

Etude par spectroscopie infrarouge à haute température

Domingos DE SOUSA MENESES, Patrick ECHEGUT

*CNRS – CEMHTI, 1D, avenue de la recherche scientifique, 45071 Orléans
Université d'Orléans – Polytech Orléans, 8 rue Léonard de Vinci, 45072 Orléans*



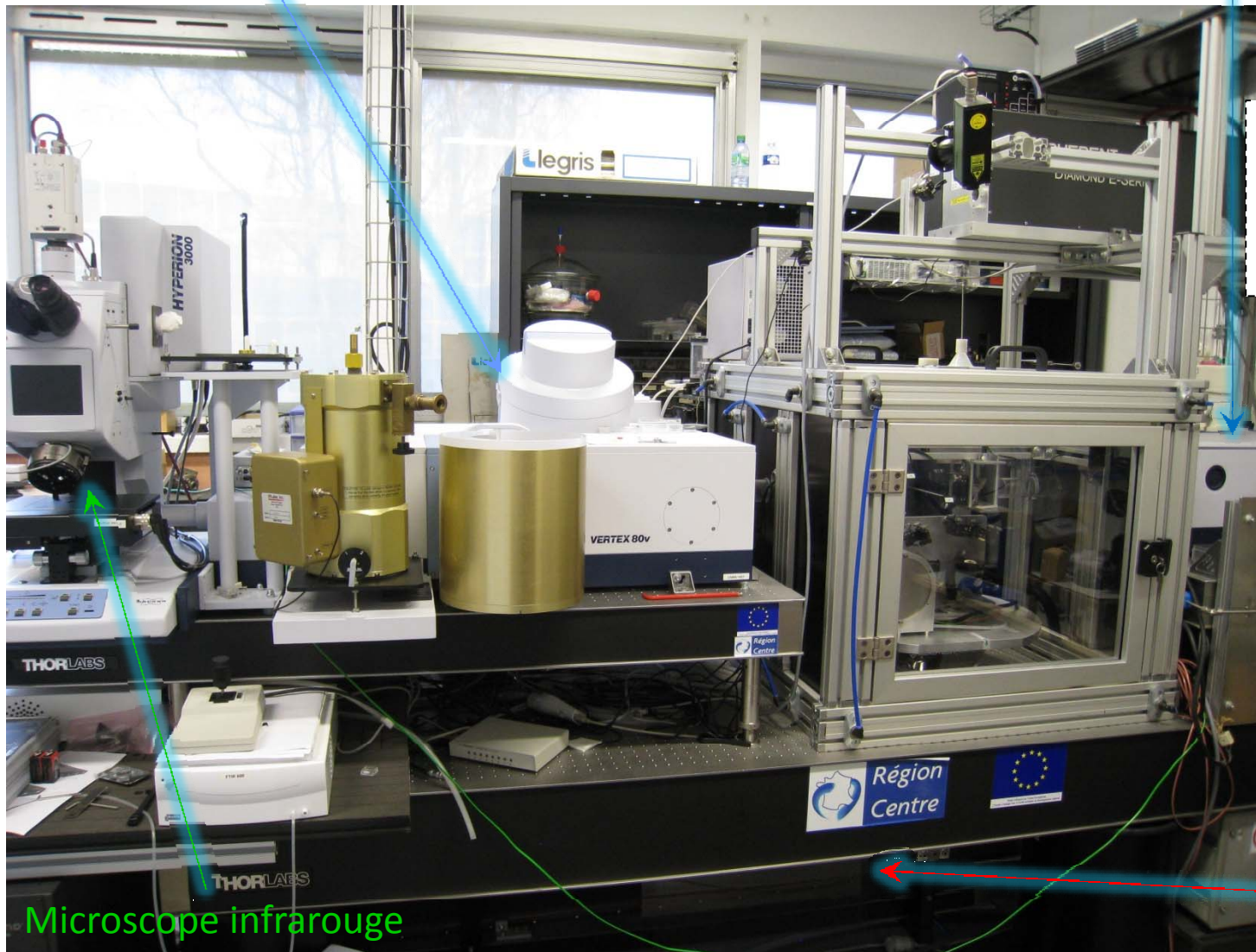
- Spectroscopie d'émission infrarouge
- Modèles de fonction diélectrique
- Exemples d'ajustement de spectres de verres
- Origine des composantes
- Ordres à courte et moyenne distances
- Comportement en température
- Dévitrification
- Relaxation structurale
- Liquide haute température



Spectromètre infrarouge

Bruker Vertex 80v and Vertex 70

Gamme spectrale : $[20-20\ 000\ \text{cm}^{-1}]$ ($500-0.5\ \mu\text{m}$)

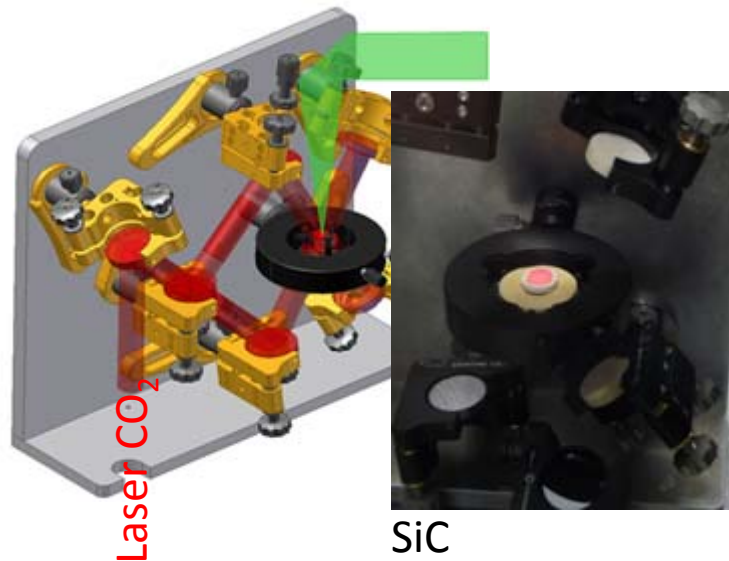
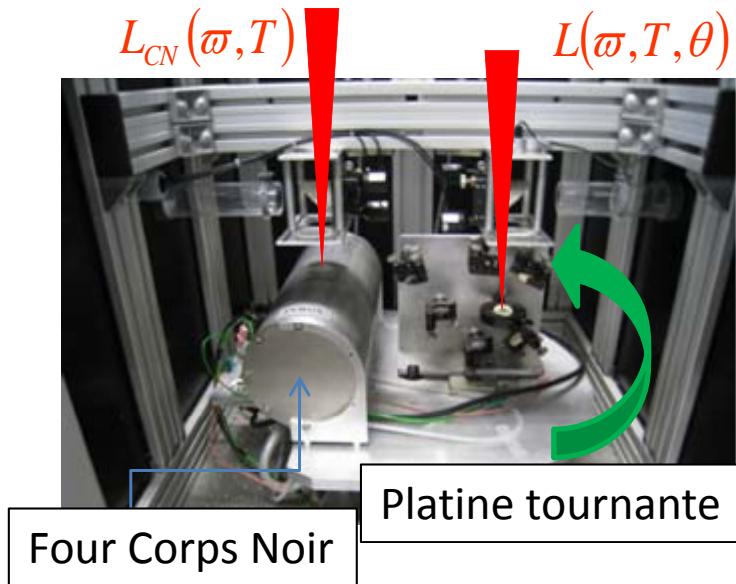


Mesures
Réflexion
Transmission
Emission

Laser CO₂ (500W)
[400 - 2 500 K]

Microscope infrarouge

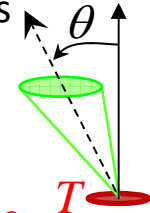
Mesure d'un spectre d'émission infrarouge



