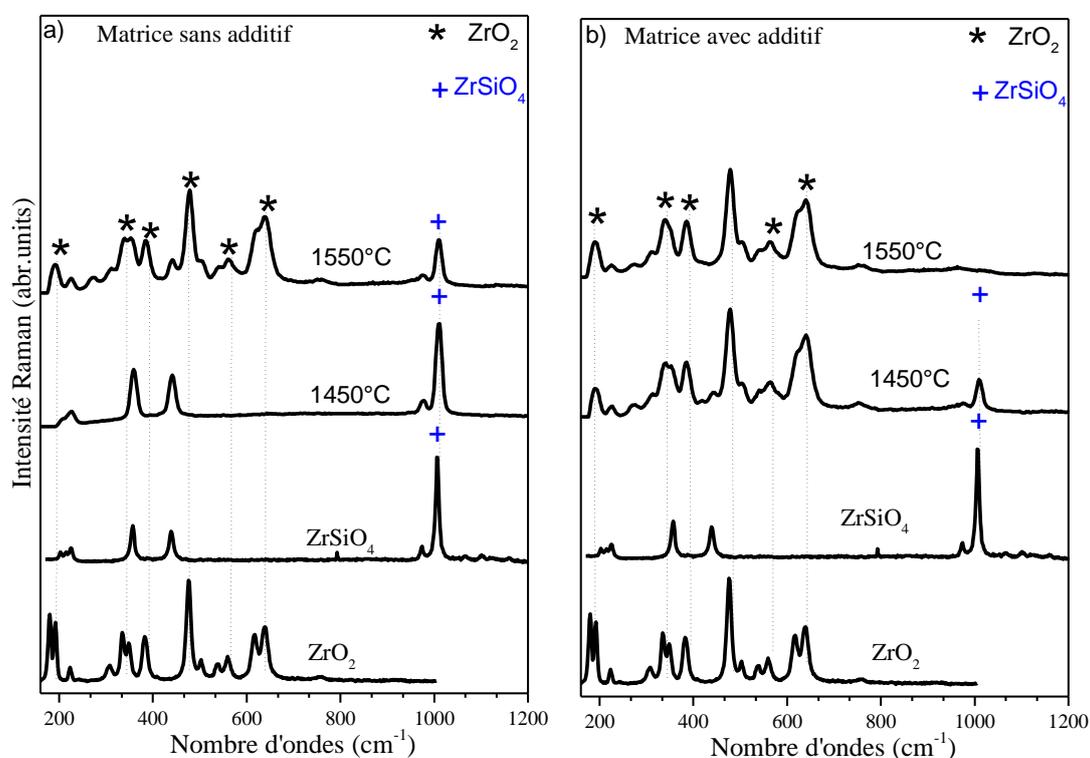


Figure 39 : Spectres Raman enregistrés à température ambiante après traitement thermique sur une matrice (a) sans additif ; (b) avec additif.

Il apparaît maintenant intéressant d'étudier la répartition spatiale des phases formées à la surface, hétérogène, de la matrice.

5.3 Etude *ex situ* de la répartition spatiale des phases formées à la surface de la matrice.

5.3.1 Microstructure de la matrice

La matrice est constituée de phases minérales distinctes de granulométries variées. La micrographie MEB réalisée à la surface de la matrice sans additifs montre que sa microstructure est hétérogène (figure 7). Les inserts représentent deux zones typiques.

La première zone illustre un agrégat d'une granulométrie inférieure à $60\ \mu\text{m}$ et la seconde zone correspond à des grains de zircon d'environ $2\ \mu\text{m}$.

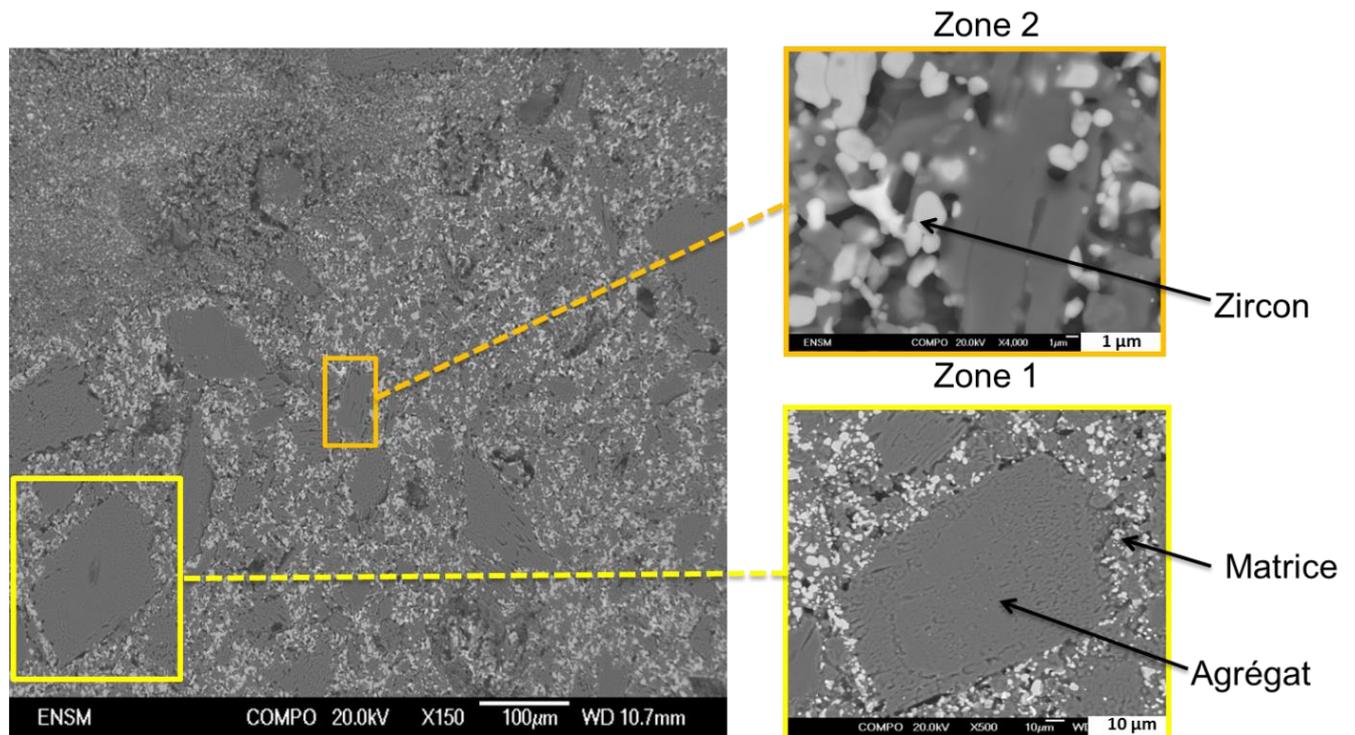


Figure 40 : Microstructure hétérogène d'un réfractaire sans additif. La zone 1 représente les agrégats et la zone 2 illustre les grains de zircon contenus dans la matrice.

La répartition spatiale des phases de zircon et de zircone contenues dans les deux zones de la matrice sans additif feront l'objet d'une étude approfondie par imagerie Raman.

5.3.2 Traitement des données obtenues avec le système d'imagerie Raman.

L'imagerie Raman est une méthode non destructive utilisée pour étudier la distribution spatiale des hétérogénéités (composition chimique, structure, contraintes) présentes à la surface d'un matériau [182, 183]. Cette méthode est notamment utilisée pour l'identification de phases minérales [184] et l'étude de mécanismes de transformations de phases [185, 186]. Cependant, son utilisation génère des quantités importantes de données. Par conséquent, il est indispensable d'utiliser des méthodes numériques adaptées, telles que les méthodes chimiométriques (ensemble d'outils mathématique utile pour l'analyse des données spectroscopiques). L'utilisation de ces méthodes multivariées permet d'extraire les informations pertinentes sur la distribution spatiale des phases. Par exemple, les récents travaux de Maslova *et al.*[187] montrent une étude des hétérogénéités à la surface d'une céramique d'oxyde d'uranium en utilisant un traitement basé sur l'analyse en composantes principales.

Dans cette étude, les spectres Raman sont systématiquement prétraités avant d'appliquer ces méthodes multivariées. Le prétraitement des spectres s'effectue en deux étapes.

La première consiste à éliminer les raies cosmiques dont l'apparition est purement aléatoire. Ces raies proviennent de l'interaction des particules de très haute énergie (liées à l'activité solaire) avec le détecteur CCD [182]. Elles sont caractérisées par une largeur de raie à mi-hauteur inférieure à 1.5 cm^{-1} . (En fait, un seul pixel du détecteur est affecté).

La seconde étape, quant à elle, consiste à filtrer le bruit contenu dans les spectres. Il s'agit également d'un algorithme basé sur une analyse multivariée. L'idée est de sélectionner uniquement les composantes principales, notées CP, associées à une information Raman. Les autres composantes sont supprimées, car elles sont attribuées à du bruit. Le choix du nombre de composantes principales dépend de chaque analyse et est fixé par l'utilisateur, il n'existe pas de valeur prédéfinie.

Après ce prétraitement, la répartition spatiale des phases est construite en utilisant une méthode DCLS (*Direct Classical Least Square component analysis*). Elle consiste à effectuer une décomposition linéaire de la matrice des données à partir des spectres Raman des phases pures présentes dans la matrice. Nous n'avons pas utilisé ici l'ACP, l'analyse en composantes principales, car les phases pures du système sont toutes identifiées, et leurs spectres sont

disponibles. Les informations recueillies donnent une estimation semi-quantitative de chacune des phases. Les données sont exprimées dans un nouveau système de coordonnées décrit par la relation suivante.

$$X_{\text{new}} = T * R + M \quad (44)$$

T est la matrice des « scores », R est la matrice contenant les différents spectres des phases pures (les « loadings »). M est la matrice d'erreur associée à la décomposition (résidu) .

L'ensemble des étapes utilisées lors du traitement des cartes de scores Raman est présentée à la figure 8. Cette figure présente deux cartes de scores Raman de la répartition du zircon construites par DCLS. La première carte est construite sans effectuer de prétraitement (figure 8a) et la seconde carte est obtenue avec les spectres traités (correction des raies cosmiques et filtrage bruit) (figure 8b).

La comparaison de ces deux cartes montre que la répartition du zircon obtenue après le traitement est plus 'nette'. La carte obtenue en l'absence de pré-traitement présente des taches localisées dues à la présence des raies cosmiques. Ces taches sont des artefacts qui peuvent générer des erreurs d'interprétation si elles ne sont pas corrigées. Cet exemple illustre l'importance d'effectuer le prétraitement des spectres Raman.

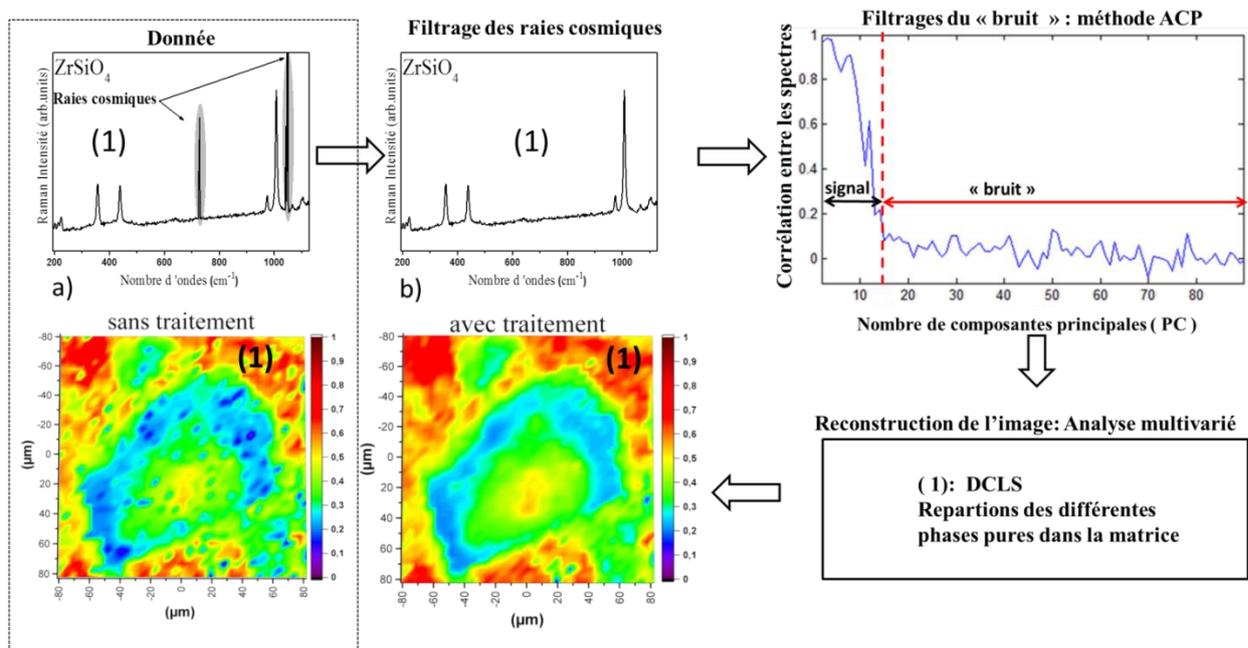


Figure 41 : Résumé des étapes de traitement effectuées sur des spectres Raman avant de construire les cartes de scores Raman. a) carte de scores Raman obtenue avec des

spectres non traités b) cartes de scores Raman obtenue avec des spectres traités. (Exemple présenté : distribution spatiale du zircon). L'axe des abscisses correspond à la surface cartographiée avec la spectroscopie Raman. L'axe des ordonnées quant à lui, indique sur une échelle de 0 à 1 la teneur du zircon à la surface de la matrice.

Ces étapes de traitement ont été utilisées sur l'ensemble des cartes de scores Raman réalisées dans cette étude.

5.3.3 Répartition du zircon et de la zircone dans la matrice sans additifs

Des micrographies MEB ont été enregistrées sur la zone 1 de la matrice sans additif après un frittage de 3 h dans un four aux températures de 1400°C et 1450°C. Ces recuits ont été faits successivement sur le même échantillon, de manière à visualiser les transformations induites par la température : recuit à 1400°C, retour à l'ambiante, acquisition de la cartographie, nouveau recuit à 1450°C, retour à l'ambiante et nouvelle cartographie, sur la même zone que la précédente. Les images obtenues sont représentées respectivement sur les figures 9a-b. Ces images montrent le caractère hétérogène de la surface du matériau.

Visuellement, après un traitement à 1400°C, la micrographie MEB montre un agrégat d'une granulométrie grossière, de couleur gris foncé. Il est légèrement fissuré à la surface et tout autour de cet agrégat, il y a des grains plus fins avec la présence d'une porosité.

Après un frittage à 1450 °C, ces fissures se 'cicatrisent' et la couleur de l'agrégat devient gris clair avec formation de rainures sur l'agrégat, ce qui indique qu'il y a eu des réactions dans la matrice

L'imagerie Raman en mode point par point a été effectuée sur cette même zone. Toutes les acquisitions sont effectuées avec un laser de longueur d'onde 514.5 nm, sur un spectromètre Renishaw Invia Reflex. L'objectif de microscope utilisé a un grandissement x 20 et une ouverture numérique de 0.4. La résolution latérale obtenue dans cette configuration est de 1.6 μm . La distance entre deux points consécutifs est de 2 μm suivant les axes des abscisses et des ordonnées. Au total, 1600 spectres sont enregistrés afin de couvrir la totalité de la zone (80 μm *80 μm). Chaque spectre est acquis en 120 s, il faut compter 53 h pour réaliser une cartographie sur la surface d'intérêt.

Les figures 9c, f, et i représentent respectivement les spectres des phases pures de zircon, de zircone et d'agrégat. Ces spectres sont les références utilisées dans la méthode DCLS, pour construire les cartes de scores Raman associées à chacune des phases.

Les figures 9d-e, g-h, j-k correspondent aux cartes de scores Raman associées à la répartition des trois phases après un frittage de 3 h aux températures de 1400 °C et 1450 °C. L'échelle de couleurs allant du violet au rouge indique respectivement les zones de faible et de forte concentration.

A 1400 °C, le zircon est essentiellement concentré autour de l'agrégat. La zircone, quant à elle, n'est pas encore formée (figure 9g). L'agrégat est localisé au centre de l'image (figure 9j).

Après un frittage à 1450 °C, la surface occupée par le zircon décroît. Il y a une réduction de la concentration en zircon aux positions (1) et (2) (figure 9e). Cependant, la phase de zircone n'est toujours pas présente dans la matrice (figure 9h). Toutefois, notons qu'il y a une diminution de la teneur en agrégat au sein de la matrice, visible sur les figures 9j-k. Ceci explique la formation des rainures observées sur la micrographie MEB de la figure 9b.