Mesure de l'émissivité spectrale directionnelle

Rapport des luminances mesurées sur l'échantillon et la référence corps noir dans les mêmes conditions

$$E(\omega, T, \theta) = \frac{L(\omega, T, \theta)}{L_{CN}(\omega, T)}$$



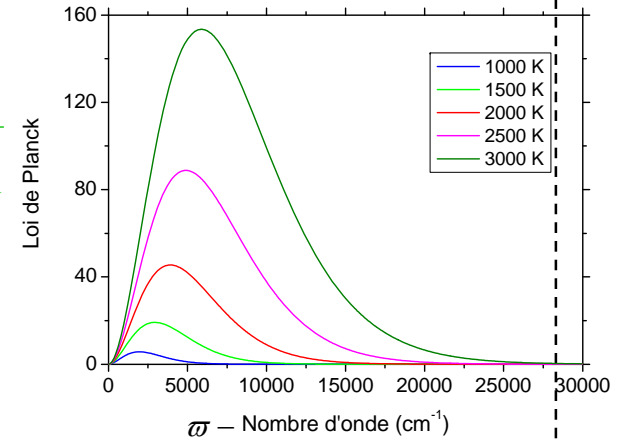
Corps Noir

Radiateur idéal dont la luminance spectrale est donnée par la loi de Planck

$$L_{CN}(\omega, T) = \frac{C_1 \omega^3}{\exp\left(\frac{C_2 \omega}{T}\right) - 1}$$

$$C_1 = 1,191044 \cdot 10^{-16} \text{ W.m}^2 \cdot \text{Sr}^{-1}$$

$$C_2 = 0,01438769 \text{ mK}$$



Loi de Kirchhoff

A l'ETL*, absorptivité A et émissivité spectrales sont égales

$$A(\omega) = E(\omega)$$

Bilan énergétique

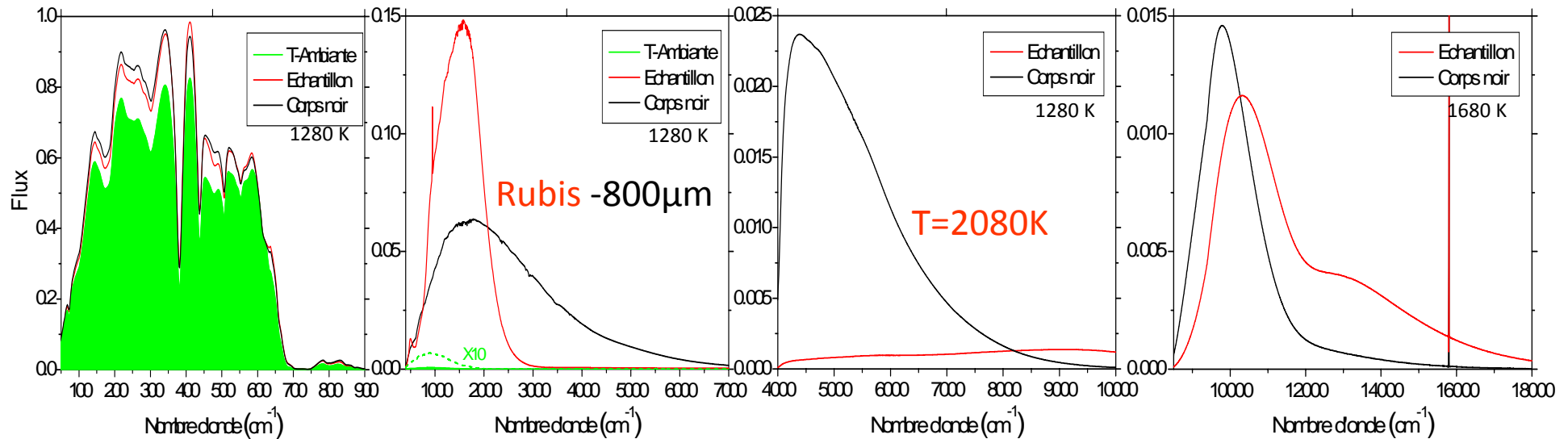
Réflexion R , transmission T et émission E sont liées

$$E(\omega) = A(\omega) = 1 - R(\omega) - T(\omega)$$

*ETL : équilibre thermodynamique local

Mesure d'un spectre d'émission infrarouge

Nécessite la mesure de 10 interférogrammes: I_{CN} , I_E , I_A



Multilayer/Bolomètre

Ge/Kbr-DiATGS

NIR/VIS-InGaAs

NIR/VIS-Diode Si

Travail sur les interférogrammes pour prendre en compte le sens des flux parasites (I_A).

Rapport de lois de Planck pour corriger la différence de température (échantillon/corps noir).

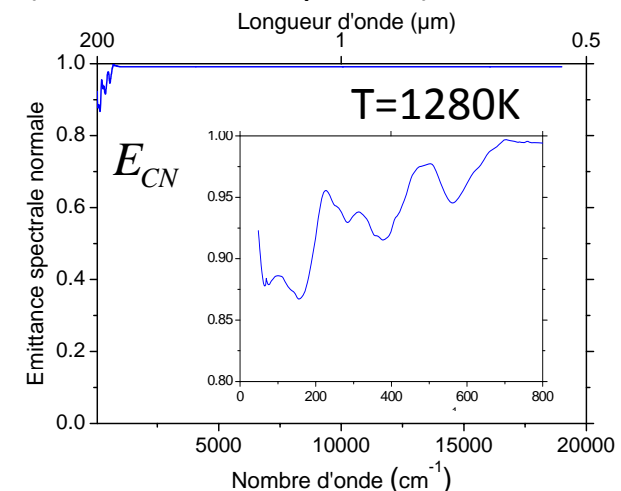
Correction liée à l'imperfection du corps noir : E_{CN}

$$E = \frac{TF(I_E - I_A)}{TF(I_{CN} - I_A)} \frac{P_{TCN} - P_{TA}}{P_{TE} - P_{TA}} E_{CN}$$