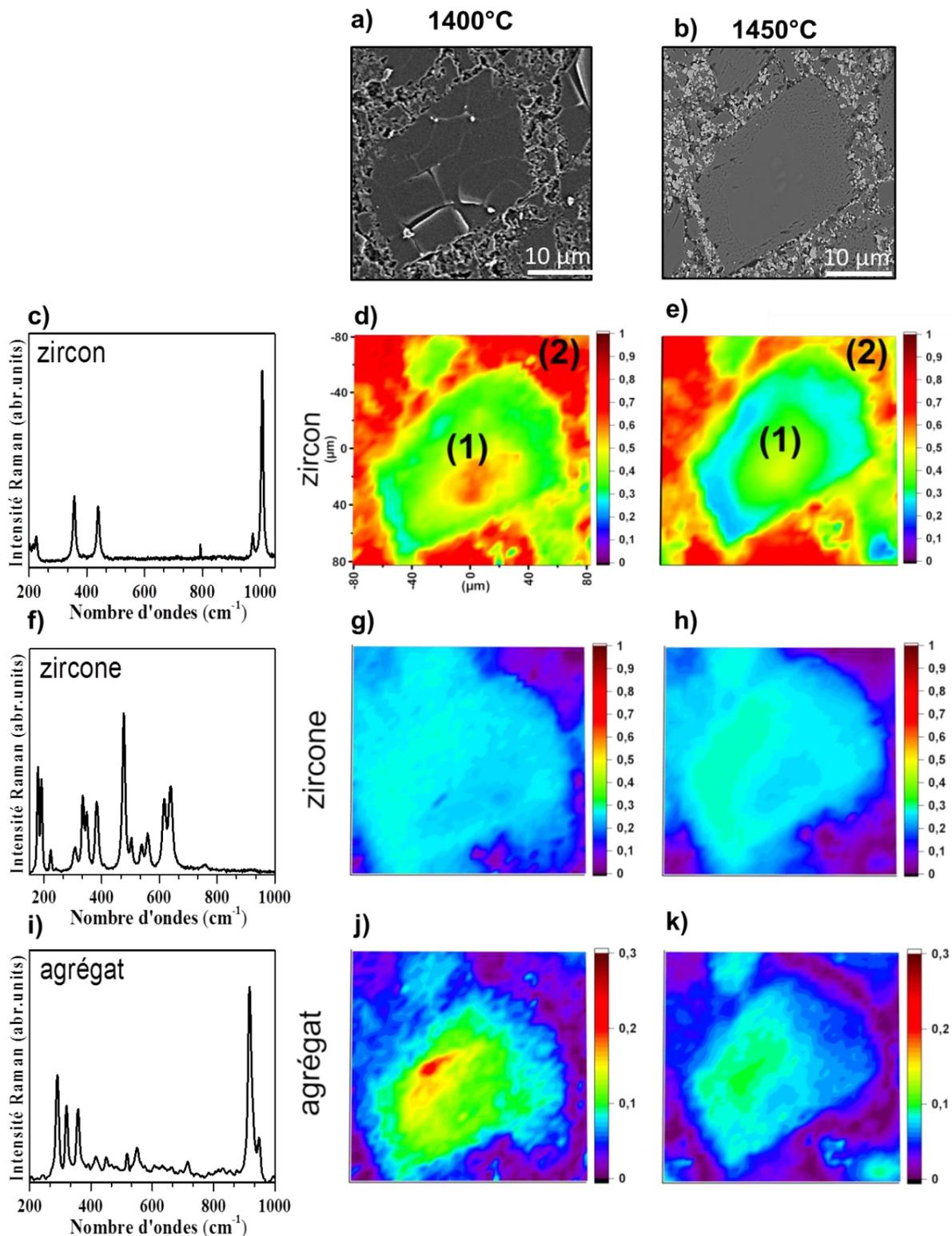


Figure 42 : (a,b) Micrographies MEB et imageries Raman enregistrées sur la même zone d'une matrice zircon-alumine-agrégat (sans additifs), obtenue après un frittage de 3 h à 1400°C et 1450°C. Les cartes de score Raman sont construites à partir des spectres de phases pures. Elles donnent la distribution spatiale des différentes phases : (d, e) zircon, (g, h) zircon et (j, k) agrégats. Les spectres de chacune des phases pures de

zircon, zircone et d'agrégats ont été enregistrés sur des poudres à la température ambiante avant le recuit.

Une étude similaire est effectuée sur la même zone de la matrice, frittée successivement pendant trois heures à 1475°C et 1575°C.

Les micrographies MEB correspondantes sont représentées sur les figures 10a-b. Visuellement, elles montrent que la matrice sans additif conserve sa microstructure hétérogène. Néanmoins, des grains blancs se forment tout autour de l'agrégat ce qui indique qu'une réaction s'est produite.

À 1475°C, le zircon a une répartition hétérogène, où les zones rouges sont associées à une forte concentration en zircon (figure 10d). La zircone, quant à elle, n'est toujours pas présente (figure 10g).

Après un frittage à 1575 °C, le zircon présent à la surface de la matrice a totalement disparu. (figure 10e). Inversement, la carte de scores Raman associée à la zircone montre qu'à 1575 °C cette phase est apparue et présente une concentration notable (figure 10h).

L'agrégat, quant à lui, a diminué fortement à 1475°C et a complètement disparu à 1575°C. La matrice zircone-mullite ($ZrO_2-3Al_2O_3,2SiO_2$) est donc obtenue.

Les cartes des scores Raman associés à la mullite n'ont pas été représentées, en raison de la trop faible intensité des raies Raman correspondantes.

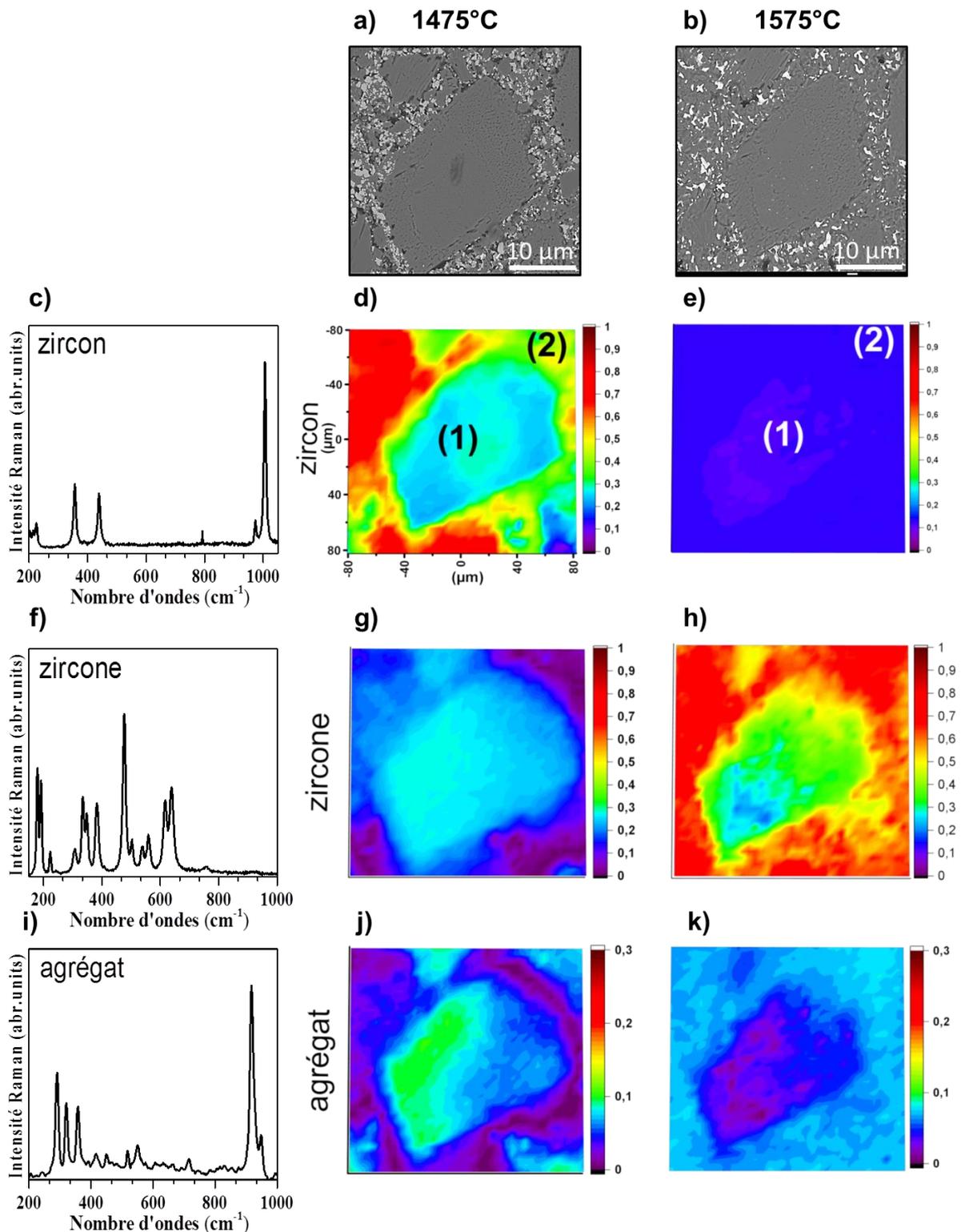


Figure 43 : (a,b) Micrographie MEB et imagerie Raman enregistrées sur la même zone d'une matrice zircon-alumine-agrégat (sans additif), obtenue après un frittage de 3 h à 1475°C et 1575°C. Les cartes de scores Raman sont construites à partir des spectres de phases pures. Elles donnent la distribution spatiale des différentes espèces: (d, e) zircon, (g, h) zirconite et (j, k) agrégats.

Les figures 11a-b représentent les spectres Raman enregistrés sur la matrice sans additif aux positions (1) et (2) des cartes précédentes, choisies pour leur représentativité. Ces spectres sont enregistrés après traitement thermique de 3 h à 1400 °C, 1450 °C, 1475 °C et 1575 °C.

La zircone est formée après traitement à 1575°C dans chacune des deux positions. Toutefois, les spectres enregistrés aux positions (1) et (2) présentent des différences notables.

A 1400 et 1450°C, le spectre enregistré à la position (1) est un mélange de zircon et d'agrégat (figure 11a). La contribution de l'agrégat est identifiée par la raie située à 920 cm^{-1} et celle du zircon par les quatre raies situées respectivement à 359 cm^{-1} , 439 cm^{-1} , 975 cm^{-1} et 1008 cm^{-1} . L'intensité de ces raies décroît avec la température de frittage. Les spectres enregistrés à la position 2 sont constitués uniquement de zircon (figures 11b).

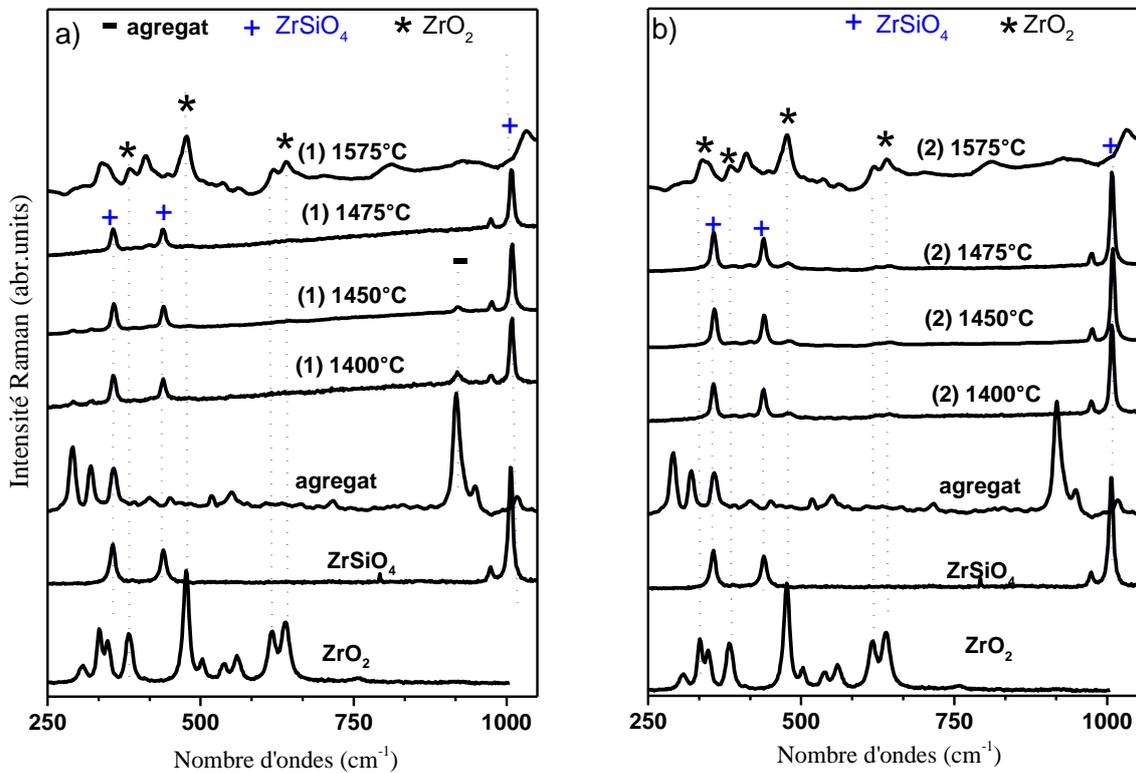


Figure 44 : Spectres Raman enregistrés sur une matrice sans additif indiquées sur les cartes de scores Raman obtenu après un frittage de 3 h à 1400 °C, 1450 °C, 1475 °C et 1575 °C. a) A la position (1) sur un agrégat, b) à la position (2) à l'interface de l'agrégat.

Une étude similaire a été effectuée sur la même matrice sans additif, cette fois-ci sur une plus petite surface ($35\ \mu\text{m} \times 35\ \mu\text{m}$) constituée essentiellement de grains de zircon dans le but de vérifier la reproductibilité de la température de décomposition du zircon. Pour ce faire, un objectif de microscope x 50, d'une ouverture numérique de 0.75, a été utilisé. La résolution latérale obtenue est de $0.4\ \mu\text{m}$. Une telle résolution est nécessaire pour distinguer les grains de zircon qui ont une taille de $2\ \mu\text{m}$. La distance entre deux acquisitions suivant l'axe des abscisses et des ordonnées est fixée comme précédemment à $2\ \mu\text{m}$.

Les figures 12a-b représentent respectivement les micrographies MEB réalisées sur cette zone après un frittage de 3 h à 1450°C et 1475°C . Ces images montrent que le premier grain de zircone se forme à 1475°C . Ce grain de couleur blanche est représenté dans la zone en pointillés (figure 12b). Néanmoins, à cette température la transformation reste incomplète, car les autres grains de zircon ne sont pas transformés.

La distribution spatiale de chacune des phases a été déterminée par imagerie Raman à partir des spectres de zircon (figure 12c), de zircone (figure 12f) et de l'agrégat (figure 12i) en utilisant la méthode DCLS.

À 1450°C , la répartition de la matrice sans additif est composée majoritairement de zircon, cf. la couleur rouge au centre de la carte de scores Raman (figure 12d). Les phases de zircone et d'agrégats, quant à elles, ont une répartition spatiale plus localisée malgré leurs faibles concentrations (figure 11g,j).

À 1475°C , la surface occupée par le zircon a considérablement diminué (figure 11e), tandis que celle occupée par la zircone a notablement augmenté (figure 11h). Un comportement similaire est également observé sur la phase associée à l'agrégat qui réagit avec la matrice (figure 11j-k).

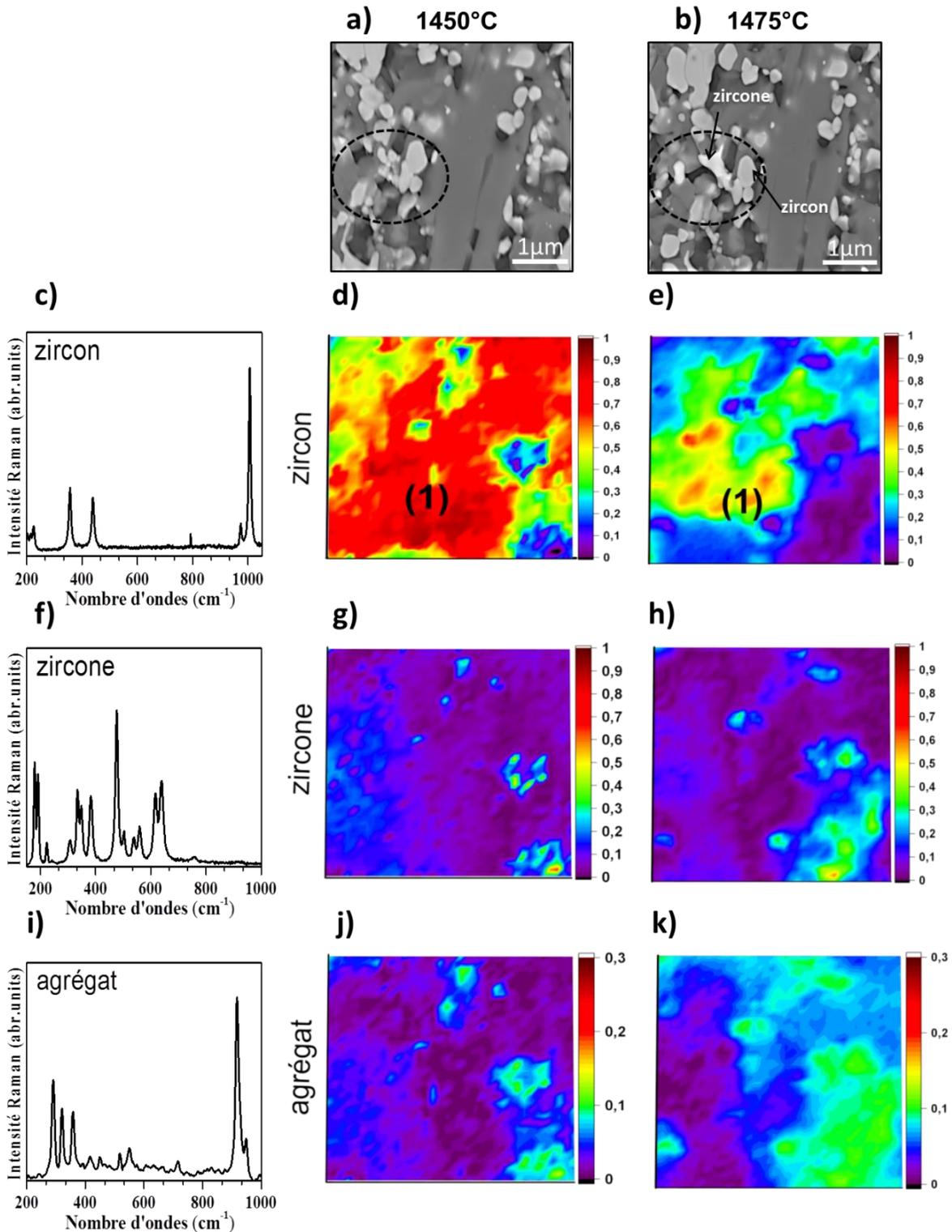


Figure 45 : a-b) Micrographie MEB et images Raman enregistrées sur la même zone d'une matrice zircon-alumine-agrégat (sans additif), obtenues après un frittage de 3h à 1450°C et 1475°C. Les cartes de scores Raman sont construites à partir des spectres de phases pures. Elles donnent la distribution spatiale des différentes espèces : (d, e) zircon, (g, h) zircone et (j, k) agrégats.

Le même échantillon a ensuite été fritté pendant trois heures à 1525 °C et 1575 °C. Les figures 13a-b représentent les micrographies MEB obtenues après ces traitements thermiques. Ces images montrent que la totalité des grains de zircon, de couleur grise, présents sur la matrice frittée à 1525 °C se transforment en une matrice zircone-mullite après frittage à 1575°C. Au cours de cette transformation, les grains blancs de zircone grossissent, comme l'illustre l'insert en pointillé. Outre cette croissance, il y a également la formation de microfissures dans la matrice zircone-mullite.

Les figures 13 (d, e), (g, h) et (j, k) représentent respectivement les cartes des scores Raman associées à la distribution spatiale des phases de zircon, zircone et de celles associées aux agrégats. Elles sont enregistrées sur la même zone de la micrographie MEB.

Les résultats obtenus montrent que le zircon contenu dans la matrice sans additif se décompose totalement en zircone et silice après une cuisson à de 1575°C. Ceci se traduit par le fait que la carte de scores Raman, associée à la répartition du zircon, est homogène et sa concentration est inférieure à 5% (figure 13e). La carte de scores, associée à la zircone, a une distribution homogène, indiqué sur la zone de couleur rouge avec une teneur supérieure à 90% (figure 13h).

Les cartes de scores Raman associées à la répartition d'agrégat indiquent que l'agrégat réagit avec la matrice et forme la mullite. En effet, ceci explique la diminution de la concentration de l'agrégat observée après un frittage à la température de 1575°C (figure 13k).

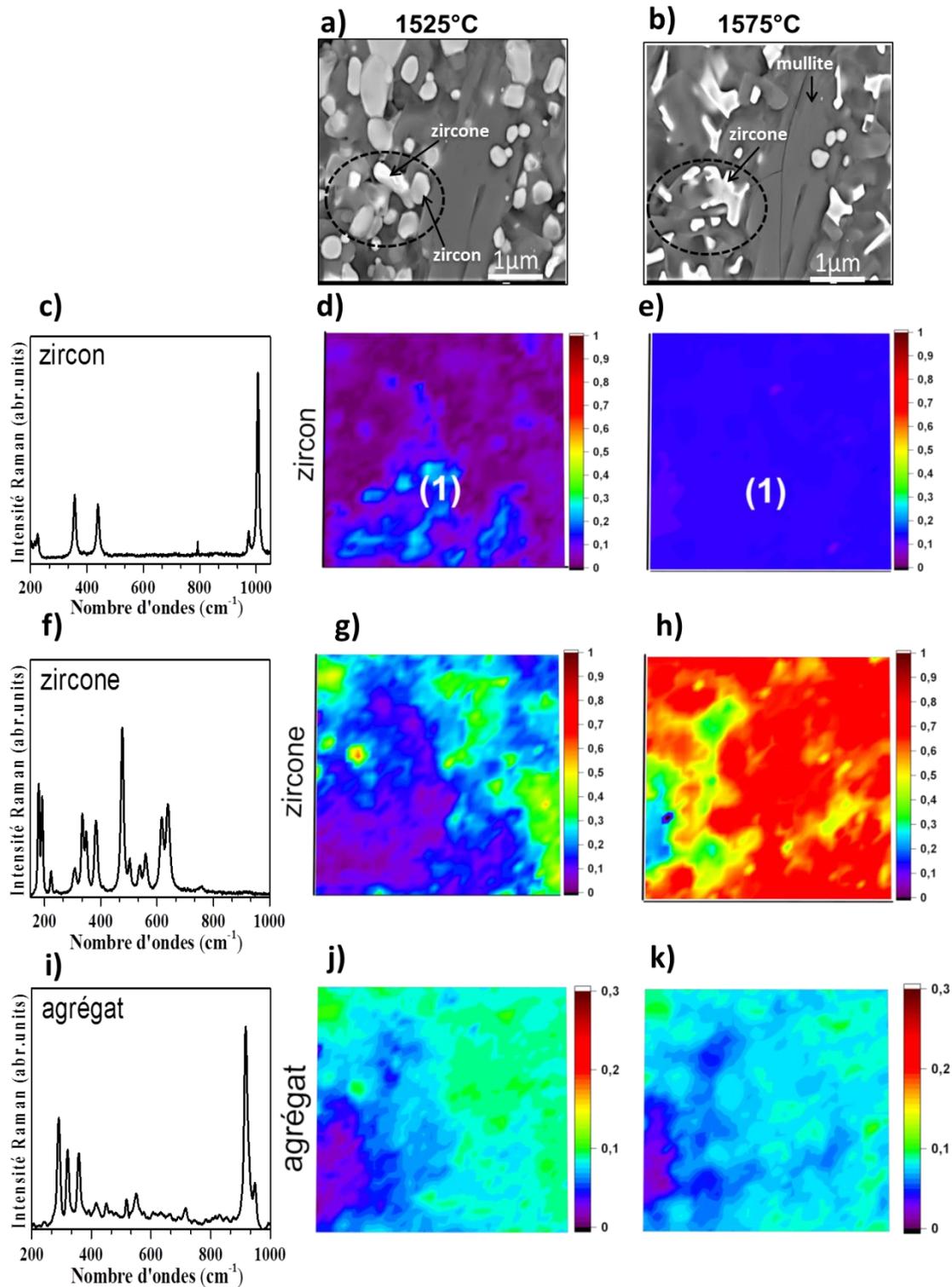


Figure 46 : a-b) Micrographie MEB et images Raman enregistrées sur la même zone d'une matrice zircon-alumine-agrégat (sans additif), obtenues après un frittage de 3h à 1525°C et 1575°C. Les cartes de scores Raman sont construites à partir des spectres de phases pures. Elles donnent la distribution spatiale des différentes espèces: (d, e) zircon, (g, h) zircon et (j, k) agrégats.

La figure 14 représente des spectres enregistrés à la position (1) indiquée sur la carte de scores Raman. Cette position a été choisie afin de visualiser les modifications qui s'opèrent localement dans la matrice sans additif. Ces spectres sont enregistrés après un frittage à 1450°C, 1475°C, 1525°C et 1575°C.

Lorsque la température de frittage augmente de 1450°C à 1475°C et 1525°C, l'intensité des raies Raman associées au zircon diminue, ceci est visible sur le mode situé à 1008 cm⁻¹.

À partir de 1475°C, la formation de deux raies situées à 477 et 630 cm⁻¹ est effective. Ces raies sont associées au début de la formation de la zircone. Les positions de ces raies correspondent à celles de la zircone monoclinique de référence, comme l'illustrent les symboles (*). La transformation en zircone monoclinique est complète après un frittage à 1575 °C.

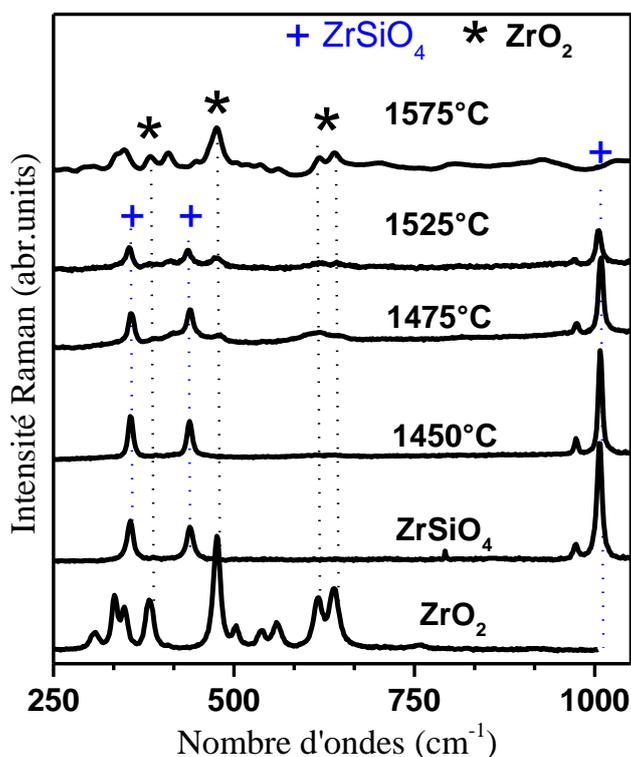


Figure 47 : Spectres Raman enregistrés sur une matrice zircon-alumine-agrégat (sans additif) à la position (1), celle-ci est indiquée sur les cartes de scores Raman obtenu après un frittage de 3 h aux températures 1400 °C, 1450 °C, et 1475 °C et 1575 °C.

Ces spectres montrent que le zircon contenu dans la matrice sans additif se transforme en zircone après un frittage pendant 3 h. Par contre on ne voit pas de signature des ions silicates, qui se sont incorporés dans la matrice mullite.

5.3.4 Répartition spatiale du zircon et de la zircone dans la matrice avec additif

La matrice utilisée dans cette partie est constituée de zircon-alumine-agrégat et de 2% mol TiO₂. L'oxyde de titane est un additif dont le rôle est de faciliter la transformation du zircon. Les analyses de micrographie MEB et d'imagerie Raman ont été effectuées sur la même zone. Les matrices ont été frittées pendant 3 h à 1400°C et 1500°C.

Les figures 15a-b représentent les micrographies MEB enregistrées à la surface de la matrice. Elles sont constituées de deux zones :

La première est caractérisée par des grains de zircon gris clair d'une granulométrie de 2 µm. La seconde zone est constituée d'un agrégat gris foncé. Notre attention est portée sur la zone constituée de grains de zircon.

Après un traitement thermique à 1500°C, l'image MEB obtenue indique la formation des grains de zircone. Ils sont illustrés sur l'insert en pointillés sur la figure 15b. Outre ces modifications, la totalité de l'échantillon prend un aspect gris clair

Les figures 15 (d, e), (g, h) et (j, k) représentent respectivement les cartes des scores Raman associées à la distribution spatiale des phases de zircon, zircone et agrégats. Elles ont été construites sur la même zone que celle des micrographies MEB. Ces cartes indiquent qu'après un frittage à 1400°C, le zircon est la phase majoritaire de la matrice, il est essentiellement concentré autour de l'agrégat (zone rouge sur figure 15d). La phase de zircone, quant à elle, n'est pas encore formée, ceci se traduit par la zone homogène violette de la figure 15g. Cette couleur indique que la concentration est inférieure à 5% sur la totalité de l'échantillon. La distribution de l'agrégat est indiquée sur la zone en vert clair sur la figure 15j.

Après un frittage à 1500°C, tout le zircon présent dans la matrice est transformé. Toutefois, la zircone est concentrée au centre de l'image dans la zone rouge (figures 15h). Cette répartition est due au fait que cette zone était initialement constituée de grains de zircon. Cependant, l'absence de zircone dans les zones violettes situées aux deux extrémités de la figure 15 h s'explique par le fait qu'initialement ces zones ne contenaient pas de grains de zircon. La micrographie MEB représentée à la figure 15a l'illustre. La distribution spatiale de l'agrégat

se transforme entre 1400°C et 1500°C. Il réagit avec la matrice pour former la mullite, ceci explique la diminution de son intensité (figures 15j-k).

Déterminer la répartition spatiale de l'additif (2% mol TiO₂) n'est pas possible, en raison de sa faible concentration. Cependant, sa présence est perceptible indirectement sur la température de transformation du zircon.

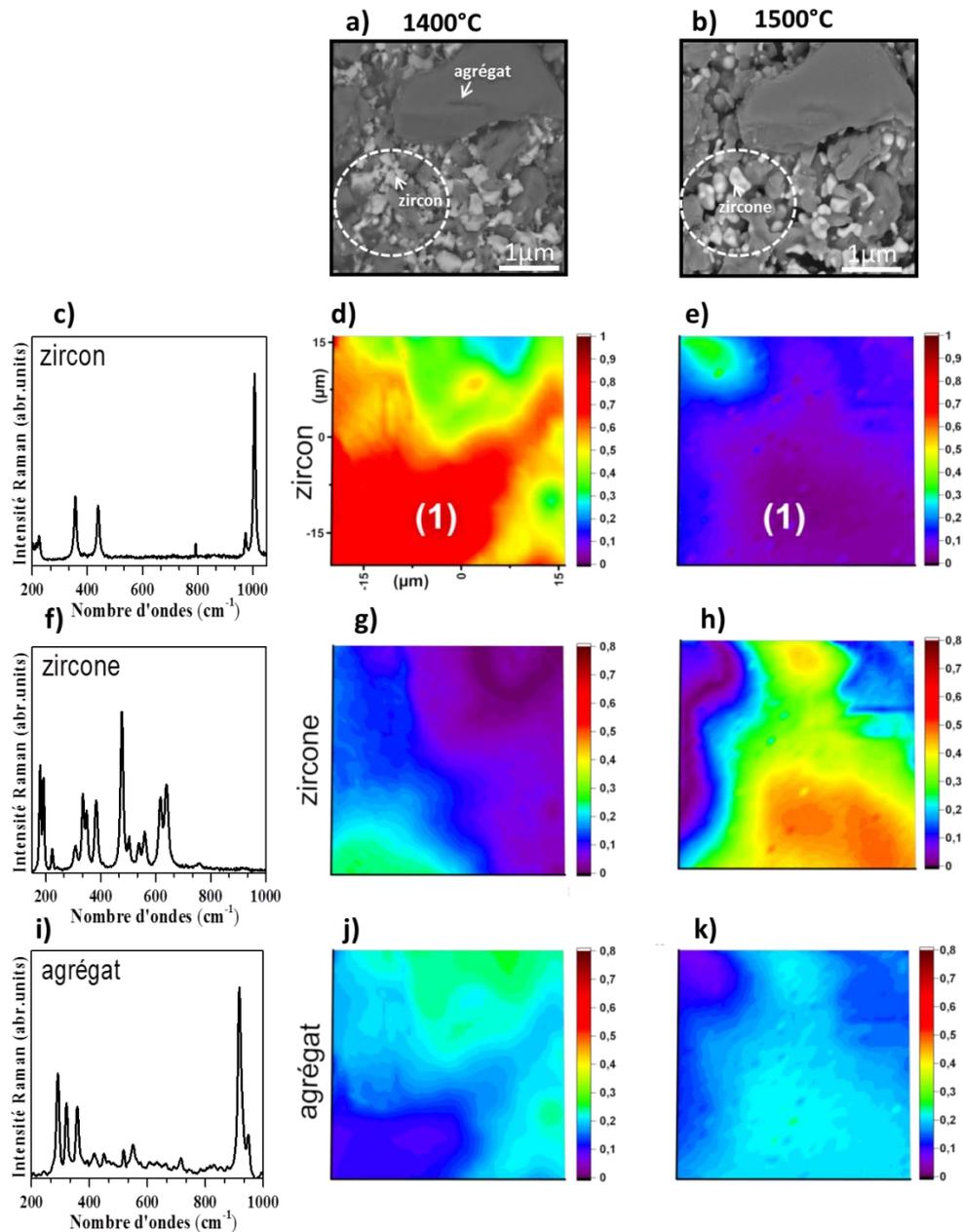


Figure 48 : a-b) Micrographie MEB et images Raman enregistrées sur la même zone d'une matrice zircon-alumine-agrégat et 2% mol TiO₂ (avec additif), obtenues après un frittage de 3h à 1400°C et 1500°C. Les cartes de scores Raman sont construites à partir des spectres des phases pures. Elles donnent la distribution spatiale des différentes espèces: (d, e) zircon, (g, h) zircone et (j, k) agrégats.

La figure 16 représente des spectres extraits de la cartographie à la position (1) indiquée sur la carte de scores Raman. Elle est située sur une zone initialement riche en zircon. Ces spectres ont été enregistrés après avoir fritté le matériau à 1400°C et 1500°C.

Les résultats obtenus montrent qu'à 1400°C, le composé majoritaire est le zircon. Néanmoins, des raies de faible intensité, représentées par les symboles (*), témoignent du début de la formation de la zircone. À 1500 °C, la transformation du zircon est complète.

La comparaison de ces spectres avec ceux obtenus sur une matrice sans additif (figure 14), montre que l'introduction de 2% mol TiO₂ abaisse la température de transformation du zircon de 75± 5°C.

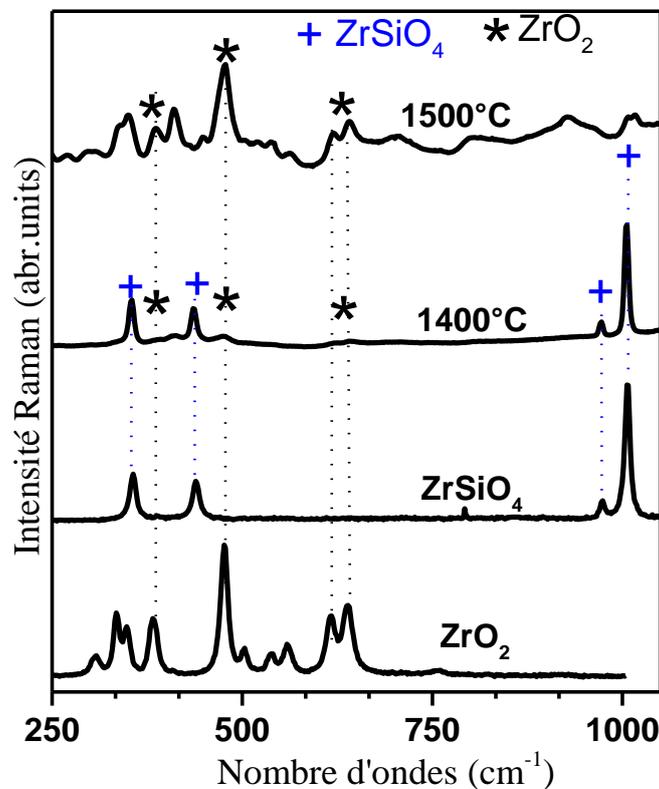


Figure 49 : Spectres Raman enregistrés sur une matrice zircon - alumine - agrégat et de 2% mol de TiO₂ (avec additif) sur la position (1) indiquée sur les cartes de scores Raman obtenu après un frittage de 3 h à 1400 °C et 1500 °C.

Le tableau 1 résume la nature des phases obtenues après avoir fritté une matrice pendant trois heures. La matrice est constituée de zircon-alumine-agrégats et les additifs utilisés sont respectivement 1 mol% Na₂O et 2 mol% TiO₂.

Matériaux	Température de frittage et phases minérales formées.
Matrice sans additif (zircon+alumine+agrégats)	à 1450 °C , le zircon n'est pas transformé
Matrice avec additif (zircon+alumine+agregats+ 1 % mol de Na₂O)	La transformation du zircon débute à 1450 °C , cependant elle est incomplète.
Matrice avec additif (zircon+alumine+agregats+ 2% TiO₂)	La transformation du zircon débute à partir de 1400°C et elle est incomplète.

Le tableau 1 : Résumé de la nature des phases obtenues après avoir fritté une matrice avec et sans additif pendant trois heures.

Conclusion

Dans ce chapitre, l'objectif était d'étudier la transformation du zircon dans une matrice constituée de zircon, d'alumine et d'agrégats. Cette matrice innovante, aux propriétés exceptionnelles, est utilisée à l'échelle industrielle dans la fabrication de briques zircone-mullite. L'enjeu est d'abaisser la température de transformation du zircon, afin qu'elle soit inférieure à 1600°C.

L'originalité de cette étude consiste à utiliser tout le potentiel de la spectroscopie Raman. Deux aspects ont été entrepris. Tout d'abord, à travers des analyses ponctuelles en température avec le système de résolution temporelle, il s'agit de suivre la transformation du zircon dans une matrice avec et sans additif. Ensuite, l'imagerie Raman est utilisée pour déterminer la distribution spatiale des phases formées à la surface des matrices frittées.