TF - Transformée de Fourier

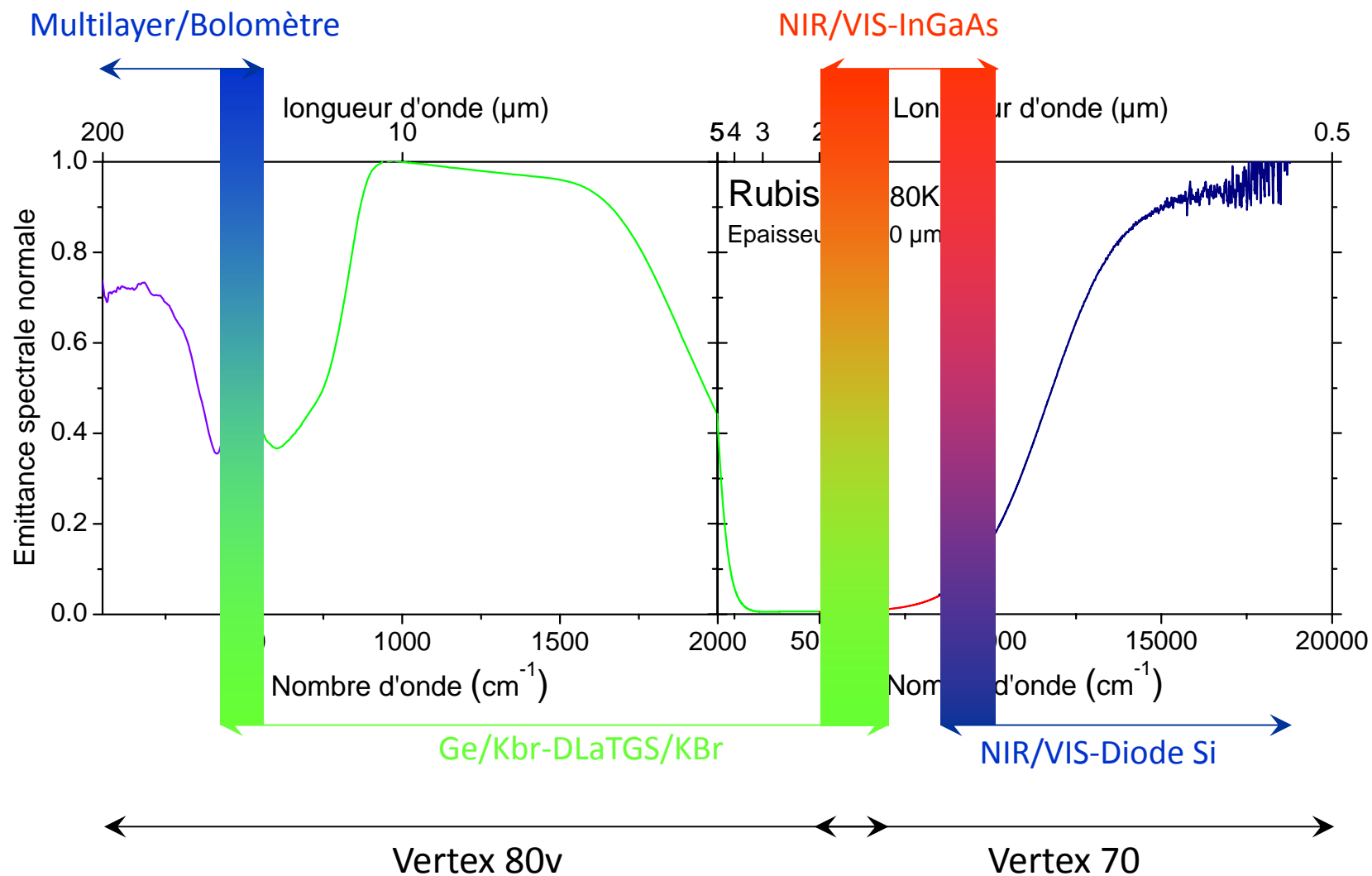
P - Loi de Planck

TA - Température ambiante TCN - Corps noir TE - Echantillon

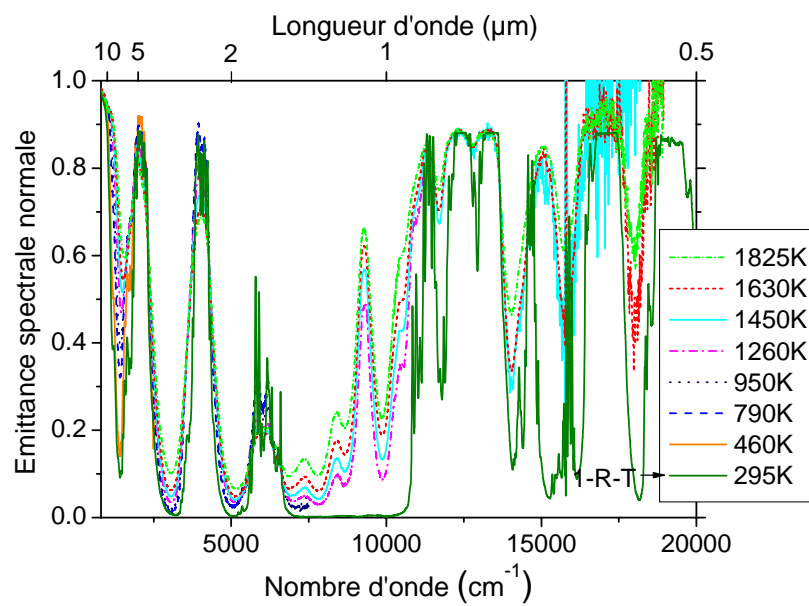
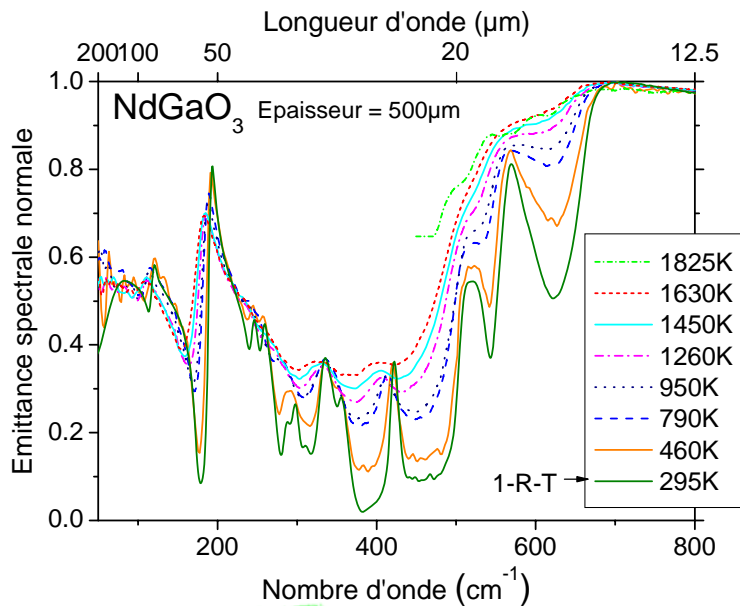
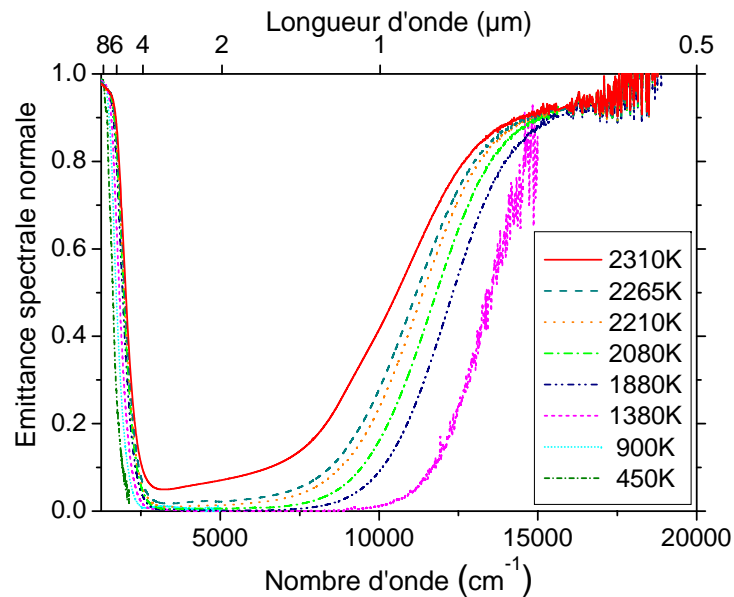
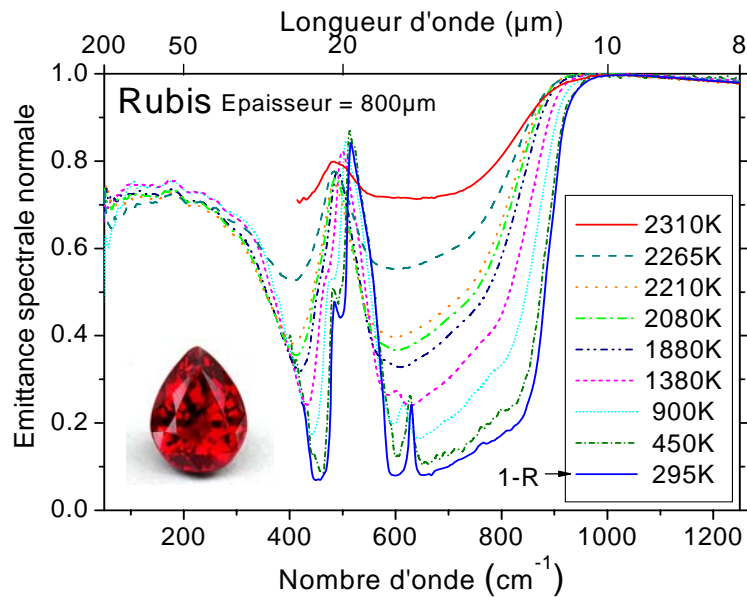