Les résultats obtenus montrent que lorsqu'une matrice sans additif est frittée pendant trois heures à la température de 1575 °C, il y a formation des phases de zircone et de mullite, avec distribution homogène de la zircone. L'ajout d'un additif (2% mol TiO₂) abaisse la température de transformation du zircon de 75± 5°C. Autrement dit, la zircone est complètement transformée à 1500°C. Dans le cas d'une matrice qui contient 1% mol Na₂O, la zircone est obtenue à 1550°C. Ces résultats sont d'une importance majeure dans le procédé d'élaboration des briques réfractaires. Notons que sans baisser la température de frittage du zircon contenu dans la matrice à 1550°C, une production industrielle serait impossible (c'est la limite supérieure de la plupart des fours industrielles pour la cuisson des briques réfractaires).

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a été consacré au développement et à l'optimisation d'un système de spectroscopie Raman résolue en temps, en vue de sonder ses potentialités et ses limites. Ce dispositif, basé sur la synchronisation d'un laser et d'une détection pulsés, a été principalement dédié à l'étude de transformations de phases et de cinétiques de réactions dans des matériaux à base d'oxydes et de nitrures jusqu'au-delà de 2000°C. D'autres possibilités ont pu être examinées dans le but de séparer par exemple la luminescence et le Raman ainsi que leurs évolutions temporelles.

Pour atteindre nos objectifs, deux approches de détection ont été adoptées : La première utilise un détecteur intensifié ICCD équipé d'un générateur de délais. La seconde approche, 'tout optique', consiste à utiliser un détecteur CCD, refroidi à l'azote liquide, avec un commutateur électro-optique 'voie Pockels'. Elle est spécialement réservée aux mesures Raman à très haute température en raison de la sensibilité du détecteur CCD utilisé. A notre connaissance, le développement d'un tel système basé sur un couplage d'un spectromètre Raman et d'une cellule de Pockels est très rare au niveau mondial.

Ces deux voies ICCD et Pockels ont fait l'objet d'une optimisation profonde à travers un alignement optique précis, qui permet de réduire considérablement les pertes le long des trajets optiques (Laser-échantillon et échantillon-détecteur). Les paramètres qui assurent la synchronisation de l'ouverture de la porte des détecteurs sur les impulsions du laser ont été systématiquement déterminés pour valider les performances de chacune de ces voies.

À température ambiante, l'attention a été focalisée sur la séparation Raman-luminescence à travers l'étude de la zirconite monoclinique et de thorine irradiée par un faisceau d'ions (lourds et légers). Les résultats obtenus montrent que l'utilisation de la voie ICCD sur une large gamme temporelle, allant de la nanoseconde à la milliseconde, permet de séparer les deux contributions ayant une origine et une durée de vie différentes. Pour ThO₂ irradié, les résultats montrent que la luminescence possède au moins deux processus successifs, dont les temps caractéristiques sont respectivement τ_1 , ($\tau_1=3.5\pm 0.5$) $\times 10^6$ ps et τ_2 , ($\tau_2=8.4\pm 0.5$) $\times 10^7$ ps. Toutefois, cette différence dans ces temps caractéristiques reste encore mal comprise et des études approfondies permettraient d'améliorer la compréhension de ces mécanismes

complexes de luminescence. Aussi, ce dispositif a permis de mettre en évidence la présence de trois raies Raman de défauts, bien connues dans UO_2 ou PuO_2 , notées Th_1 , Th_2 et Th_3 qui ne sont pas accessibles dans ThO_2 avec un Raman standard en raison de la forte intensité de luminescence induite par l'irradiation. Dans le même contexte, une étude originale a été réalisée sur la comparaison de la dépendance temporelle des diffusions Raman résonnante et non résonnante.

Les résultats obtenus sur les différents types de matériaux choisis montrent clairement que la diffusion Raman résonnante se déclenche systématiquement avant la diffusion non résonnante qui présente un retard de l'ordre de 3 à 4 ns. Ce phénomène s'explique par le fait qu'en condition de résonance, la probabilité de transition de la diffusion Raman entre un état initial et un état final est proche de 1, alors que celle d'une transition non résonnante est nettement inférieure.

A haute température, l'optimisation du dispositif a permis d'améliorer le filtrage de l'émission thermique. Plusieurs matériaux ont été donc étudiés en utilisant la voie ICCD. L'étude du polymorphisme de l'oxyde de gadolinium dans la gamme de températures 30-2400°C montre que la transformation irréversible de la phase cubique-monoclinique s'opère à 1400°C. Des cinétiques Raman, réalisées à trois isothermes différentes, montrent que cette transformation est thermiquement activée. De plus, ces travaux ont permis d'enregistrer le tout premier spectre Raman de la phase hexagonale de $\text{H-Gd}_2\text{O}_3$ à la température de 2200 °C.

D'autres études similaires ont été menées sur ZrO_2 , Y_2O_3 et CeO_2 pour identifier les différentes phases potentiellement présentes ou simplement tester les limites du dispositif Raman résolu en temps.

La comparaison des performances des voies ICCD et Pockels a été effectuée à travers l'étude en température de la dépendance du mode de vibration Raman de symétrie E_{2g} du nitrure de bore hexagonal. Les résultats obtenus montrent que la voie Pockels a un meilleur rapport signal sur bruit comparé à celui obtenu avec la voie ICCD. En effet, l'utilisation de la voie Pockels réduit le temps d'acquisitions d'un facteur 10 par rapport à la voie ICCD. Cette voie a permis d'enregistrer le spectre Raman de h-BN à 2700 °C, ce qui représente à notre connaissance le record mondial dans l'analyse Raman en température.

Finally, our time-resolved Raman system was used in the context of an industrial application that consists of understanding and mastering the transformation of zircon in the field of the environment and the valorization of waste. Our results have allowed us to show that the addition of a few % molar of Na_2O or TiO_2 in a matrix composed of zircon-alumina and aggregates reduces the transformation temperature of zircon and this up to $75 \pm 5^\circ\text{C}$. This result is of major interest because it allows to lower the firing temperature of zircon to 1550°C . In addition, the application allows to reduce the energy cost of production of zircon-mullite bricks.

This work has therefore allowed to lift the main 'barriers' that limit the use of Raman spectroscopy for the characterization of refractory materials. Nevertheless, several points of improvement can be envisaged to increase the performance of the device and expand its field of applications. In fact, the low resistance of certain materials to oxidation remains a major constraint for their characterization at high temperature. This is the case, for example, of composites based on carbon/carbon or carbon/SiC. Such an application requires the design of a cell under vacuum or under an inert atmosphere adapted to Raman measurements at high temperature. The first results obtained by the Pockels method seem very promising, but the adjustment of the optical path remains very delicate, which currently restricts its use to an optician's laboratory. A deeper development of this method would allow to improve the performance and ergonomics of the device for the study of materials at high temperature. This development could open up to other fields of activity, notably in the characterization on site using portable Raman. Also, the improvement of the Pockels switcher electronics, to reach narrow optical apertures (of the order of 5 ns) would allow to get rid of the artifacts encountered in the ICCD method during the study of the temporal dependence of the Raman resonance vs non-resonance. To further improve this temporal resolution, it would be necessary to consider changing laser technology and detection, with picosecond lasers, and a detection based on a Kerr switcher. Another research axis to explore would be the possibility of using several laser wavelengths, with temporal resolution. We are currently limited to the only $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ doubled in frequency (532 nm). The different harmonics of the $\text{YAG}:\text{Nd}^{3+}$ are envisageable (355 and 266 nm), allowing to cumulate temporal resolution and UV excitation; another attractive solution would be the use of an OPO source, allowing to tune on any wavelength between

l'infrarouge et l'UV. Cette solution serait idéale pour l'étude fine des phénomènes de résonance Raman.

ANNEXE A : MEB ET DRX

A.1 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Le MEB est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation de la surface des matériaux. C'est une méthode qui peut être complémentaire de l'imagerie Raman et qui permet d'étudier la morphologie de différents grains et d'identifier de nouvelles phases présentes dans l'échantillon. Le principe de la mesure consiste à soumettre un faisceau d'électrons primaires qui va balayer la surface d'un échantillon préalablement poli et métallisé afin d'éviter des phénomènes d'accumulations de charges. Au-cours de l'interaction électron-matière, des détecteurs analysent de manière synchrone, dans des proportions variables, des émissions d'électrons secondaires, des électrons rétrodiffusés, des rayons X et des électrons Auger qui serviront à construire les images. La collection des électrons secondaires provient des couches externes des atomes et de faible énergie. Ces électrons rassemblés donneront des informations sur la morphologie des échantillons.

A.2 Diffraction des rayons X sur poudre (DRX)

La diffraction des rayons X sur poudre est une méthode de caractérisation utilisée pour identifier les phases structurales présentes dans les matériaux. La mesure consiste à bombarder le matériau par des rayons X suivant un angle θ et de mesurer l'intensité des rayons X diffusés suivant un angle 2θ ($^\circ$) à l'aide d'un détecteur. Dans le cadre de ce travail, nous avons effectué des mesures en température sur des poudres afin d'étudier des transformations de phases dans des matériaux réfractaires. Nous avons utilisé le diffractomètre Bruker D8 Advance qui fonctionne dans la configuration Bragg- Brentano et équipé de détecteur LynEye XE. Ce dernier permet de filtrer efficacement la fluorescence et le rayonnement K_β . Le diffractomètre fonctionne en mode « θ - θ ». Dans cette configuration, l'échantillon reste fixe alors que le tube et les détecteurs de rayons X se déplacent symétriquement lors de l'acquisition. Nos mesures en température ont été réalisées à l'aide d'un four Anton Paar (modèle HT K 16). L'échantillon, sous forme de poudre, est placé sur un ruban en platine qui permet de chauffer l'échantillon dans une plage de température de l'ambiante jusqu'à 1600°C .

ANNEXE B : Communications Scientifiques

B.1 Publication

- 1- **Nanosecond time-resolved Raman spectroscopy for solving some Raman problems such as luminescence or thermal emission**
E.S. Fotso Gueutue, A. Canizarès, P. Simon, N. Raimboux, L. Hennet, M-R. Ammar, *Journal of Raman Spectroscopy* (2018), **10.1002/jrs.5345**.

B.2 Présentations Orales

- 1- **E.S.Fotso Gueutue, A.Canizarès, N.Raimboux, P.Melin, L Hennet, M.R.Ammar, P.Simon** *Time-resolved Raman spectroscopy for in situ characterization of refractory materials above 2000°C ICORS 2016 (XXV International Conference on Raman Spectroscopy)* Fortaleza (Brazil) 14/08/2016 19/08/2016 [*Talk,International*]
- 2- **E.S.Fotso Gueutue, L.Hennet, A.Canizarès, E.Veron, N.Raimboux, P.Simon, MR Ammar** Spectroscopie Raman résolue en temps pour les hautes températures T>2000°C Workshop de la subdivision de Spectroscopie optique et neutronique (DCP SCF/SFP) : Matériaux et Environnement Lille 07/06/2016 08/06/2016 [*Talk,Français*]
- 3- **E.S Fotso Gueutue, M.R.Ammar, P.Simon, A.Canizarès, N.Raimboux , L.Hennet** Apport de la spectroscopie Raman résolue en temps dans la caractérisation in situ des matériaux en conditions extrêmes (T > 2000°C) Journées Thematiques MATV2L 'Hautes Temperatures' Limoges 11/01/2016 16/01/2016 [*Talk,Français*]
- 4- **E.S Fotso Gueutue, M.R.Ammar, P.Simon, A.Canizarès, N.Raimboux , L.Hennet** *Contribution of time-resolved Raman spectroscopy for in situ characterization of refractory materials at high temperature EUROMAT 2015* Warsaw, Poland 20/09/2015 24/09/2015 [*Talk,International*]
- 5- **E.S.Fotso Gueutue, M.R.Ammar, P.Simon, A.Canizarès, N.Raimboux** *Caractérisation in situ des matériaux en conditions extrêmes par spectroscopie Raman résolu en temps 10ème colloque annuel 3M « Matériaux, Mécanique, Microstructure »* Au centre CEA de Saclay 18/06/2015 19/06/2015 [*Talk,Français*]

B.3 Poster

- 1- **E.S.Fotso Gueutue, A.Canizarès, N.Raimboux, P.Melin, L.Hennet, P.Simon , M.R.Ammar** *Comparison of two nanoseconds time-resolved Raman devices for in situ analysis up to 3000K*, GFSV 2017 GDR PMSE, Le Mans, 27/06/2017- 30/06/2017 [Poster,France]
- 2- **E.S.Fotso Gueutue, A.Canizarès, N.Raimboux, P.Melin, L.Hennet, P.Simon , M.R.Ammar** *Time-resolved Raman spectroscopy for in situ measurements at high temperatures up to 2600°C* Ecole Thematique "Spectrometries Vibrationnelles" GFSV Porquerolles 09/10/2016 14/10/2016 [**prix meilleur poster scientifique**]
- 3- **E.S.Fotso Gueutue, A.Canizarès, N.Raimboux, P.Melin, L.Hennet, M.R.Ammar, P.Simon** *In situ time-resolved Raman spectroscopy at high temperature to study polymorphism of refractory materials* RamanFest Conference Berlin 19/05/2016 20/05/2016 [Poster,International]
- 4- **E.S.Fotso Gueutue, A.Canizarès, N.Raimboux, P.Melin, L.Hennet, M.R.Ammar, P.Simon** *Time-resolved Raman scattering for in situ measurements of refractory materials from room temperature up to high temperatures ($T \sim 2400^\circ\text{C}$)* 15th International IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry - HTMC 15 Orléans 29/03/2016 01/04/2016 [Poster,International]
- 5- **E.S.Fotso Gueutue, A.Canizarès, N.Raimboux, M.R.Ammar, P.Simon** *Apport de la spectroscopie Raman résolue en temps à la caractérisation in situ à haute température des oxydes réfractaires* GFSV XXI èmes Journées Thématiques Reims 17/06/2015 19/06/2015 [Poster,France]

Received: 26 July 2017 | Revised: 13 January 2018 | Accepted: 16 January 2018

DOI: 10.1002/jrs.5345

RESEARCH ARTICLE

WILEY **Journal of
RAMAN
SPECTROSCOPY**

Nanosecond time-resolved Raman spectroscopy for solving some Raman problems such as luminescence or thermal emission

E.S. Fotso Gueutue | A. Canizares | P. Simon | N. Raimboux | L. Hennet | M.-R. Ammar CNRS, CEMHTI UPR3079, Univ. Orléans,
Orléans F-45071, France**Correspondence**Mohamed-Ramzi Ammar, CNRS,
CEMHTI UPR3079, Univ. Orléans
F-45071, France.
Email: mammar@cnrs-orleans.fr**Abstract**

Raman spectroscopy is experimentally widely available and relatively simple to perform at room temperature. Some difficulties nevertheless remain, as for instance separating some various contributions from the Raman spectrum, such as thermal emission for high temperature measurements or luminescence. Here, an optimized time-resolved Raman spectroscopy system based on a gated detection and a nanosecond pulsed laser excitation (30 ns width, 532 nm wavelength) is described. The system allows contactless Raman measurements, at high temperatures, of some materials such as zirconia and yttria. An example of Raman spectra collected on yttria at very high temperature up to 2100 °C is provided. This optimized system may also be used to discriminate between Raman scattering and luminescence as demonstrated in zirconia material.

KEYWORDS

ceramics, high temperature, Time-resolved Raman scattering-luminescence

1 | INTRODUCTION

Raman scattering spectroscopy is well known for probing the physical and chemical properties of materials as well as the environmental effects that change these properties. It appears today as one of the efficient tools in numerous applications such as nuclear field,^[1–3] refractories^[4,5] mineralogy,^[6–8] in pigment analysis,^[9–11] and in planetary exploration^[12–14] owing to numerous instrumental developments (optics, fibers, and detectors). Despite these developments, some difficulties nevertheless remain, as for instance separating some various contributions from the Raman spectrum, such as luminescence, or thermal emission for high temperature measurements. These contributions can even completely mask the Raman response. Luminescence can be solved the most often, but not in the all cases, by changing the excitation laser wavelength. For high temperatures, several solutions have yet been proposed in the literature. For instance, shifting

the laser line to the UV range was tested by various authors. Zouboulis et al. have performed Raman analysis on a sapphire sample up to 1,450 °C using quadrupled YAG:Nd³⁺ (266 nm).^[15] Fujimori et al. have reported the study of zirconia and hafnia ceramics up to 1500 and 1700 °C, respectively, with a 363.8 nm laser line.^[16] Recently, Montagnac et al. have used a deep UV (244 nm) excitation to perform Raman measurements up to ~2400 °C on highly oriented pyrolytic graphite benefiting notably from the resonant character of the material as well as the high cross-section of the Raman process when short excitation laser wavelength is used.^[17] However, the main difficulty when using UV-laser-radiation is the control of the laser power focused on the analyzed sample, to avoid any material damage. An alternative way to reduce the thermal emission, while minimizing the sample damaging, is to operate in the visible range but with a pulsed excitation laser coupled with the temporal filtering. This concept was first proposed by

Exharos et al.^[18] who performed Raman analysis of hexagonal boron nitride from room temperature up to 2000 °C using a pulsed 532 nm laser and time-gated detection. This gated detection was also used for high pressure and temperature Raman measurements in diamond anvil cell.^[19] Moreover, Simon et al.^[20] have evidenced that the use of pulsed laser of 532 nm can even be better than that of a continuous UV (355 nm) radiation for temperatures above 2000 °C. This has for instance allowed to monitor silica structural relaxation of silicas near their T_g .^[21] Therefore, it appears important to optimize high performance time-resolved Raman spectroscopy operating in the visible range that allows distinguishing the different physical processes and contributions on the Raman spectrum assuming that each phenomenon may behaves differently in the time domain.

In the present work, we will focus on the optimization of time-resolved Raman spectroscopy system based on gated detection (ICCD) and a nanosecond pulsed laser excitation (30 ns width, 532 nm wavelength). This system is an optimized version of the one described in reference.^[20] It was built for studying the phase transitions of refractory materials as cubic yttria (c-Y₂O₃). This improved system enables to push up the high-temperature limit and to increase the signal-to-noise ratio, with optimization of the temporal chain (repetition rate of the pulsed laser, opening time of the ICCD detection). These optimized parameters allow obtaining high quality Raman spectra from room temperature up to temperatures noticeably above 2100 °C. We also show another application of this time-resolved system because it can separate luminescence and Raman scattering, as shown on one model material at room temperature, namely, monoclinic zirconia (m-ZrO₂).

2 | EXPERIMENTAL

2.1 | Material preparation

High purity powders (99.99%) of c-Y₂O₃ and m-ZrO₂ were purchased from Sigma-Aldrich. Both materials were sintered under air atmosphere at 1000 °C during 2 hr. They were then shaped into spheres of 2 mm diameter in order to perform macro-Raman analysis. For that, the solid samples were levitated on a flux of argon gas and two CO₂ lasers ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$, $p = 100\text{W}$) were used to heat the front and rear sides of the samples up to melting. The cooling process is obtained by gradually reducing the laser power. Similar systems of aerodynamic levitation and laser heating are also used in several applications for investigations on high temperature liquids at synchrotron and neutron sources (more details are found in ref.^[22,23]) and nuclear magnetic resonance spectroscopy.^[24]

2.2 | Characterization

Time-resolved Raman spectra were recorded using a T64000 (Horiba Jobin-Yvon) spectrometer. The system is coupled with a pulsed 532 nm excitation laser (T40X30 FCBar, Spectra Physics) and a ICCD camera (Intensified Charged Coupled Device, AndoriStar DH720), allowing gated detection. More details of this experimental setup are given in refs.^[21,25] Two diffraction gratings 1800 and 600 grooves/mm as well as other detector were used: CCD for ordinary continuous measurements was used as calibration reference. Raman spectra were collected in the 50–2000 cm⁻¹ range using the backscattering geometry in micro (20× objective) and macro configuration. Triple subtractive mode and single mode with Edge filter were used for low and high frequencies, respectively. As far as Raman characterization upon temperature is concerned, two heating devices were used:

In micro-Raman analysis, the heating was conducted using a standard furnace (Linkam device TS1500, Tadworth, UK). The latter enables achieving 1500 °C ± 5 °C as the highest temperature (see Figure S1).

In macro-Raman analysis, the aerodynamic levitation technique was used. The sample is a sphere of 2 mm diameter levitated under inert carrier argon gas. The heating was ensured using a CO₂ laser ($\lambda = 10.6 \mu\text{m}$, 150W) in order to achieve higher temperatures up to (3000 ± 50 °C) and also to avoid any chemical interaction due to the contact between the support and the material at high temperature. The temperature is monitored during the heating process by a high resolution camera/pyrometer at $\lambda = 1.4 \mu\text{m}$ (IMPAC, IS 140IGA 140). The temperature dependence of the Raman shift obtained with a standard furnace and some phase transitions that occur in the materials were used to calibrate the emissivity and then the temperature measured by the pyrometer (see Figure S1).

3 | METHODOLOGY, RESULTS, AND DISCUSSIONS

3.1 | Time-resolved Raman scattering at high temperature

Upon heating, the weak intensity of the Raman signal is progressively caught by the thermal emission. As an illustration, Figure 1 displays the Raman spectra of m-ZrO₂ recorded with 532 nm continuous excitation laser wavelength at temperatures ranging from 30 °C up to 1200 °C and the corresponding spectral luminance of the black body radiation represented by red dashed lines. The Raman bands are no longer observable at temperatures around 1200 °C when analyzed with this specific continuous excitation. Then, time-resolved Raman

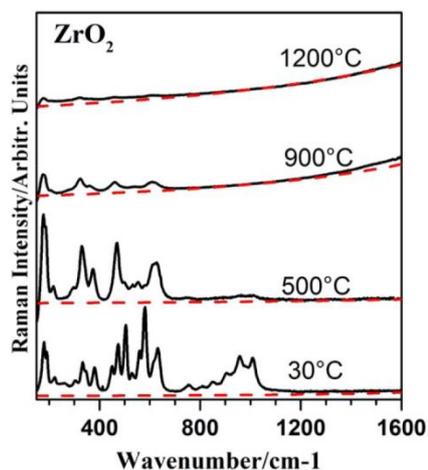


FIGURE 1 Conventional Raman spectra of m-ZrO₂ collected at different temperatures using a continuous visible laser ($\lambda = 532$ nm) and a CCD detection. The red dotted lines correspond to the simulated spectral radiance of the black body emitted at given temperatures (30, 500, 900, and 1200 °C). The acquisition time is 1 min [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

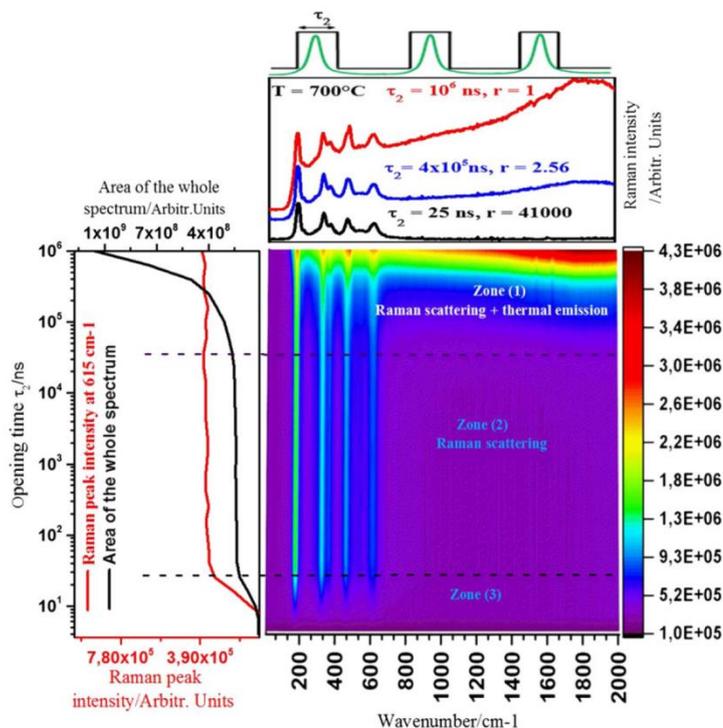
spectroscopy can be applied to drastically reduce the thermal emission.

In fact, the thermal emission can be filtered by the rejection factor r , according to the following formula.^[20]

$$r = t/\tau_2$$

Where t represents the time period, $f = 1/t$ is the repetition rate of the laser pulses, and τ_2 is the opening time of the ICCD detection. Figure 2 displays the schematic view of the temporal filtering. The basic idea is to synchronize the opening time of the ICCD detector with the laser pulse in order to be mainly sensitive to Raman scattering. However, the opening time should be as narrow as possible in order to substantially increase the thermal rejection factor r . Its influence is evidenced via Raman mapping in the time domain of Figure 2. Basically, the map represents the Raman intensity (in color scale) versus the wavenumber (abscissa) and the opening time (ordinate). It is composed of hundreds of spectra of m-ZrO₂ ceramics obtained at 700 °C for different opening times τ_2 of the ICCD detection in the range of 1–10⁶ ns. All spectra were recorded with the same acquisition time (1 min/spectrum). The choice of this specific temperature (700 °C) was dictated by the possibility of simultaneously detecting Raman scattering and thermal emission without saturating the ICCD detector particularly at high opening times. The obtained map has evidenced three distinct zones. Zone 1 is related to the time domain characterized by a high opening time τ_2 . The inset of Figure 2 shows a typical Raman spectrum (red) of m-ZrO₂ corresponding to $\tau_2 = 10^6$ ns, giving rise to a rejection factor of $r \approx 1$

FIGURE 2 In situ kinetics of Raman spectra recorded on m-ZrO₂ ceramic heated at 700 °C at different values of opening time, τ_2 ranging from ~1 ns to 1 ms as a function of wavenumber. The accumulation time is 1 min per spectrum and the frequency of the pulse laser is $f = 975$ Hz. The inset shows three Raman spectra extracted from the map at $\tau_2 = 1$ ms, $\tau_2 = 400$ μ s, and $\tau_2 = 25$ ns, respectively. The spectra show the importance of the opening time of the ICCD detection for filtering the thermal emission; in Zone 1, we have the contribution of Raman scattering and thermal emission; in Zone 2, we record only the Raman scattering; and in the Zone 3, the Raman intensity signal start to decrease [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]



(repetition frequency of the laser $f = 975$ Hz). Here, both Raman and thermal emission contributions are present and the spectrum is exactly similar to that obtained with conventional Raman. Of course, at higher temperature, this thermal emission will become the dominant feature that leads to a complete disappearance of Raman signal. Then, the decrease of τ_2 allows a progressive relative diminution of the thermal emission till achieving a minimum value (Zone 2) without changing at all the Raman intensity as shown in the second inset in the left side of the map. Consequently, the rejection factor is $r = 2.56$ for $\tau_2 = 4.10^5$ ns (blue spectrum), while it is in the order of $r = 4 \times 10^4$ for $\tau_2 = 25$ ns (black spectrum). The latter represents the optimized opening time providing the maximal rejection factor for very high temperature. Of course, at 700 °C used here, larger opening times in the range of 10^2 – 10^4 ns can still be used without being caught by the thermal emission. However, lower τ_2 (Zone 3) leads to a decrease of the Raman signal since it becomes smaller than the width of the laser pulse. For a given repetition frequency of the laser pulse, the opening time appears to be the key parameter controlling the rejection of the thermal emission.

3.1.1 | In situ time-resolved Raman spectroscopy up to 2100 °C

The idea of temporal filtering was applied to record in situ Raman data of polycrystalline c-Y₂O₃ at high temperatures. The cubic phase is stable at room temperature and ambient pressure. The c-Y₂O₃ corresponds to the space group Ia₃,^[26] and the elementary unit cell (is composed of 40 atoms, [16 Y₂O₃ groups]) distributed as follows: Y ions in Wyckoff position 8b (1/4, 1/4, 1/4) and 24d (x, 0, 1/4), and oxygen in position 48e (x, y, z). The decomposition into irreducible representations for the optical modes of c-Y₂O₃ is the following:

$$\Gamma_{\text{op}} = 4A_g + 4E_g + 14F_g + 5A_u + 5E_u + 16F_u.$$

Only the g-optical modes (A_g , E_g , and F_g) are Raman active. The stability of pure Y₂O₃ was studied precisely using X-ray diffraction.^[27] At high temperature, Foex and Traverse^[28] reported the existence of a new structural phase transition of c-Y₂O₃ to hexagonal yttria at about 2310 °C.

Recent high temperature X-ray diffraction results of powdered Yttria were obtained by Swamy et al.^[29] in the range of room temperature up to melting point at 2432 ± 25 °C.

In this work, Raman spectra were recorded upon heating and cooling within the 23–2100 °C temperature range. Figure 3a displays typical Raman spectra collected

at some selected temperatures in the 100–700 cm⁻¹ spectral range. The temperature dependence on three phonon frequencies has been examined upon heating and cooling. At room temperature, two bands are located at 130 and 161 cm⁻¹ and the third one, corresponding to the most intense line, is located at 379 cm⁻¹. For comparison of all the spectra recorded at different temperatures, we applied the first-order Stokes Bose-Einstein correction factor and ν^4 scattering correction.^[30] Figure 3b exhibits the Raman shift of the selected bands as a function of temperature whether on heating and cooling. The increasing (decreasing) of temperature, in the range of 30–2100 °C, leads to a linear downshift (upshift) of the Raman band wavenumbers. The linear dependence is described by the following equation:

$$\nu(V, T) = \nu_{0^\circ\text{C}} + \alpha \cdot T,$$

$$\nu_1(V, T) = 131.30 - 0.006 \cdot T,$$

$$\nu_2(V, T) = 163.53 - 0.008 \cdot T.$$

The bands located at 130 and 161 cm⁻¹, when recorded at room temperature, are associated to the motion of yttrium atoms in their octahedra.^[31] It appears that their slopes are similar, $\alpha = -0.006$ cm⁻¹/°C and $\alpha = -0.008$ cm⁻¹/°C, respectively. The vibrational mode located at 379 cm⁻¹, corresponding to the internal vibrations of YO₆ octahedra (deformation of YO₆ octahedra and oxygen motion),^[31] presents a slope of $\alpha = -0.021$ cm⁻¹/°C.

Figure 3c displays the temperature dependence of the full width at half maximum (FWHM) of the three modes. Our result shows that all the Raman peaks broaden upon heating with a significant broadening of the highest frequency phonon mode (379 cm⁻¹) compared with the others and further, the results are reproducible during cooling.

3.2 | Time dependence of luminescence and Raman scattering processes

The process of photoluminescence is the emission of light from some excited electronic level, populated by a laser beam. In Raman spectroscopy, this luminescence may be strong enough to mask completely the weak intensity of Raman signals or can even give some lines rather similar to Raman bands. In fact, the main source of luminescence in ceramics is essentially due to the presence of chemical (impurities) and physical (mostly electronic) defects. Zirconia or zirconium dioxide (ZrO₂) is one of the most refractory materials. The space group of m-ZrO₂, is P2₁/c.^[32] The decomposition into the irreducible representations of optical modes of m-ZrO₂:

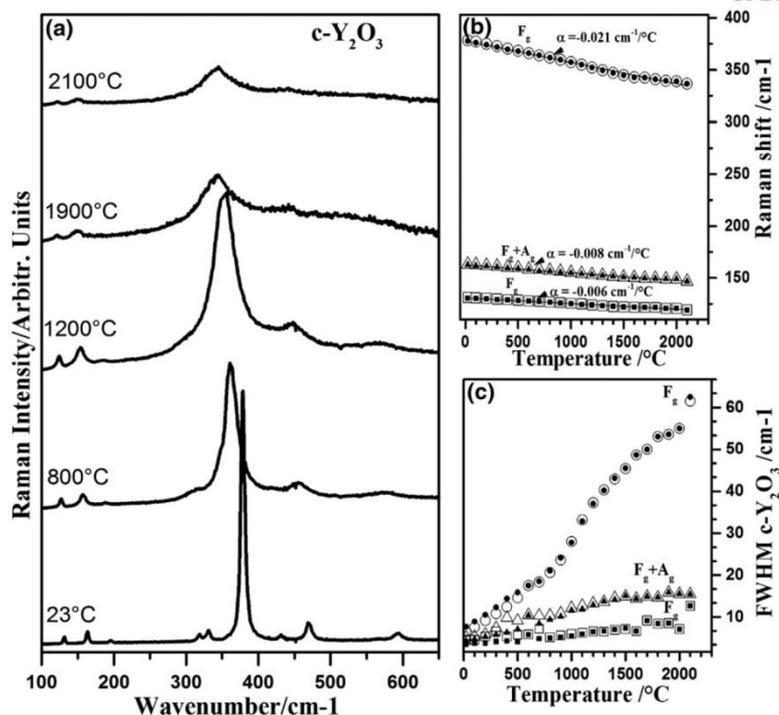


FIGURE 3 (a) In situ Raman spectra of sintered c-Y₂O₃ at high temperature up to 2,100 °C, corrected with Bose Einstein formula, excited by the 532 nm pulsed-laser line. The thermal emission has been filtered by using a time detection method with an ICCD detection. Temperature dependence of (b) Raman shift and (c) full width at the half maximum (FWHM) of the three characteristic Raman bands of c-Y₂O₃ located at (130, 161, and 379) cm⁻¹ when recorded at room temperature. The full symbols (■, ▲, and ●) correspond respectively to the same phonon wavenumbers during the heating and the open symbols represent the data points during the cooling (20 °C/min)

$$\Gamma = 9A_g + 9B_g + 9A_u + 9B_u.$$

Only the A_g and B_g are Raman active.

Figure 4 displays Raman spectra of m-ZrO₂ and c-Y₂O₃, recorded at room temperature with a pulsed excitation laser of $\lambda = 532$ nm. However, the scattered light was collected with the continuous CCD detector. The spectra exhibit numerous bands in the 100–700 cm⁻¹ wavenumber range. The Raman peak positions of m-ZrO₂ and c-Y₂O₃, collected at room temperature, have been compared with those reported in refs.^[31,33,34] Most of the bands are assigned to the expected Raman-active modes. However, all the additional bands represented by grey zones in Figure 4 add up to Raman spectra and appear to originate from luminescence processes. Basically, numerous approaches are used to discriminate between the two processes such as the use of a picosecond Kerr gate,^[35] luminescence rejection by shifted excitation of Raman,^[36] Fourier transform filtering,^[37] and the UV gated Raman technique.^[38,39] Figure 5a shows a schematic representation of the temporal filtering with the output laser pulses ideally shaped like a Gaussian function. The detection

device, represented here by squares, can temporally vary in terms of the time delay τ_1 , separating the electrical pulse and the detector opening, and the opening time τ_2 of the detection device itself. In order to get a complete picture of the various physical processes involved in the Raman and luminescence spectrum of m-zirconia and characterized by different lifetimes, varying the couple delay time/opening time of the ICCD is necessary. To cover these huge lifetime range from nanosecond to millisecond, a coupled variation of both parameters was used, as displayed on Figure 5b. The relation between τ_2 and τ_1 is given by the following equation:

$$\tau_2 = 4 + (\tau_1 - 345)^{30/27}$$

with τ_1 and τ_2 (ns).

The choice of this equation, giving the opening time dependence of ICCD detector versus the delay time, has been made so as to cover a large temporal region between two laser pulses of period 1 ms, from very short phenomena of some tens of ns widths up to times close to the millisecond range.

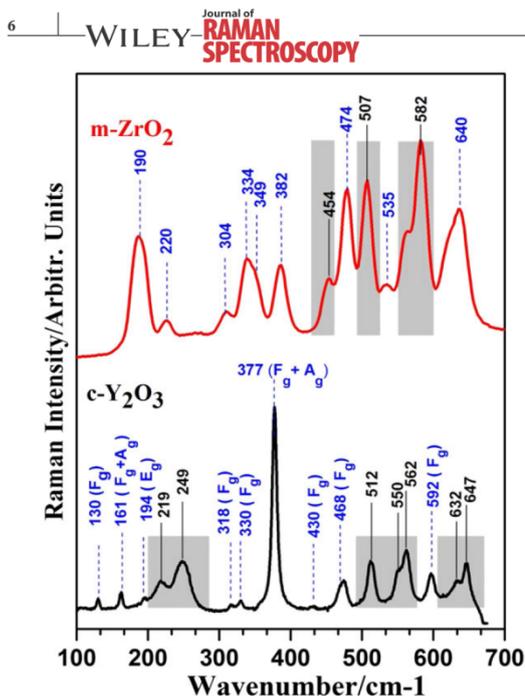


FIGURE 4 Raman spectra recorded at room temperature using a 532 nm pulsed laser and a conventional CCD detector of m-ZrO₂ c-Y₂O₃. The Raman phonon wavenumbers and symmetry of polycrystalline m-ZrO₂ c-Y₂O₃ have been extracted from the literature.^[28,30,31] All the additional bands represented by grey zones correspond to the luminescence signal [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

As a result, Figure 6a displays a Raman-luminescence map in a color scale (wavenumbers in abscissa, delay time in ordinate, and Raman or luminescence intensity in colors). This map, representing 400 spectra, corresponds to the evolution of the delay τ_1 in the domain 345 ns-800 μ s, using for the opening time τ_2 the exponential function previously described. All the spectra are recorded at room temperature, with the same accumulation time of 1 min/spectrum. A conventional Raman spectrum of m-ZrO₂ (red spectrum of the upper inset of Figure 6) displays numerous bands which can be suspected to be the combination of Raman and luminescence features. It is rather quite complicated to distinguish between both. However, by applying the temporal filtering, two distinct zones in the map are then evidenced depending on the delay and the opening time of the detector.