Mesure d'un spectre d'émission infrarouge

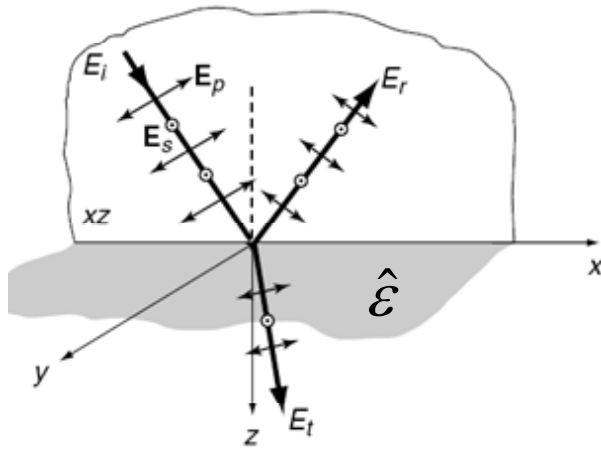
Obtention du spectre d'émission d'un rubis après combinaison des spectres partiels



Spectres d'émission en température



Interaction rayonnement - matière



L'interaction entre le champ électromagnétique \vec{E} et la matière induit un déplacement électrique \vec{D} dépendant de la fonction diélectrique du matériau:

$$\begin{aligned}
 \vec{D}(\omega) &= \epsilon_0 \hat{\epsilon}(\omega) \vec{E}(\omega) = \epsilon_0 (1 + \hat{\chi}(\omega)) \vec{E}(\omega) \\
 &= \epsilon_0 \vec{E}(\omega) + \vec{P}(\omega) \\
 &= \epsilon_0 (\hat{n}(\omega))^2 \vec{E}(\omega)
 \end{aligned}$$

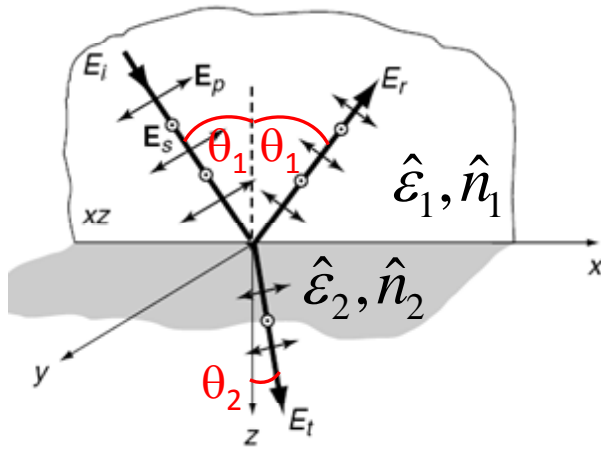
fonction diélectrique
susceptibilité électrique
polarisation
permittivité du vide
indice complexe

Quelques relations entre les fonctions optiques

fonction diélectrique $\hat{\epsilon} = \epsilon' + i \epsilon''$	indice complexe $\hat{n} = n + i k$	coefficient d'absorption K
$\epsilon' = n^2 - k^2$ $\epsilon'' = 2nk$	$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + \epsilon'}{2}}$ $k = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} - \epsilon'}{2}}$	$K = 4\pi k \omega$ ω : nombre d'onde

ϵ' : dispersion, ϵ'' : absorption, n : indice de réfraction, k : coefficient d'extinction

Interaction rayonnement - matière



Loi de Snell-Descartes : $\hat{n}_1 \sin \theta_1 = \hat{n}_2 \sin \theta_2$

Coefficients de réflexion complexes :

$$\hat{r}_p = \frac{E_{p,r}}{E_{p,i}} = \frac{\tan(\theta_1 - \theta_2)}{\tan(\theta_1 + \theta_2)} = r_p e^{i\delta_p} \quad \hat{r}_s = \frac{E_{s,r}}{E_{s,i}} = -\frac{\sin(\theta_1 - \theta_2)}{\sin(\theta_1 + \theta_2)} = r_s e^{i\delta_s}$$

Coefficients de transmission complexes :

$$\hat{t}_p = \frac{E_{p,t}}{E_{p,i}} = \frac{2 \sin(\theta_2) \cos(\theta_1)}{\sin(\theta_1 + \theta_2) \cos(\theta_1 - \theta_2)} \quad \hat{t}_s = \frac{E_{s,t}}{E_{s,i}} = \frac{2 \sin(\theta_2) \cos(\theta_1)}{\sin(\theta_1 + \theta_2)}$$

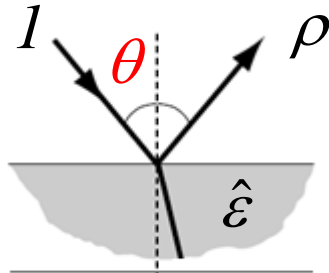
Facteurs de réflexion à l'interface ρ_p et ρ_s : $\rho_p = \hat{r}_p \hat{r}_p^*$ $\rho_s = \hat{r}_s \hat{r}_s^*$

Cas particulier de l'incidence normale ($\theta_1 = \theta_2 = 0$) : $\hat{r}_p = \hat{r}_s = \hat{r} = \frac{\hat{n}_1 - \hat{n}_2}{\hat{n}_1 + \hat{n}_2}$ $\hat{t}_p = \hat{t}_s = \hat{t} = \frac{2\hat{n}_1}{\hat{n}_1 + \hat{n}_2}$

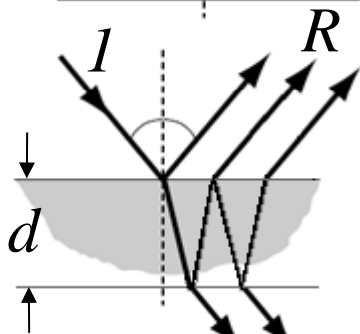
Facteur de réflexion à l'interface : $\rho = \hat{r} \hat{r}^* = \left| \frac{\hat{n}_1 - \hat{n}_2}{\hat{n}_1 + \hat{n}_2} \right|^2 = \left| \frac{\sqrt{\hat{\epsilon}_1} - \sqrt{\hat{\epsilon}_2}}{\sqrt{\hat{\epsilon}_1} + \sqrt{\hat{\epsilon}_2}} \right|^2$

Interaction rayonnement - matière

Les formules suivantes sont valables pour des mesures sous incidence normale ($\theta=0$).

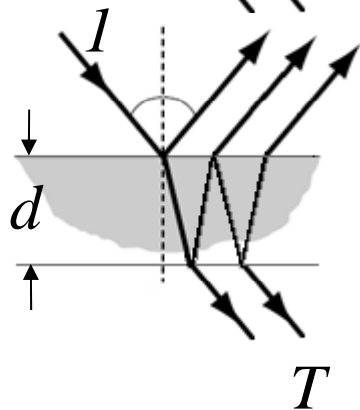


Facteur de réflexion à l'interface:
$$\rho(\varpi) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\varpi)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\varpi)} + 1} \right|^2$$



Facteurs de réflexion R et de transmission T pour une lame épaisse à faces parallèles* incluant les réflexions multiples:

$$R(\varpi) = \rho(\varpi) \left[1 + \frac{(1 - \rho(\varpi))^2 \tau^2(\varpi)}{1 - \rho^2(\varpi) \tau^2(\varpi)} \right] \quad \tau(\varpi) = \exp(-K(\varpi)d)$$



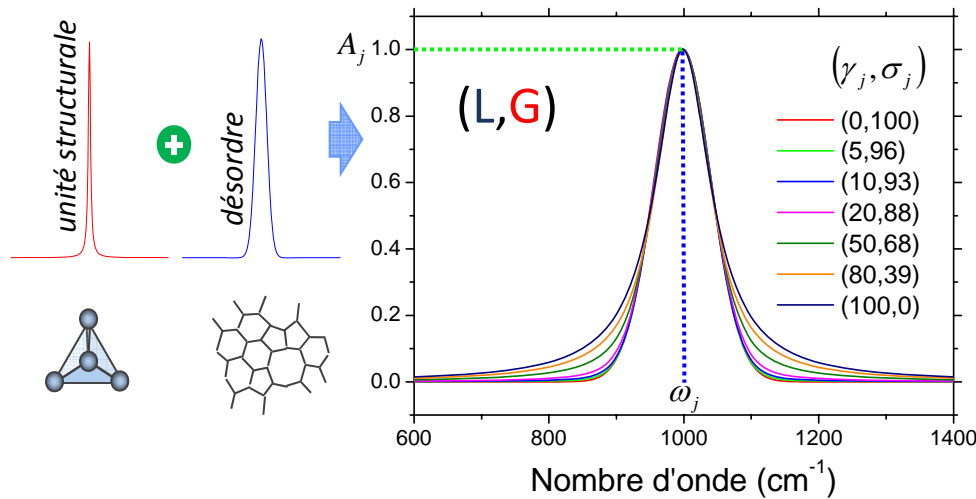
$$T(\varpi) = \frac{(1 - \rho(\varpi))^2 \tau(\varpi)}{1 - \rho^2(\varpi) \tau^2(\varpi)}$$

L'application de la loi de Kirchhoff donne pour le facteur d'émission E :

$$E(\varpi) = \frac{[1 - \rho(\varpi)][1 - \tau(\varpi)]}{1 - \rho(\varpi)\tau(\varpi)}$$

* Pas de prise en compte des interférences – les faces sont supposées être planes et non diffusantes

Modèles de fonction diélectrique – milieux désordonnés



Le désordre induit une distribution d'environnements pour les oscillateurs qui se traduit par un élargissement inhomogène des composantes d'absorption.

Le modèle de fonction diélectrique de Lorentz (OHA - Oscillateurs Harmoniques Amortis) utilisé pour l'ajustement des spectres de cristaux ne convient pas pour les verres

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{S_j \omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega}$$

Nécessité d'introduire de nouveaux modèles.

Modèle de Voigt causal

Permet de rendre compte d'un élargissement inhomogène de type **G**aussien pour un profil d'absorption **L**orentzien.

$$\hat{\epsilon}_V(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \hat{V}_j(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_j \hat{V}(\omega; A_j, \omega_j, \gamma_j, \sigma_j)$$

$$x = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sigma_j} \omega \quad x_j = \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\sigma_j} \omega_j \quad y = \frac{\gamma_j}{\sigma_j} \sqrt{\ln 2}$$

$$\hat{V}_j(\omega) = V_j'(\omega) + iV_j''(\omega) = \hat{V}_j(x, y) = A_j \left[-\frac{\Im(w(x - x_j + iy) + w(x + x_j + iy))}{\Re(w(iy))} + i \frac{\Re(w(x - x_j + iy) - w(x + x_j + iy))}{\Re(w(iy))} \right]$$

$$K(x, y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (x-t)^2} dt \quad \leftarrow \text{fonction de Voigt} \quad w(z) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{z-t} dt = K(x, y) + iJ(x, y) \quad \leftarrow \text{fonction de Faddeeva}$$

D. De Sousa Meneses et al. J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 124-129.

Modèles de fonction diélectrique – milieux désordonnés

Modèle de convolution (OHA-Gaussien)

Expression basée sur une distribution Gaussienne d'oscillateurs harmoniques amortis

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_j \frac{S_j}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\omega_j}{\sigma_j}\right)^2\right]}{x^2 - \omega^2 - i\gamma_j\omega} dx$$

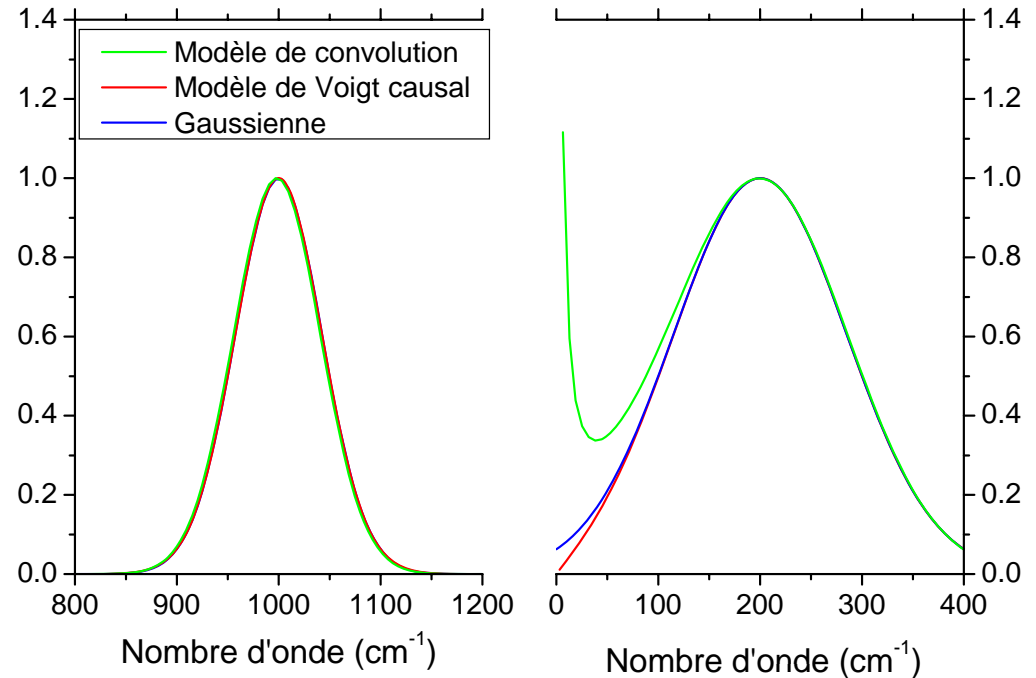
H. Hobert, H. H. Dunken J. Non-Cryst. Solids 195 (1996) 64-71

A. M. Efimov, J. Non-Cryst. Solids 203 (1996) 1.

T. G. Mayerhofer et al. J. Non-Cryst. Solids 333 (2004) 172-181.

Les modèles de Voigt et de convolution présentent des profils d'absorption légèrement différents pour les modes faiblement distribués à haute fréquence.

L'écart peut être important à basse fréquence.



Modèle Gaussien causal

Permet de prendre en compte plusieurs composantes ayant un profil d'absorption Gaussien respectant la causalité.

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \sum_j \frac{2A_j}{\sqrt{\pi}} \left[D\left(2\sqrt{\ln 2} \frac{\omega + \omega_j}{\sigma_j}\right) - D\left(2\sqrt{\ln 2} \frac{\omega - \omega_j}{\sigma_j}\right) \right] + iA_j \left[e^{-4\ln 2 \left(\frac{\omega - \omega_j}{\sigma_j}\right)^2} - e^{-4\ln 2 \left(\frac{\omega + \omega_j}{\sigma_j}\right)^2} \right]$$