Zone 1 corresponds to a process characterized by a low delay time τ_1 . For clarity, the inset above the color map of Figure 6 shows the Raman spectrum obtained at a short delay time $\tau_1 = 364$ ns. The corresponding bands are only attributed to pure Raman scattering of m-ZrO₂, which is supposed to be a fast physical process (short lifetime). In contrast, using a relatively long delay time of some tens of μ s, (far above Raman scattering), the spectrum appears to be exclusively composed of luminescence. The upper inset of Figure 6a also shows the spectrum related to luminescence of m-ZrO₂ collected at $\tau_1 = 146$ μ s. Notice that the observation of the luminescence process was only possible due to the large opening time of the ICCD detector with such high delay times τ_1 . Indeed, the luminescence is a long lifetime process but with intensity per opening time

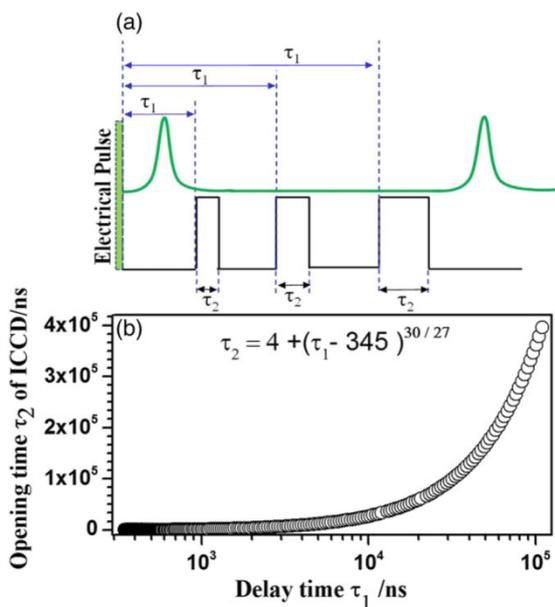


FIGURE 5 (a) Schematic representation of the temporal filtering. (b) Evolution of the opening time τ_2 of ICCD detector during the delay time τ_1 [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

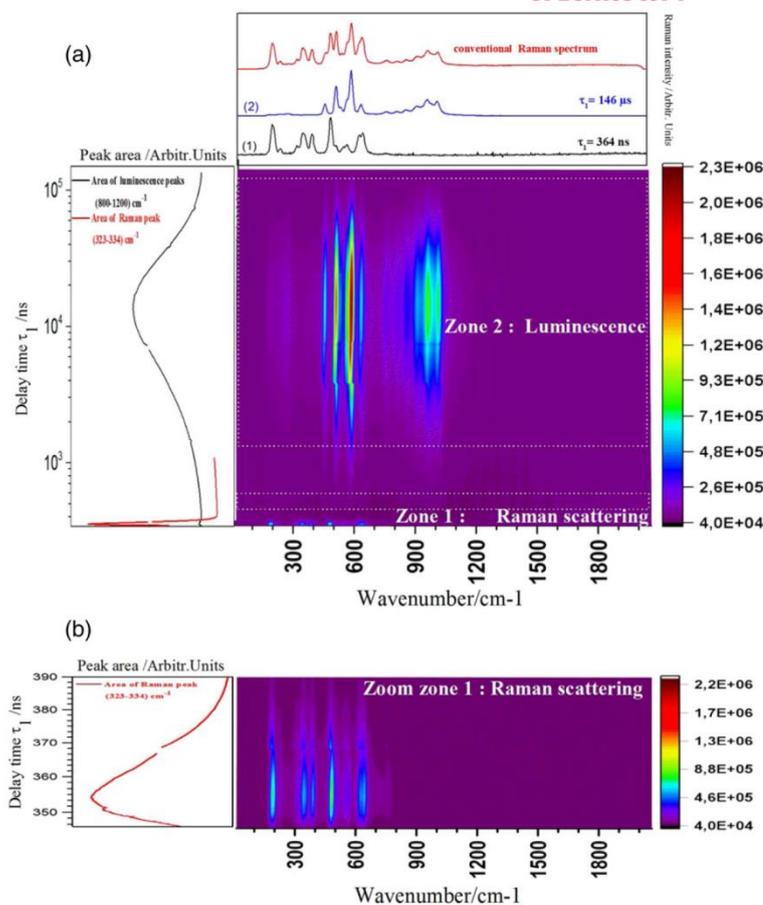


FIGURE 6 (a) Time resolved Raman mapping of m-ZrO₂ collected at room temperature illustrating the separation between Raman scattering and luminescence in the time domain. One inset shows typical Raman spectra of m-ZrO₂ collected by a conventional Raman using CCD detection, and with a time resolved spectroscopy with ICCD detection at different value of delay times, $\tau_1 = 146 \mu\text{s}$ promoting luminescence and at $\tau_1 = 364 \text{ ns}$ favoring Raman scattering. The other inset exhibits the time dependence of the peak area of Raman (Zone 1) and luminescence (Zone 2) signals in m-ZrO₂. (b) A zoom of Raman time domain in the range of 346–390 ns [Colour figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

unit much lower than Raman scattering. The inset in the left side of the map of Figure 6a exhibits the integrated intensity of Raman bands (323–334 cm^{-1} range) and luminescence bands (800–1200 cm^{-1} range). Raman scattering appears to be instantaneous (simultaneous to the laser pulse, at least to the experimental accuracy) and vanishes very rapidly. A zoom of this Raman time domain in the range of 346–390 ns is given in Figure 6b. For Raman, scattered photons are created during the laser pulse and collapse with the laser emission. With faster temporal resolution, the process can lie in the femtosecond range.^[40] On the contrary, the luminescence bands in m-ZrO₂ appear to be in the order of 1 μs –1 ms. The increase of the peak area in Figure 6b is solely due to the increasing opening time of the ICCD detector.

4 | CONCLUSION

In this work, we optimized a time-resolved Raman spectroscopy system based on gated detection and a

nanosecond pulsed laser excitation (30 ns width, 532 nm wavelength). This optimized system allows characterizing materials at high temperature by discriminating between Raman scattering and thermal emission. In fact, the decrease of the opening time τ_2 allows a progressive relative diminution of the thermal emission without changing the Raman intensity. The rejection factor may achieve $r = 4 \times 10^4$ for $\tau_2 = 25 \text{ ns}$ which represents the optimized opening time. Lower τ_2 leads to a decrease of the Raman signal since it becomes smaller than the width of the laser pulse. The optimized parameters were used to record in situ Raman data of polycrystalline c-Y₂O₃ at high temperatures up to 2100 °C. In addition to high temperature, the process of photoluminescence has also been characterized by the ns time-resolved Raman by varying the couple delay time/opening (τ_1/τ_2) time of the ICCD. Thus, a complete picture of Raman scattering of zirconia, separated from luminescence, has been obtained. More generally, this underlines the interest of time-resolved methods, now rather easily accessible and efficient due to the availability of ICCD devices that can open new fields for

Raman scattering without noticeably affecting the quality (spectral range and resolution) of the acquired spectra.

ORCID

M.-R. Ammar  <http://orcid.org/0000-0002-1607-9513>

REFERENCES

- [1] G. Guimbretière, A. Canizares, P. Simon, Y. Tobon-Correa, M. Ammar, C. Corbel, M.-F. Barthe, *Spectrosc. Lett.* **2011**, *44*, 570.
- [2] A. Canizarès, G. Guimbretière, Y. Tobon, N. Raimboux, R. Omnée, M. Perdicakis, B. Muzeau, E. Leoni, M. Alam, E. Mendes, *J. Raman Spectrosc.* **2012**, *43*, 1492.
- [3] M. Ammar, N. Galy, J. Rouzaud, N. Toulhoat, C. Vaudey, P. Simon, N. Moncoffre, *Carbon* **2015**, *95*, 364.
- [4] R. Michel, M. R. Ammar, J. Poirier, P. Simon, *Ceram. Int.* **2013**, *39*, 5287.
- [5] R. Michel, M. Ammar, E. Véron, P. Simon, J. Poirier, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 26645.
- [6] R. Zucker, S. H. Shim, *Am. Mineral.* **2009**, *94*, 1638.
- [7] B. Reynard, G. Montagnac, H. Cardon, *EMU Notes Mineral* **2012**, *12*, 365.
- [8] F. Foucher, G. Guimbretière, N. Bost, F. Westall, *Raman spectroscopy and applications*, InTech **2017**.
- [9] S. P. Best, R. J. Clark, R. Withnall, *Endeavour* **1992**, *16*, 66.
- [10] D. Bersani, P. P. Lottici, F. Vignali, G. Zanichelli, *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 1012.
- [11] F. Froment, A. Tourmié, P. Colomban, *J. Raman Spectrosc.* **2008**, *39*, 560.
- [12] M. Skulinova, C. Lefebvre, P. Sobron, E. Eshelman, M. Daly, J.-F. Gravel, J.-F. Cormier, F. Châteauneuf, G. Slater, W. Zheng, *Planet. Space Sci.* **2014**, *92*, 88.
- [13] F. R. Pérez, J. Martínez-Frias, *Spectros. Eur.* **2006**, *18*, 18.
- [14] F. Rull, A. Sansano, E. Díaz, C. Canora, A. Moral, C. Tato, M. Colombo, T. Belenguer, M. Fernández, J. Manfredi, *SPIE Opt. Eng. Appl.* **2011**, *8152*.
- [15] M. Yashima, J.-H. Lee, M. Kakihana, M. Yoshimura, *J. Phys. Chem. Solid* **1997**, *58*, 1593.
- [16] H. Fujimori, M. Kakihana, K. Ioku, S. Goto, M. Yoshimura, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *79*, 937.
- [17] G. Montagnac, R. Caracas, E. Bobocioiu, F. Vittoz, B. Reynard, *Carbon* **2013**, *54*, 68.
- [18] G. Exarhos, J. Schaaf, *High temperature Raman scattering from boron nitride coatings on resistively heated graphite substrates*, Pacific Northwest Lab., Richland, WA (USA) **1988**.
- [19] A. F. Goncharov, J. C. Crowhurst, *Rev. Sci. Instrum.* **2005**, *76*, 63905.
- [20] P. Simon, B. Moulin, E. Buixaderas, N. Raimboux, E. Herault, B. Chazallon, H. Cattet, N. Magneron, J. Oswald, D. Hocrelle, *J. Raman Spectrosc.* **2003**, *34*, 497.
- [21] M. Dutreilh-Colas, A. Canizares, A. Blin, S. Ory, P. Simon, *J. Am. Ceram. Soc.* **2011**, *94*, 2087.
- [22] L. Hennet, V. Cristiglio, J. Kozaily, I. Pozdnyakova, H. Fischer, A. Bytchkov, J. W. Drewitt, M. Leydier, D. Thiaudiere, S. Gruner, *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2011**, *196*, 151.
- [23] L. Hennet, I. Pozdnyakova, A. Bytchkov, V. Cristiglio, P. Palleau, H. E. Fischer, G. J. Cuello, M. Johnson, P. Melin, D. Zanghi, *Rev. Sci. Instrum.* **2006**, *77*, 053903.
- [24] B. Coté, D. Massiot, F. Taulelle, J.-P. Coutures, *Chem. Geol.* **1992**, *96*, 367.
- [25] Y. A. Tobon, D. Bormann, A. Canizares, N. Raimboux, P. Simon, *J. Raman Spectrosc.* **2011**, *42*, 1109.
- [26] B. O'connor, T. Valentine, *Acta Crystallogr. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem.* **1969**, *25*, 2140.
- [27] L. Pauling, M. Shappell, *Z. Kristallogr. Cryst Mater* **1930**, *75*, 128.
- [28] M. Foex, J. Traverse, *Investigations about crystalline transformation in rare earths sesquioxides at high temperatures*, CNRS, Mont-Louis, France **1966**.
- [29] V. Swamy, N. Dubrovinskaya, L. Dubrovinsky, *J. Mater. Res.* **1999**, *14*, 456.
- [30] D. A. Long, D. Long, *Raman spectroscopy*, McGraw-Hill, New York **1977**.
- [31] Y. Repelin, C. Proust, E. Husson, J. Beny, *J. Solid State Chem.* **1995**, *118*, 163.
- [32] D. K. Smith, W. Newkirk, *Acta Crystallogr.* **1965**, *18*, 983.
- [33] J.-L. You, J. Guo-Chang, Y. Song-Hua, M. Jin-Chang, X. Kuang-Di, *Chin. Phys. Lett.* **2001**, *18*, 991.
- [34] J. Gouteron, J. Zarembowitch, A. Lejus, *CR Seances Acad. Sci., Ser C* **1979**, *289*, 243.
- [35] P. Matousek, M. Towrie, C. Ma, W. Kwok, D. Phillips, W. Toner, A. Parker, *J. Raman Spectrosc.* **2001**, *32*, 983.
- [36] A. P. Shreve, N. J. Cherepy, R. A. Mathies, *Appl. Spectrosc.* **1992**, *46*, 707.
- [37] P. Mosier-Boss, S. Lieberman, R. Newbery, *Appl. Spectrosc.* **1995**, *49*, 630.
- [38] M. Gaft, L. Nagli, G. Panczer, G. Waychunas, N. Porat, *Am. Mineral.* **2008**, *93*, 158.
- [39] M. Gaft, L. Nagli, *Eur. J. Mineral.* **2009**, *21*, 33.
- [40] R. R. Frontiera, R. A. Mathies, *Laser Photon. Rev.* **2011**, *5*, 102.

SUPPORTING INFORMATION

Additional Supporting Information may be found online in the supporting information tab for this article.

How to cite this article: Fotso Gueutue ES, Canizares A, Simon P, Raimboux N, Hennet L, Ammar M-R. Nanosecond time-resolved Raman spectroscopy for solving some Raman problems such as luminescence or thermal emission. *J Raman Spectrosc.* 2018;1–8. <https://doi.org/10.1002/jrs.5345>

Références bibliographiques

1. C.V. Raman and K.S. Krishnan, *A new type of secondary radiation*, Nature (1928), **121**, p. 501-502.
2. F. Rull, S. Maurice, I. Hutchinson, A. Moral, C. Perez, C. Diaz, M. Colombo, T. Belenguer, G. Lopez-Reyes, and A. Sansano, *The Raman Laser Spectrometer for the ExoMars Rover Mission to Mars*, Astrobiology (2017), **17**, p. 627-654.
3. J. Poirier, P. Blumenfeld, and P. Pires-Franco, *Chapitre 4: Les céramiques réfractaires*, in *Les céramiques industrielles: Propriétés, mise en forme et applications*(2013), Dunod. p. 119-156.
4. J. Ferraro, K. Nakamoto, and C. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy* Academic Press, New York (1994).
5. A. Smekal, *Zur quantentheorie der dispersion*, Naturwissenschaften (1923), **11**, p. 873-875.
6. J. Cabannes, *Un nouveau phénomène d'optique: les battements qui se produisent lorsque des molécules anisotropes en rotation et vibration diffusent de la lumière visible ou ultraviolette*, CR Acad Sci (1928), **186**, p. 1201-1202.
7. Y. Rocard, *New diffused radiations*, Comptes-Rendus de l'Acad. Sci (1928), **186**, p. 1107-1115.
8. G. Landsberg and L. Mandelstam, *A new appearance in the light diffusion in crystals*, Naturwissenschaften (1928), **16**, p. 772.
9. G. Landsberg, *Eine neue Erscheinung bei der Lichtzerstreuung in Krystallen*, Naturwissenschaften (1928), **16**, p. 558.
10. L. Rayleigh, XXXIV. *On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science (1899), **47**, p. 375-384.
11. C. Raman and K. Krishnan, *The production of new radiations by light scattering. Part I*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character (1929), **122**, p. 23-35.
12. D.A. Long and P.A. Curran, *The Raman effect* Vol. 1 (2002), 381-406.
13. M. Cardona, *Light Scattering in Solids II: Basic Concepts and Instrumentation*, Topics in Applied Physics Vol. 50 (1982), New York, Springer, 19-168.
14. R. Loudon, *The Raman effect in crystals*, Advances in Physics (2001), **50**, p. 813-864.
15. R. Loudon, *Theory of the first-order Raman effect in crystals*, Proc. R. Soc. Lond. A (1963), **275**, p. 218-232.
16. O. Beyssac and M. Lazzeri, *Application of Raman spectroscopy to the study of graphitic carbons in the Earth Sciences*, Applications of Raman spectroscopy to earth sciences and cultural heritage. EMU Notes in Mineralogy (2012), **12**, p. 415-454.

17. J. Tang and A. Albrecht, *Developments in the theories of vibrational Raman intensities*, Raman spectroscopy (1970), p. 33-68.
18. A.C. Albrecht, *On the theory of Raman intensities*, The Journal of chemical physics (1961), **34**, p. 1476-1484.
19. R.J. Clark and T.J. Dines, *Resonance Raman Spectroscopy, and Its Application to Inorganic Chemistry. New Analytical Methods (27)*, Angewandte Chemie International Edition in English (1986), **25**, p. 131-158.
20. R.J. Clark and T.J. Dines, *Theory of the resonance electronic Raman effect*, Molecular Physics (1982), **45**, p. 1153-1162.
21. D. Rousseau, J. Friedman, and P. Williams, *The resonance Raman effect*, in *Raman spectroscopy of gases and liquids*(1979), Springer. p. 203-252.
22. E. Smith and G. Dent, *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*, (2013), John Wiley & Sons.
23. G. Chollon, *HDR:Céramiques et carbones dans les composites: relations entre synthèse, composition/structure et propriétés* (2015), Université de Bordeaux.Thesis.<https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01373926>
24. G. Chollon, J. Vallerot, K. Grente, and R. Shatwell, *Local texture analyses of ceramic and carbon composites through raman micro spectroscopy mappings. In High Temperature Ceramic Matrix*
The American Ceramic Society (2005), **5**, p. 557-562.
25. P. Boch and J.-C. Niepce, *Ceramic Materials: Processes, Properties, and Applications*, (2010), John Wiley & Sons. p. 357-386.
26. G. Guimbretière, A. Canizarès, A. Finizola, E. Delcher, N. Raimboux, A. Di Muro, P. Simon, B. Devouard, and A. Bertil, *Raman spectroscopy as suitable tool for the field study of recent volcanic environments*, Journal of Raman Spectroscopy (2016), **47**, p. 740-742.
27. A. Canizarès, G. Guimbretière, Y. Tobon, N. Raimboux, R. Omnée, M. Perdicakis, B. Muzeau, E. Leoni, M. Alam, and E. Mendes, *In situ Raman monitoring of materials under irradiation: study of uranium dioxide alteration by water radiolysis*, Journal of Raman Spectroscopy (2012), **43**, p. 1492-1497.
28. N. Bost, M. Ammar, M. Bouchetou, and J. Poirier, *The catalytic effect of iron oxides on the formation of nano-carbon by the Boudouard reaction in refractories*, Journal of the European Ceramic Society (2016), **36**, p. 2133-2142.
29. T. Labbaye, A. Canizares, M. Gaillard, T. Lecas, E. Kovacevic, C. Boulmer-Leborgne, T. Strunskus, N. Raimboux, P. Simon, and G. Guimbretière, *In situ Raman spectroscopy for growth monitoring of vertically aligned multiwall carbon nanotubes in plasma reactor*, Applied Physics Letters (2014), **105**, p. 213109.
30. P.G. Brewer, G. Malby, J.D. Pasteris, S.N. White, E.T. Peltzer, B. Wopenka, J. Freeman, and M.O. Brown, *Development of a laser Raman spectrometer for deep-ocean science*, Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers (2004), **51**, p. 739-753.

31. P. Loubeyre, F. Occelli, and R. LeToullec, *Optical studies of solid hydrogen to 320 GPa and evidence for black hydrogen*, Nature (2002), **416**, p. 613-617.
32. A.F. Goncharov, J.C. Crowhurst, J. Dewhurst, and S. Sharma, *Raman spectroscopy of cubic boron nitride under extreme conditions of high pressure and temperature*, Physical Review B (2005), **72**, p. 100-104.
33. H.G. Edwards, I.B. Hutchinson, R. Ingley, J. Parnell, P. Vitek, and J. Jehlička, *Raman spectroscopic analysis of geological and biogeological specimens of relevance to the ExoMars mission*, Astrobiology (2013), **13**, p. 543-549.
34. E.S. Fotso Gueutue, A. Canizares, P. Simon, N. Raimboux, L. Hennem, and M.R. Ammar, *Nanosecond time-resolved Raman spectroscopy for solving some Raman problems such as luminescence or thermal emission*, Journal of Raman Spectroscopy (2018), **10.1002/jrs.5345**, p. in press.
35. P. Simon, B. Moulin, E. Buixaderas, N. Raimboux, E. Herault, B. Chazallon, H. Cattey, N. Magneron, J. Oswald, and D. Hocrelle, *High temperatures and Raman scattering through pulsed spectroscopy and CCD detection*, Journal of Raman Spectroscopy (2003), **34**, p. 497-504.
36. G.J. Exarhos and J.W. Schaaf, *Raman scattering from boron nitride coatings at high temperatures*, Journal of Applied Physics (1991), **69**, p. 2543-2548.
37. M. Mermoux, L. Fayette, B. Marcus, N. Rosman, L. Abello, and G. Lucazeau, *In situ Raman monitoring of the growth of diamond films in plasma-assisted CVD reactors*, Diamond and related materials (1995), **4**, p. 745-749.
38. L. Fayette, B. Marcus, M. Mermoux, N. Rosman, L. Abello, and G. Lucazeau, *In situ Raman spectroscopy during diamond growth in a microwave plasma reactor*, Journal of Applied Physics (1994), **76**, p. 1604-1608.
39. P.F. McMillan, B.T. Poe, P. Gillet, and B. Reynard, *A study of SiO₂ glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy*, Geochimica et cosmochimica acta (1994), **58**, p. 3653-3664.
40. I. Daniel, P. Gillet, B.T. Poe, and P.F. McMillan, *In-situ high-temperature Raman spectroscopic studies of aluminosilicate liquids*, Physics and Chemistry of Minerals (1995), **22**, p. 74-86.
41. R. Farrow and A. Nagelberg, *Raman spectroscopy of surface oxides at elevated temperatures*, Applied Physics Letters (1980), **36**, p. 945-947.
42. G. Montagnac, R. Caracas, E. Bobocoiu, F. Vittoz, and B. Reynard, *Anharmonicity of graphite from UV Raman spectroscopy to 2700K*, Carbon (2013), **54**, p. 68-75.
43. M. Yashima, M. Kakihana, R. Shimidzu, H. Fujimori, and M. Yoshimura, *Ultraviolet 363.8-nm Raman spectroscopic system for in situ measurements at high temperatures*, Applied spectroscopy (1997), **51**, p. 1224-1228.
44. H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, and M. Yoshimura, *In Situ Ultraviolet Raman Study on the Phase Transition of Hafnia up to 2085 K*, Journal of the American Ceramic Society (2001), **84**, p. 663-665.
45. E. Zouboulis, D. Rensch, and M. Grimsditch, *Advantages of ultraviolet Raman scattering for high temperature investigations*, Applied Physics Letters (1998), **72**, p. 1-3.

46. A. Canizarès, P. Simon, and G. Guimbretière, *Spectroscopie de diffusion Raman en conditions extrêmes*, Techniques de l'Ingénieur (2013), **IN164**.
47. M. Minsky, *Microscopy apparatus US patent 3013467*
in *USP Office, Ed. US1961*.
48. P. Gillet, *Raman spectroscopy at high pressure and high temperature. Phase transitions and thermodynamic properties of minerals*, Physics and Chemistry of Minerals (1996), **23**, p. 263-275.
49. H. Fujimori, M. Kakihana, K. Ioku, S. Goto, and M. Yoshimura, *Advantage of anti-Stokes Raman scattering for high-temperature measurements*, Applied Physics Letters (2001), **79**, p. 937-939.
50. J.-L. You, J. Guo-Chang, H. Huai-Yu, W. Yong-Quan, C. Hui, and X. Kuang-Di, *Temperature-dependent Raman spectra and microstructure of barium metaborate crystals and its melts*, Chinese Physics Letters (2002), **19**, p. 205.
51. R. Zucker and S.H. Shim, *In situ Raman spectroscopy of MgSiO₃ enstatite up to 1550 K*, American Mineralogist (2009), **94**, p. 1638-1646.
52. D. Wang, S. Wan, S. Yin, Q. Zhang, J. You, G. Zhang, and P. Fu, *High temperature Raman spectroscopy study on the microstructure of the boundary layer around a growing LiB₃O₅ crystal*, CrystEngComm (2011), **13**, p. 5239-5242.
53. M. Dutreilh-Colas, A. Canizares, A. Blin, S. Ory, and P. Simon, *In Situ Raman Diagnostic of Structural Relaxation Times of Silica Glasses*, Journal of the American Ceramic Society (2011), **94**, p. 2087-2091.
54. D.A. Long, *Raman spectroscopy*, (1977), McGraw-Hill New York.
55. J. Mon, *Spectre Raman de la magnésie*, Journal de Physique (1965), **26**, p. 611-613.
56. P. Florian, D. Massiot, B. Poe, I. Farnan, and J.-P. Coutures, *A time resolved ^{27}Al NMR study of the cooling process of liquid alumina from 2450° C to crystallisation*, Solid state nuclear magnetic resonance (1995), **5**, p. 233-238.
57. S. Krishnan and D.L. Price, *X-ray diffraction from levitated liquids*, Journal of Physics: Condensed Matter (2000), **12**, p. R145.
58. L. Hennet, I. Pozdnyakova, A. Bytchkov, V. Cristiglio, P. Palleau, H.E. Fischer, G.J. Cuello, M. Johnson, P. Melin, and D. Zanghi, *Levitation apparatus for neutron diffraction investigations on high temperature liquids*, Review of scientific instruments (2006), **77**, p. 053903.
59. C. Landron, L. Hennet, T. Jenkins, G. Greaves, J. Coutures, and A. Soper, *Liquid alumina: detailed atomic coordination determined from neutron diffraction data using empirical potential structure refinement*, Physical review letters (2001), **86**, p. 4839.
60. L. Hennet, V. Cristiglio, J. Kozaily, I. Pozdnyakova, H. Fischer, A. Bytchkov, J.W. Drewitt, M. Leydier, D. Thiaudiere, and S. Gruner, *Aerodynamic levitation and laser heating*, The European Physical Journal-Special Topics (2011), **196**, p. 151-165.
61. S.D. Rassat and E.J. Davis, *Temperature measurement of single levitated microparticles using Stokes/anti-Stokes Raman intensity ratios*, Applied spectroscopy (1994), **48**, p. 1498-1505.

62. B.J. Kip and R.J. Meier, *Determination of the local temperature at a sample during Raman experiments using Stokes and anti-Stokes Raman bands*, Applied spectroscopy (1990), **44**, p. 707-711.
63. H. Herchen and M.A. Cappelli, *First-order Raman spectrum of diamond at high temperatures*, Physical Review B (1991), **43**, p. 11740.
64. J. Cui, K. Amtmann, J. Ristein, and L. Ley, *Noncontact temperature measurements of diamond by Raman scattering spectroscopy*, Journal of Applied Physics (1998), **83**, p. 7929-7933.
65. T. Hart, R. Aggarwal, and B. Lax, *Temperature dependence of Raman scattering in silicon*, Physical Review B (1970), **1**, p. 638.
66. O. Rozenbaum, D. De Sousa Meneses, Y. Auger, S. Chermanne, and P. Echegut, *A spectroscopic method to measure the spectral emissivity of semi-transparent materials up to high temperature*, Review of scientific instruments (1999), **70**, p. 4020-4025.
67. B. Rousseau, J. Brun, D. De Sousa Meneses, and P. Echegut, *Temperature measurement: Christiansen wavelength and blackbody reference*, International Journal of Thermophysics (2005), **26**, p. 1277-1286.
68. O. Rozenbaum, D. De Sousa Meneses, and P. Echegut, *Texture and porosity effects on the thermal radiative behavior of alumina ceramics*, International Journal of Thermophysics (2009), **30**, p. 580-590.
69. C. Howard, R. Hill, and B. Reichert, *Structures of ZrO₂ polymorphs at room temperature by high-resolution neutron powder diffraction*, Acta Crystallographica Section B: Structural Science (1988), **44**, p. 116-120.
70. C. Rockenhäuser, *Electron Microscopical Investigation of Interdiffusion and Phase Formation at Gd₂O₃/CeO₂-and Sm₂O₃/CeO₂-Interfaces*, (2015, Springer.
71. M. Zinkevich, *Thermodynamics of rare earth sesquioxides*, Progress in Materials Science (2007), **52**, p. 597-647.
72. S.V. Ushakov and A. Navrotsky, *Experimental approaches to the thermodynamics of ceramics above 1500 C*, Journal of the American Ceramic Society (2012), **95**, p. 1463-1482.
73. M. Bowden, D.J. Gardiner, G. Rice, and D.L. Gerrard, *Line-scanned micro Raman spectroscopy using a cooled CCD imaging detector*, Journal of Raman Spectroscopy (1990), **21**, p. 37-41.
74. J. Dubessy, M.-C. Caumon, and F. Rull, *Raman spectroscopy applied to earth sciences and cultural heritage*, (2012), The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland. p. 83-165.
75. D. Feldman, J.H. Parker Jr, W. Choyke, and L. Patrick, *Raman Scattering in 6 H SiC*, Physical Review (1968), **170**, p. 698.
76. D. Dussault and P. Hoess, *Noise performance comparison of ICCD with CCD and EMCCD cameras*, Optical Science and Technology, the SPIE 49th Annual Meeting (2004), **5563**, p. 195-204.
77. D.J. Denvir and E. Conroy, *Electron-multiplying CCD: the new ICCD*, International Symposium on Optical Science and Technology (2003), **4796**, p. 164-174.

78. P. Colomban, *Imagerie Raman de matériaux et dispositifs nano/microhétérogènes*, Techniques de l'Ingénieur (2013), **RE5 V2** p. 1-23.
79. C.B. Juang, L. Finzi, and C.J. Bustamante, *Design and application of a computer-controlled confocal scanning differential polarization microscope*, Review of scientific instruments (1988), **59**, p. 2399-2408.
80. P.P. Yaney, *Reduction of fluorescence background in Raman spectra by the pulsed Raman technique*, JOSA (1972), **62**, p. 1297-1303.
81. M. Gaft, R. Reisfeld, and G. Panczer, *Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials*, (2015), Springer.
82. G. Panczer, D. De Ligny, C. Mendoza, M. Gaft, A. Seydoux-Guillaume, and X. Wang, *Raman and fluorescence*, Applications of Raman Spectroscopy to Earth Sciences and Cultural Heritage (2012), **12**, p. 61-82.
83. A.P. Shreve, N.J. Cherepy, and R.A. Mathies, *Effective rejection of fluorescence interference in Raman spectroscopy using a shifted excitation difference technique*, Applied spectroscopy (1992), **46**, p. 707-711.
84. S. Angel, M. DeArmond, K. Hanck, and D. Wertz, *Computer-controlled instrument for the recovery of a resonance Raman spectrum in the presence of strong luminescence*, Analytical Chemistry (1984), **56**, p. 3000-3001.
85. C. Arguello, G. Mendes, and R. Leite, *Simple technique to suppress spurious luminescence in Raman spectroscopy*, Appl. Opt (1974), **13**, p. 1731-1732.
86. P. Matousek, M. Towrie, A. Stanley, and A. Parker, *Efficient rejection of fluorescence from Raman spectra using picosecond Kerr gating*, Applied spectroscopy (1999), **53**, p. 1485-1489.
87. M. Gaft and L. Nagli, *Gated Raman spectroscopy: potential for fundamental and applied mineralogy*, European Journal of Mineralogy (2009), **21**, p. 33-42.
88. S. Chenu, E. Véron, C. Genevois, A. Garcia, G. Matzen, and M. Allix, *Long-lasting luminescent ZnGa₂O₄: Cr³⁺ transparent glass-ceramics*, Journal of Materials Chemistry C (2014), **2**, p. 10002-10010.
89. K. Kamogawa, T. Fujii, and T. Kitagawa, *Improved fluorescence rejection in measurements of Raman spectra of fluorescent compounds*, Applied spectroscopy (1988), **42**, p. 248-254.
90. J. Harris, R. Chrisman, F. Lytle, and R. Tobias, *Sub-nanosecond time-resolved rejection of fluorescence from Raman spectra*, Analytical Chemistry (1976), **48**, p. 1937-1943.
91. T.L. Gustafson and F. Lytle, *Time-resolved rejection of fluorescence from Raman spectra via high repetition rate gated photon counting*, Analytical Chemistry (1982), **54**, p. 634-637.
92. N. Everall, T. Hahn, P. Matousek, A.W. Parker, and M. Towrie, *Picosecond time-resolved Raman spectroscopy of solids: capabilities and limitations for fluorescence rejection and the influence of diffuse reflectance*, Applied spectroscopy (2001), **55**, p. 1701-1708.
93. P. Matousek, M. Towrie, C. Ma, W. Kwok, D. Phillips, W. Toner, and A. Parker, *Fluorescence suppression in resonance Raman spectroscopy using a high-*

- performance picosecond Kerr gate*, Journal of Raman Spectroscopy (2001), **32**, p. 983-988.
94. D. Martyshkin, R. Ahuja, A. Kudriavtsev, and S. Mirov, *Effective suppression of fluorescence light in Raman measurements using ultrafast time gated charge coupled device camera*, Review of scientific instruments (2004), **75**, p. 630-635.
95. E.V. Efremov, J.B. Buijs, C. Gooijer, and F. Ariese, *Fluorescence rejection in resonance Raman spectroscopy using a picosecond-gated intensified charge-coupled device camera*, Applied spectroscopy (2007), **61**, p. 571-578.
96. E. Hassel, F. Lipp, and A. Neuber, *Multichannel raman scattering: Comparison of an intensified linear diode array and an ICCD detector*, Forschung im Ingenieurwesen (1992), **58**, p. 50-53.
97. J. Blacksberg, E. Alerstam, Y. Maruyama, C. Cochrane, and G. Rossman, *Time-resolved raman spectroscopy for planetary science*, LPI Contributions (2014), **1783**, p. 5055.
98. J. Blacksberg, G.R. Rossman, and A. Gleckler, *Time-resolved Raman spectroscopy for in situ planetary mineralogy*, Applied optics (2010), **49**, p. 4951-4962.
99. Y.A. Tobon, D. Bormann, A. Canizares, N. Raimboux, and P. Simon, *Time-resolved Raman studies on Al₂O₃: Cr³⁺: lifetime measurements of the excited-state transition $\bar{E} \rightarrow 2\bar{A}$* , Journal of Raman Spectroscopy (2011), **42**, p. 1109-1113.
100. J.-L. You, J. Guo-Chang, Y. Song-Hua, M. Jin-Chang, and X. Kuang-Di, *Temperature dependence of the Raman spectra and phase transition of zirconia*, Chinese Physics Letters (2001), **18**, p. 991.
101. N.F.C. IAEA Material section :*Thorium Fuel Cycle-Potential Benefits and challenges*, 1450, Editor 2005, Technical report, International Atomic Energy Agency.
102. M. Lung and O. Gremm, *Perspectives of the thorium fuel cycle*, Nuclear Engineering and Design (1998), **180**, p. 133-146.
103. J.S. Herring, P.E. MacDonald, K.D. Weaver, and C. Kullberg, *Low cost, proliferation resistant, uranium–thorium dioxide fuels for light water reactors*, Nuclear Engineering and Design (2001), **203**, p. 65-85.
104. R. Böhler, A. Quaini, L. Capriotti, P. Çakır, O. Beneš, K. Boboridis, A. Guiot, L. Luzzi, R. Konings, and D. Manara, *The solidification behaviour of the UO₂–ThO₂ system in a laser heating study*, Journal of Alloys and Compounds (2014), **616**, p. 5-13.
105. V. Neeley, J. Gruber, and W. Gray, *F Centers in thorium oxide*, Physical Review (1967), **158**, p. 809.
106. S. Hubert and P. Thouvenot, *Luminescence of americium (III) and europium (III) in the cubic structure ThO₂*, Journal of Luminescence (1992), **54**, p. 103-111.
107. V.G. Keramidis and W.B. White, *Raman spectra of oxides with the fluorite structure*, The Journal of chemical physics (1973), **59**, p. 1561-1562.
108. R. Mohun, L. Desgranges, J. Léchelle, P. Simon, G. Guimbretière, A. Canizarès, F. Duval, C. Jegou, M. Magnin, and N. Clavier, *Charged defects during alpha-irradiation of actinide oxides as revealed by Raman and luminescence spectroscopy*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms (2016), **374**, p. 67-70.