Fonction de Dawson: $D(x) = \exp(-x^2) \int_0^x \exp(t^2) dt$

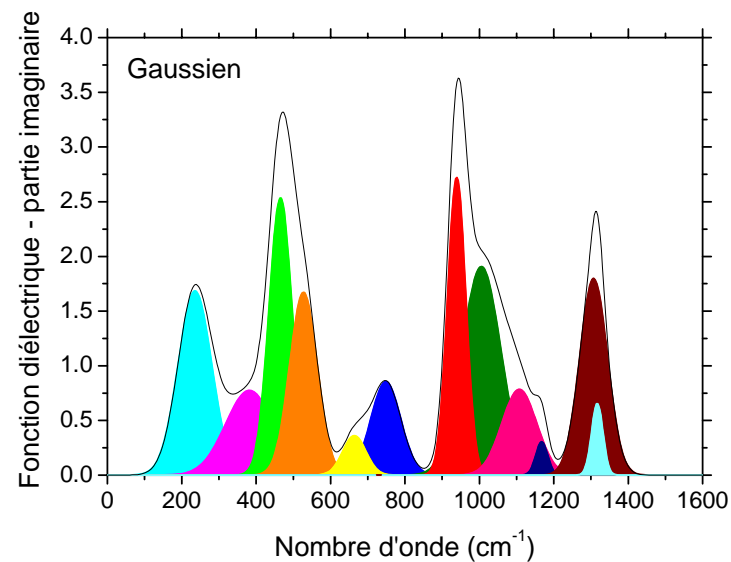
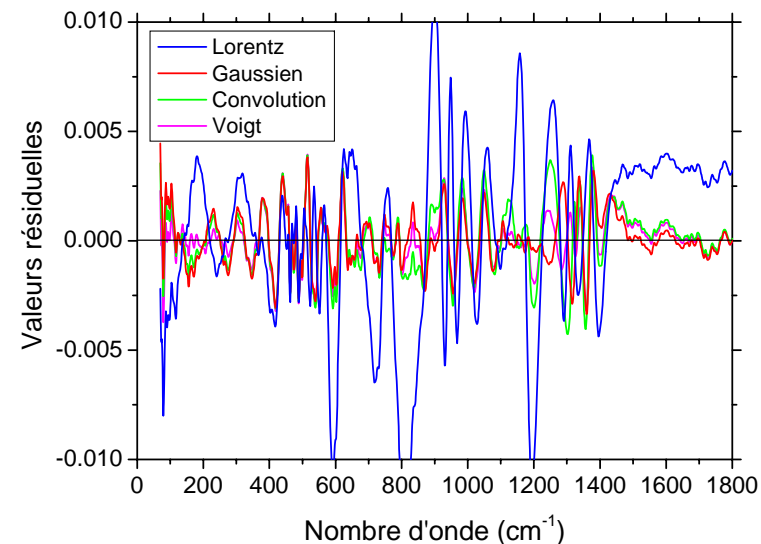
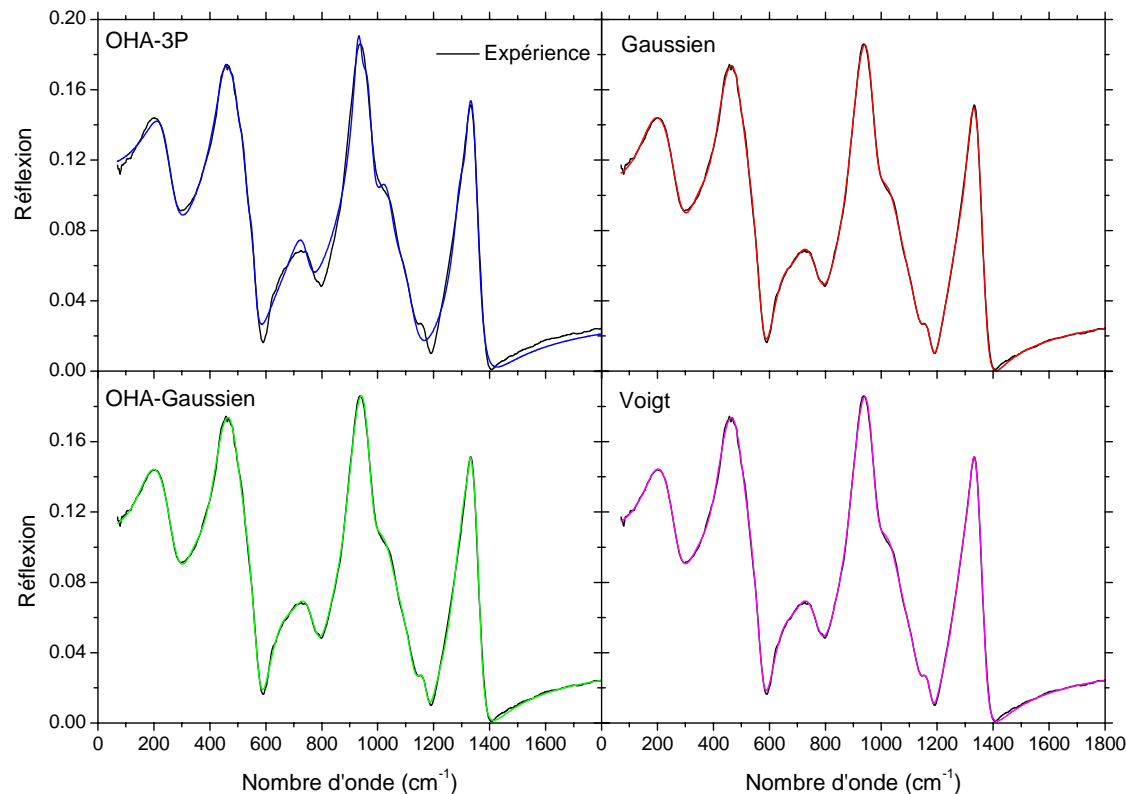
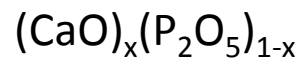
D. De Sousa Meneses, M. Malki, P. Echegut, J. Non-Cryst. Solids 351 (2006) 769-776.

Le modèle Gaussien causal est le cas limite du modèle de Voigt causal lorsque l'élargissement inhomogène domine la réponse spectrale: $\sigma_j \gg \gamma_j$

Exemples d'ajustement de spectres de verres

Modèle de Lorentz

Modèle Gaussien



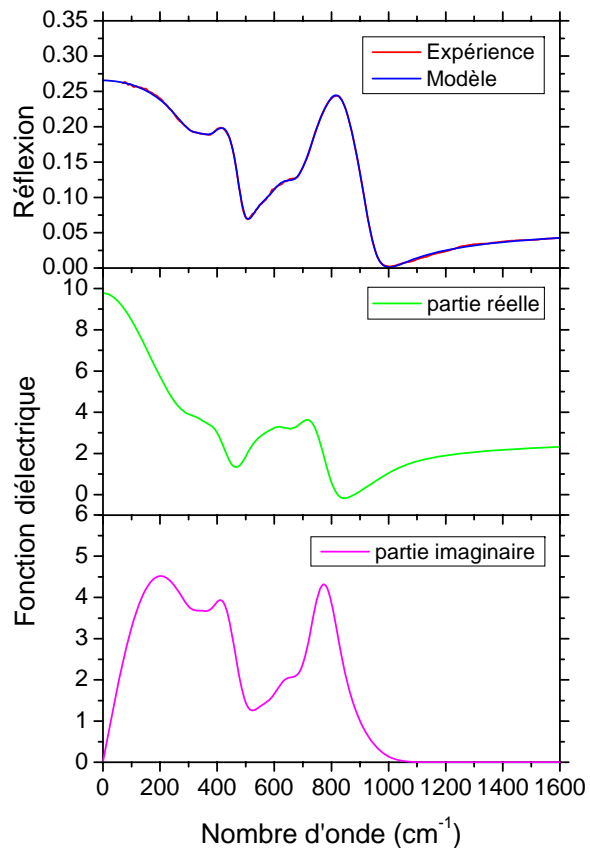
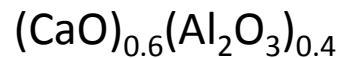
Modèle de convolution