109. B. Childs, P. Harvey, and J. Hallett, *Color centers and point defects in irradiated thoria*, Journal of the American Ceramic Society (1970), **53**, p. 431-435.
110. G. Guimbretière, L. Desgranges, A. Canizares, G. Carlot, R. Caraballo, C. Jégou, F. Duval, N. Raimboux, M. Ammar, and P. Simon, *Determination of in-depth damaged profile by Raman line scan in a pre-cut He²⁺ irradiated UO₂*, Applied Physics Letters (2012), **100**, p. 251914.
111. F. Tuinstra and J.L. Koenig, *Raman spectrum of graphite*, The Journal of chemical physics (1970), **53**, p. 1126-1130.
112. L. Malard, M. Pimenta, G. Dresselhaus, and M. Dresselhaus, *Raman spectroscopy in graphene*, Physics Reports (2009), **473**, p. 51-87.
113. D. Hourlier, S. Venkatachalam, M.-R. Ammar, and Y. Blum, *Pyrolytic conversion of organopolysiloxanes*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (2017), **123**, p. 296-306.
114. R. Ibberson, O. Moze, and C. Petrillo, *High resolution neutron powder diffraction studies of the low temperature crystal structure of molecular iodine (I₂)*, Molecular Physics (1992), **76**, p. 395-403.
115. F. Van Bolhuis, P. Koster, and T. Migchelsen, *Refinement of the crystal structure of iodine at 110 K*, Acta Crystallographica (1967), **23**, p. 90-91.
116. F. Inagaki, M. Tasumi, and T. Miyazawa, *Excitation profile of the resonance Raman effect of β -carotene*, Journal of Molecular Spectroscopy (1974), **50**, p. 286-303.
117. C.P. Marshall and A.O. Marshall, *The potential of Raman spectroscopy for the analysis of diagenetically transformed carotenoids*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences (2010), **368**, p. 3137-3144.
118. A. Catellani, M. Posternak, A. Baldereschi, and A. Freeman, *Bulk and surface electronic structure of hexagonal boron nitride*, Physical Review B (1987), **36**, p. 6105.
119. R. Nemanich, S. Solin, and R.M. Martin, *Light scattering study of boron nitride microcrystals*, Physical Review B (1981), **23**, p. 6348.
120. S. Solin and A. Ramdas, *Raman spectrum of diamond*, Physical Review B (1970), **1**, p. 1687.
121. D.De Sousa Meneses. <http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/pot/software/focus.html>.
122. D. Bhattacharyya, A. Biswas, and N. Sahoo, *Investigation on dispersion of optical constants of Gd₂O₃ films by phase modulated spectroscopic ellipsometry*, Applied Surface Science (2004), **233**, p. 155-162.
123. J. Coutures and M. Rand, *Melting temperatures of refractory oxides-Part II: Lanthanoid sesquioxides*, Pure and Applied Chemistry (1989), **61**, p. 1461-1482.
124. G. Bonnet, M. Lachkar, J. Colson, and J. Larpin, *Characterization of thin solid films of rare earth oxides formed by the metallo-organic chemical vapour deposition technique, for high temperature corrosion applications*, Thin Solid Films (1995), **261**, p. 31-36.
125. F. Zhang, M. Lang, J. Wang, U. Becker, and R. Ewing, *Structural phase transitions of cubic Gd₂O₃ at high pressures*, Physical Review B (2008), **78**, p. 064114.

126. V.M. Goldschmidt, L. Thomassen, F. Ulrich, T.F.W. Barth, G.O.J. Lunde, W.H. Zachariassen, and D. Holmsen, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, (1925), I kommission hos J. Dybwad.
127. M. Foex and J. Traverse, *Investigations about crystalline transformation in rare earths sesquioxides at high temperatures*, (1966), **3**, p. 429–53.
128. A. Shevthenko and L. Lopato, *DTA method applikation to the highest refractory oxide systems investigation*, *Thermochimica acta* (1985), **93**, p. 537-540.
129. C. Curtis and J. Johnson, *Ceramic Properties of Samarium Oxide and Gadolinium Oxide; X-Ray Studies of Other Rare-Earth Oxides and Some Compounds*, *Journal of the American Ceramic Society* (1957), **40**, p. 15-19.
130. O. Guentert and R. Mozzi, *The monoclinic modification of gadolinium sesquioxide Gd₂O₃*, *Acta Crystallographica* (1958), **11**, p. 746-746.
131. A. Bartos, K. Lieb, M. Uhrmacher, and D. Wiarda, *Refinement of atomic positions in bixbyite oxides using perturbed angular correlation spectroscopy*, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science* (1993), **49**, p. 165-169.
132. J. Zarembowitch and J. Goutheron, *Raman spectrum of single crystals of monoclinic B-type gadolinium sesquioxide*, *Journal of Raman Spectroscopy* (1980), **9**, p. 263-265.
133. K. Portnoi, V. Fadeeva, and N. Timofeeva, *The polymorphism of some rare earth oxides and their reaction with water*, *Atomic Energy* (1964), **14**, p. 582-585.
134. R. Roth and S. Schneider, *Phase equilibria in systems involving the rare-earth oxides. Part I. Polymorphism of the oxides of the trivalent rare-earth ions*, *Journal of Research of the National Bureau of Standards—A. Physics and Chemistry* (1960), **160**, p. 309.
135. L. Pauling, *XXIV. The Crystal Structure of the A-Modification of the Rare Earth Sesquioxides*, *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials* (1929), **69**, p. 415-421.
136. J. Goutheron, D. Michel, A. Lejus, and J. Zarembowitch, *Raman spectra of lanthanide sesquioxide single crystals: correlation between A and B-type structures*, *Journal of Solid State Chemistry* (1981), **38**, p. 288-296.
137. P. Aldebert and J. Traverse, *Etude par diffraction neutronique des structures de haute temperature de La₂O₃ et Nd₂O₃*, *Materials Research Bulletin* (1979), **14**, p. 303-323.
138. C. Le Luyer, A. García-Murillo, E. Bernstein, and J. Mugnier, *Waveguide Raman spectroscopy of sol-gel Gd₂O₃ thin films*, *Journal of Raman Spectroscopy* (2003), **34**, p. 234-239.
139. A. Lipp, K.A. Schwetz, and K. Hunold, *Hexagonal boron nitride: fabrication, properties and applications*, *Journal of the European Ceramic Society* (1989), **5**, p. 3-9.
140. R.S. Pease, *An X-ray study of boron nitride*, *Acta Crystallographica* (1952), **5**, p. 356-361.
141. T. Kuzuba, K. Era, T. Ishii, and T. Sato, *A low frequency Raman-active vibration of hexagonal boron nitride*, *Solid State Communications* (1978), **25**, p. 863-865.
142. R. Geick, C. Perry, and G. Rupprecht, *Normal modes in hexagonal boron nitride*, *Physical Review* (1966), **146**, p. 543.

143. R. Cuscó, B. Gil, G. Cassabois, and L. Artús, *Temperature dependence of Raman-active phonons and anharmonic interactions in layered hexagonal BN*, Physical Review B (2016), **94**, p. 155435.
144. J. Los, K. Zakharchenko, M. Katsnelson, and A. Fasolino, *Melting temperature of graphene*, Physical Review B (2015), **91**, p. 045415.
145. B. O'connor and T. Valentine, *A neutron diffraction study of the crystal structure of the C-form of yttrium sesquioxide*, Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry (1969), **25**, p. 2140-2144.
146. B. Lacroix, *Influence des défauts cristallins sur les changements de phase induits par faisceaux d'ions dans les films minces d'oxyde d'yttrium Y₂O₃* (2009), Poitiers.Thesis.
147. V. Swamy, N. Dubrovinskaya, and L. Dubrovinsky, *High-temperature powder x-ray diffraction of yttria to melting point*, Journal of materials research (1999), **14**, p. 456-459.
148. Y. Repelin, C. Proust, E. Husson, and J. Beny, *Vibrational spectroscopy of the C-form of yttrium sesquioxide*, Journal of Solid State Chemistry (1995), **118**, p. 163-169.
149. M.V. Abrashev, N.D. Todorov, and J. Geshev, *Raman spectra of R₂O₃ (R—rare earth) sesquioxides with C-type bixbyite crystal structure: A comparative study*, Journal of Applied Physics (2014), **116**, p. 103508.
150. L. Dash, N. Vast, P. Baranek, M.-C. Cheynet, and L. Reining, *Electronic structure and electron energy-loss spectroscopy of ZrO₂ zirconia*, Physical Review B (2004), **70**, p. 245116.
151. G. Stapper, M. Bernasconi, N. Nicoloso, and M. Parrinello, *Ab initio study of structural and electronic properties of yttria-stabilized cubic zirconia*, Physical Review B (1999), **59**, p. 797.
152. G. Teufer, *The crystal structure of tetragonal ZrO₂*, Acta Crystallographica (1962), **15**, p. 1187-1187.
153. G. Cousland, X. Cui, S. Ringer, A. Smith, A. Stampfl, and C. Stampfl, *Electronic and vibrational properties of yttria-stabilised zirconia from first-principles for 10–40mol% Y₂O₃*, Journal of Physics and Chemistry of Solids (2014), **75**, p. 1252-1264.
154. J.t. McCullough and K. Trueblood, *The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO₂)*, Acta Crystallographica (1959), **12**, p. 507-511.
155. O. Ruff, *Ceramics of Highly Refractory Materials: I*, Z. Anorg. Allg. Chem. (1929), **180**, p. 19-41.
156. D. Michel and R. Collongues, *Study by Raman spectroscopy of order-disorder phenomena occurring in some binary oxides with fluorite-related structures*, Journal of Raman Spectroscopy (1976), **5**, p. 163-180.
157. D.K. Smith and C.F. Cline, *Verification of existence of cubic zirconia at high temperature*, Journal of the American Ceramic Society (1962), **45**, p. 249-250.
158. P. Aldebert and J.P. Traverse, *Structure and ionic mobility of zirconia at high temperature*, Journal of the American Ceramic Society (1985), **68**, p. 34-40.
159. Y.K. Voronko, A.A. Sobol, and V.E. Shukshin, *Monoclinic-tetragonal phase transition in zirconium and hafnium dioxides: A high-temperature raman scattering investigation*, Physics of the Solid State (2007), **49**, p. 1963-1968.

160. Z. Popović, Z. Dohčević-Mitrović, A. Cros, and A. Cantarero, *Raman scattering study of the anharmonic effects in CeO₂- γ nanocrystals*, Journal of Physics: Condensed Matter (2007), **19**, p. 496209.
161. V.-M. Goldschmidt and L. Thomassen, *Die Krystallstruktur natürlicher und synthetischer Oxyde von Uran, Thorium und Cerium*, Videnskapsselskapets Skrifter (1923), **2**, p. 1- 48.
162. M. Mogensen, N.M. Sammes, and G.A. Tompsett, *Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria*, Solid State Ionics (2000), **129**, p. 63-94.
163. W. Weber, K. Hass, and J. McBride, *Raman study of CeO₂: second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects*, Physical Review B (1993), **48**, p. 178.
164. V.V. Pushkarev, V.I. Kovalchuk, and J.L. d'Itri, *Probing defect sites on the CeO₂ surface with dioxygen*, The Journal of Physical Chemistry B (2004), **108**, p. 5341-5348.
165. H. Ajrouche, A. Lo, P. Vervisch, and A. Cessou, *Assessment of a fast electro-optical shutter for 1D spontaneous Raman scattering in flames*, Measurement Science and Technology (2015), **26**, p. 075501.
166. E. Takahashi, L.L. Losev, Y. Matsumoto, I. Okuda, S. Kato, T. Aota, and Y. Owadano, *1 ps, 3 mJ KrF laser pulses generated using stimulated Raman scattering and fast Pockels cell*, Optics Communications (2005), **247**, p. 149-152.
167. B. Chmielak, M. Waldow, C. Matheisen, C. Ripperda, J. Bolten, T. Wahlbrink, M. Nagel, F. Merget, and H. Kurz, *Pockels effect based fully integrated, strained silicon electro-optic modulator*, Optics express (2011), **19**, p. 17212-17219.
168. G. Guimbretiere, L. Desgranges, C. Jegou, A. Canizares, P. Simon, R. Caraballo, N. Raimboux, M.-F. Barthe, M.-R. Ammar, and O. Maslova. *Characterization of nuclear materials in extreme conditions: The raman spectroscopy approach*. in *Advancements in Nuclear Instrumentation Measurement Methods and their Applications (ANIMMA), 2013 3rd International Conference on.* (2013). IEEE.
169. G. Guimbretière, A. Canizares, P. Simon, Y. Tobon-Correa, M. 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 (2011), **44**, p. 570-573.
170. A. Kalampounias, S. Yannopoulos, and G. Papatheodorou, *Temperature-induced structural changes in glassy, supercooled, and molten silica from 77 to 2150 K*, The Journal of chemical physics (2006), **124**, p. 014504.
171. J. Poirier, *Céramiques réfractaires*, Techniques de l'ingénieur (2014), **4 804**, p. 1-21.
172. J. Poirier, *Les céramiques réfractaires de l'élaboration aux propriétés d'emploi*, Céramiques et Composites (2011), **1**, p. 28-42.
173. J. Poirier, *A review: influence of refractories on steel quality*, Metallurgical Research & Technology (2015), **112**, p. 410.
174. A.V. Weinberg, C. Varona, X. Chaucherie, D. Goeuriot, and J. Poirier, *Extending refractory lifetime in rotary kilns for hazardous waste incineration*, Ceramics International (2016), **42**, p. 17626-17634.

175. M. Serra, M. Conconi, M. Gauna, G. Suárez, E. Aglietti, and N. Rendtorff, *Mullite (3Al₂O₃· 2SiO₂) ceramics obtained by reaction sintering of rice husk ash and alumina, phase evolution, sintering and microstructure*, Journal of Asian Ceramic Societies (2016), **4**, p. 61-67.
176. C. Aksel, *The effect of mullite on the mechanical properties and thermal shock behaviour of alumina–mullite refractory materials*, Ceramics International (2003), **29**, p. 183-188.
177. P. Dawson, M. Hargreave, and G. Wilkinson, *The vibrational spectrum of zircon (ZrSiO₄)*, Journal of Physics C: Solid State Physics (1971), **4**, p. 240.
178. L. Nasdala, M. Zhang, U. Kempe, G. Panczer, M. Gaft, M. Andrut, and M. Plötze, *Spectroscopic methods applied to zircon*, Reviews in Mineralogy and Geochemistry (2003), **53**, p. 427-467.
179. C. Schmidt, M. Steele-MacInnis, A. Watenphul, and M. Wilke, *Calibration of zircon as a Raman spectroscopic pressure sensor to high temperatures and application to water-silicate melt systems*, American Mineralogist (2013), **98**, p. 643-650.
180. W.C. Buttermann, *Zircon Stability and ZrO₂-SiO₂ Phase Diagram*, Am. Mineral. (1967), **52**, p. 880.
181. C.z. Zhang, J.-l. You, H. Chen, H. Zeng, and G. Jiang, *Vibrational modes and in-situ high temperature raman spectra of zircon*, journal-chinese ceramic society (2006), **34**, p. 1172.
182. T. Dieing, O. Hollricher, and J. Toporski, *Confocal raman microscopy*, Eds, Editor (2011), Springer Science & Business Media.
183. P. Colomban, *Imagerie Raman de matériaux et dispositifs hétérogènes*, Techniques de l'ingénieur Spectrométrie Raman P (2002), **2865**.
184. F. Foucher, G. Guimbretière, N. Bost, and F. Westall, *Petrographical and Mineralogical Applications of Raman Mapping*, in *Raman Spectroscopy and Applications*, Raman Spectroscopy and Applications, Editor (2017), InTech. p. 163–180.
185. R. Michel, M. Ammar, E. Véron, P. Simon, and J. Poirier, *Investigating the mechanism of phase transformations and migration in olivine at high temperature*, RSC Adv. (2014), **4**, p. 26645-26652.
186. R. Michel, M.R. Ammar, J. Poirier, and P. Simon, *Phase transformation characterization of olivine subjected to high temperature in air*, Ceramics International (2013), **39**, p. 5287-5294.
187. O. Maslova, G. Guimbretière, M. Ammar, L. Desgranges, C. Jégou, A. Canizarès, and P. Simon, *Raman imaging and principal component analysis-based data processing on uranium oxide ceramics*, Materials Characterization (2017), **129**, p. 260-269.

Éric Stéphane FOTSO GUEUTUE

Spectroscopie Raman résolue en temps pour les hautes températures

Ce travail présente l'optimisation d'un système de spectroscopie Raman résolue en temps dédiée aux très hautes températures. Ce dispositif répond au besoin sans cesse croissant d'étudier en temps réels les transformations de phases et des cinétiques de réactions dans des environnements extrêmes. Ce dispositif a été validé dans des conditions d'usages sur des oxydes (Gd_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , $ZrSiO_4$ et CeO_2) et des nitrures (h-BN). Le potentiel du système a permis de lever les principaux verrous technologiques et instrumentaux qui limitent l'utilisation de la spectroscopie Raman à haute température. Les trois principaux faits marquants qui illustrent le caractère innovant de ce travail sont les suivants : Le premier correspond au nouveau record mondial d'analyse Raman à haute température à travers l'acquisition du mode E_{2g} de h-BN jusqu'à 2700°C. La comparaison des performances des deux voies Pockels et ICCD montrent que la voie Pockels est plus performante que l'ICCD, mais plus délicate de mise en œuvre. Le second fait marquant concerne les autres applications du Raman résolu en temps, comme pour séparer la contribution de la diffusion Raman et de la luminescence. La dernière application quant à elle présente l'étude de la dépendance temporelle comparée des diffusions Raman résonnante et non résonnante. Le Raman résonnant se déclenche systématiquement avant le non résonnant. Plus généralement, l'intérêt des méthodes Raman résolues en temps ouvre de nouveaux champs d'application dans la caractérisation de matériaux en condition extrêmes, éventuellement *in situ* : aéronautique, réfractaire ; sidérurgie, nucléaire, etc...

Mots clés : Raman résolu en temps, haute température, diffusions Raman résonnante et non résonnante, luminescence, céramiques réfractaires, imagerie Raman.

Time-resolved Raman spectroscopy for high temperatures

This work presents the optimization of a time-resolved Raman spectroscopy device dedicated to very high temperatures. This device meets the ever-increasing need to study in real time phase transformations and reaction kinetics in extreme environments. This device has been validated under working conditions on oxides (Gd_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , $ZrSiO_4$ and CeO_2) and nitrides (h-BN). The potentialities of the device have enabled the main technological and instrumental locks that limit the use of high temperature Raman spectroscopy to be removed. The three main highlights illustrating the innovative nature of this work are as follows. The first corresponds to the new world record for high temperature Raman analysis through the acquisition of the E_{2g} mode of h-BN up to 2700°C. A comparison of the performance of the two Pockels and ICCD channels shows that the Pockels channel is more efficient than the ICCD, but more difficult to implement. The second important fact concerns the other applications of time-resolved Raman, as to separate the contribution of Raman scattering and luminescence. The last application presents the study of the comparative time dependence of resonant and non-resonant Raman scattering. The resonant Raman is triggered systematically before the non-resonant. More generally, the interest of time-resolved Raman methods opens new fields of application in the characterization of materials in extreme conditions, possibly in situ: aeronautics, refractories, steel industry, nuclear, etc....

Keywords: Time resolved Raman, high temperature, resonant and non-resonant Raman scattering, luminescence, refractory ceramics, Raman imaging.



CEMHTI – CNRS UPR 3079
Conditions Extrêmes Matériaux
Haute Température et Irradiation
1D, avenue de la recherche Scientifique