Modèle de Voigt

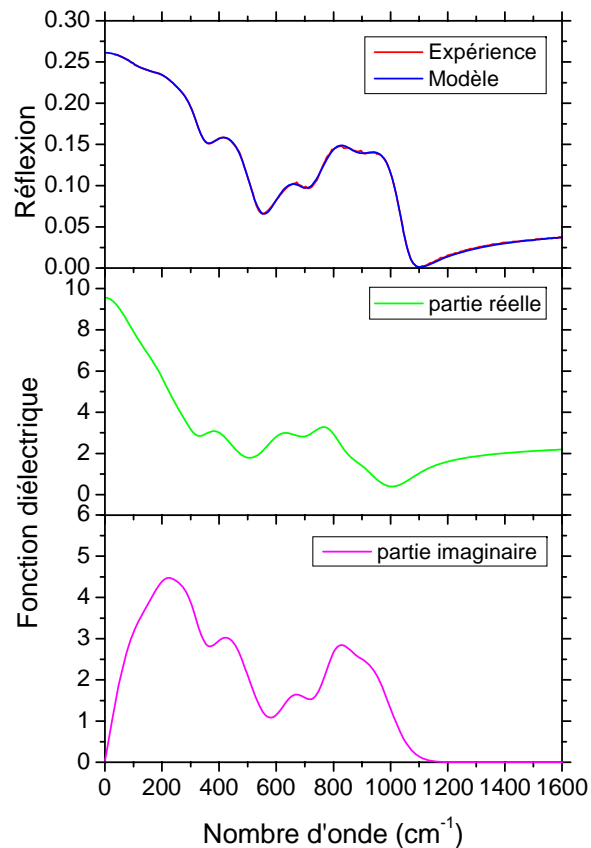
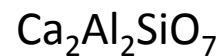
Le modèle Gaussien causal représente un bon compromis en termes de qualité d'ajustement et de simplicité pour l'analyse de la réponse infrarouge de ce verre de phosphate de calcium

Exemples d'ajustement de spectres de verres

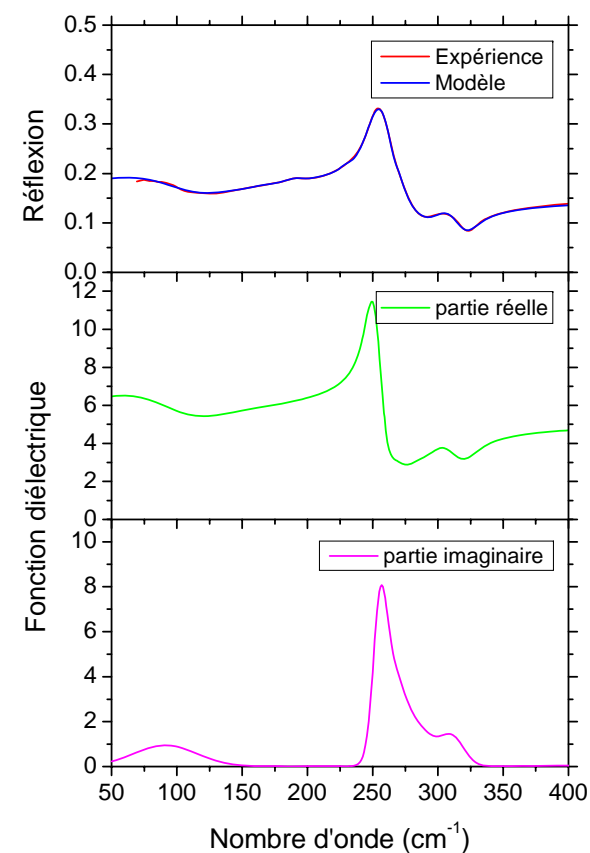
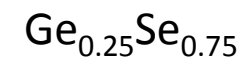
Aluminate



Aluminosilicate



Chalcogénure

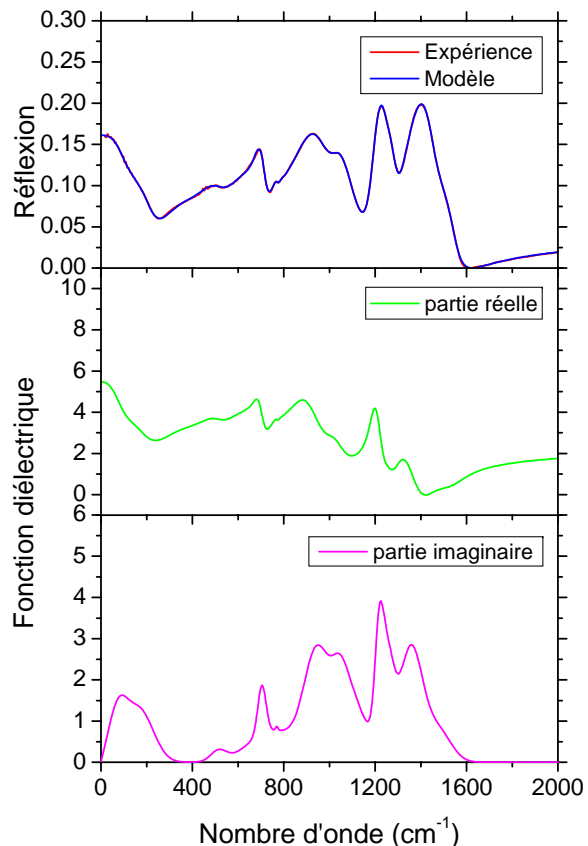
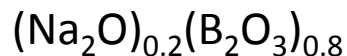


Modèle Gaussien

Le modèle Gaussien causal permet aussi une reproduction fidèle d'aluminates et de verres de chalcogénures.

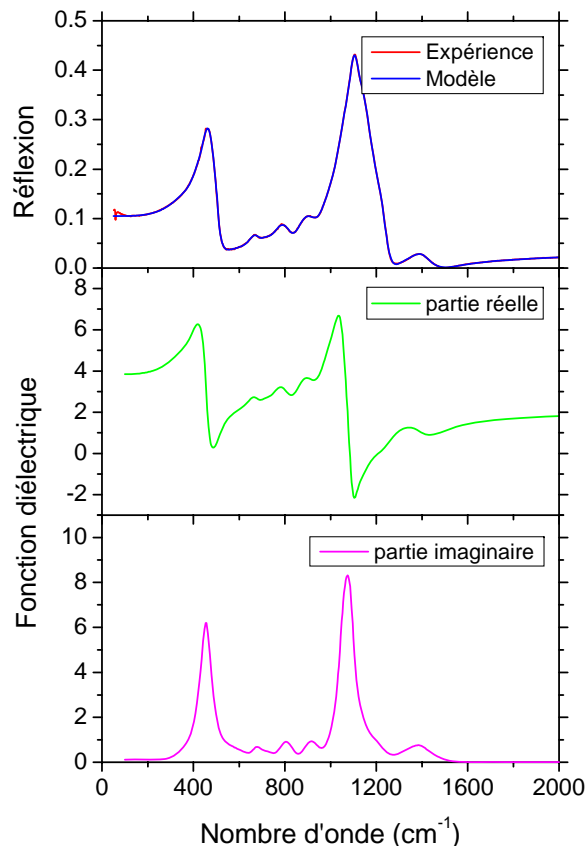
Exemples d'ajustement de spectres de verres

Borate



Borosilicate

Borofloat[®]



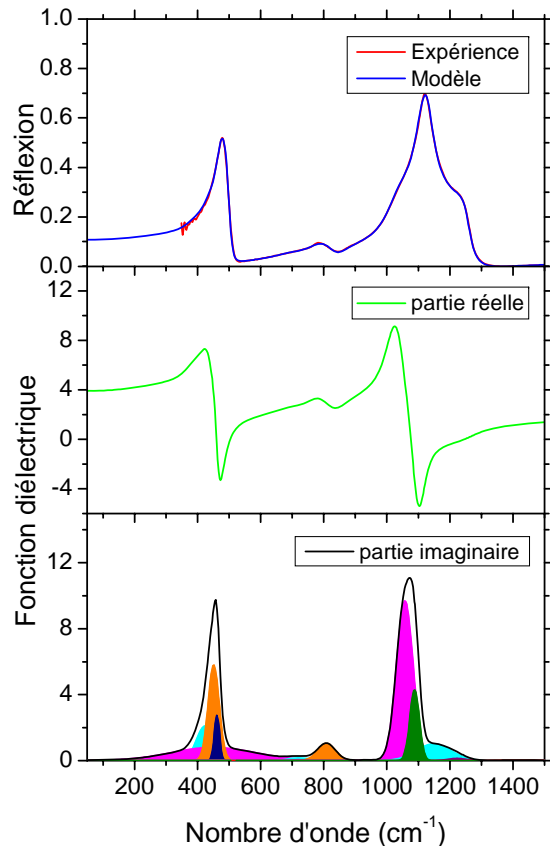
Le modèle Gaussien causal est capable de rendre compte de la réponse infrarouge d'une grande variété de verres

L'amplitude, la fréquence et la largeur de chacune des composantes modèle Gaussien causal est capable de reproduire la réponse infrarouge d'une grande variété de verres

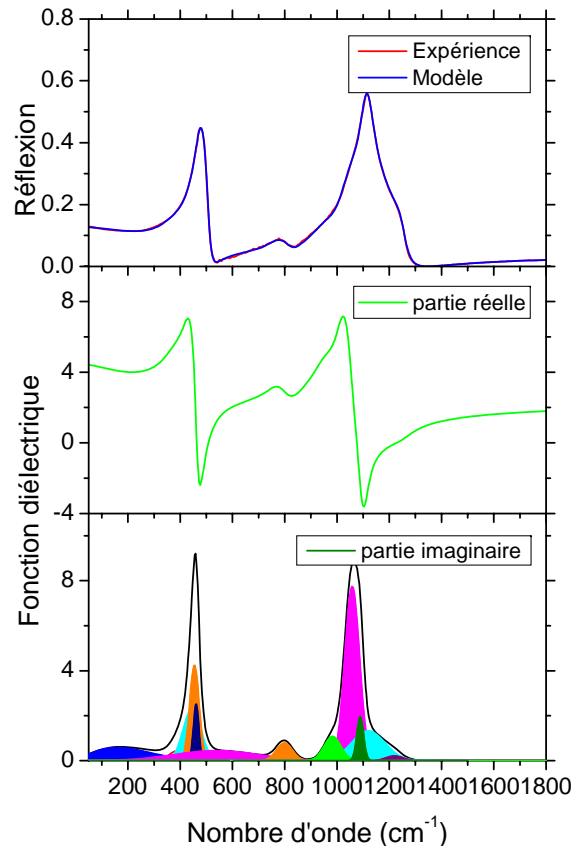
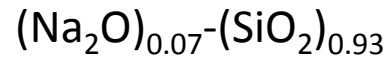
Modèle Gaussien

Exemples d'ajustement de spectres de verres

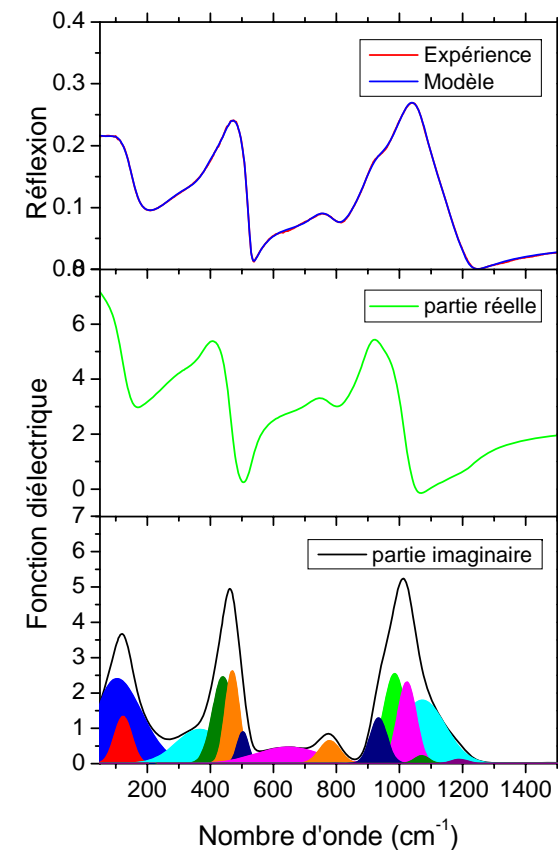
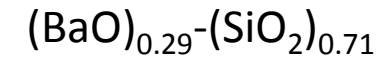
Silice



Silicate de sodium



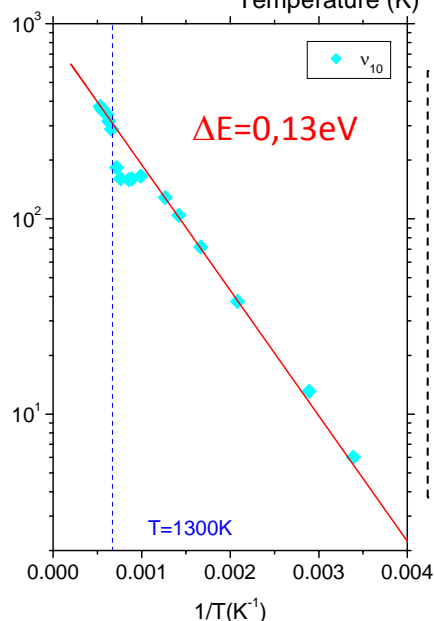
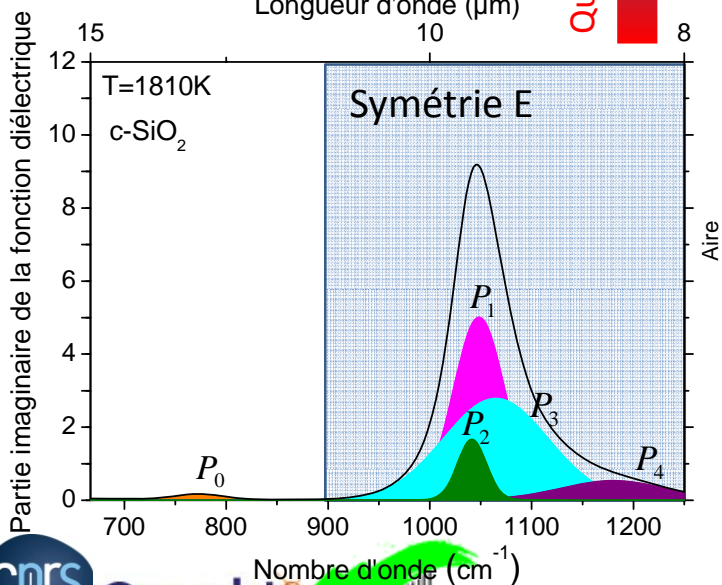
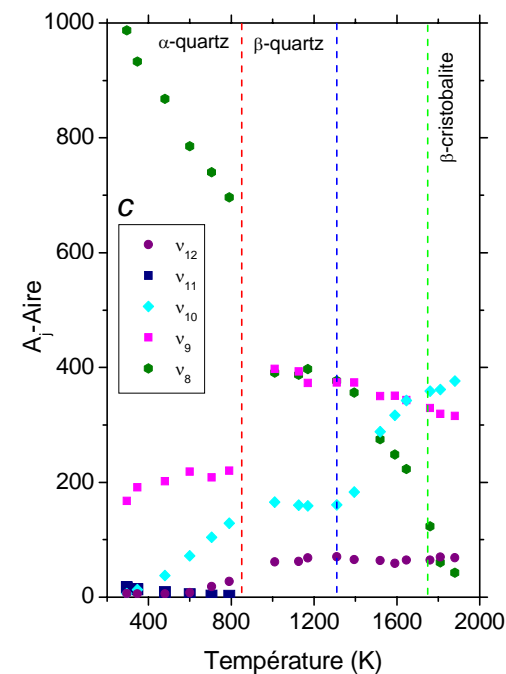
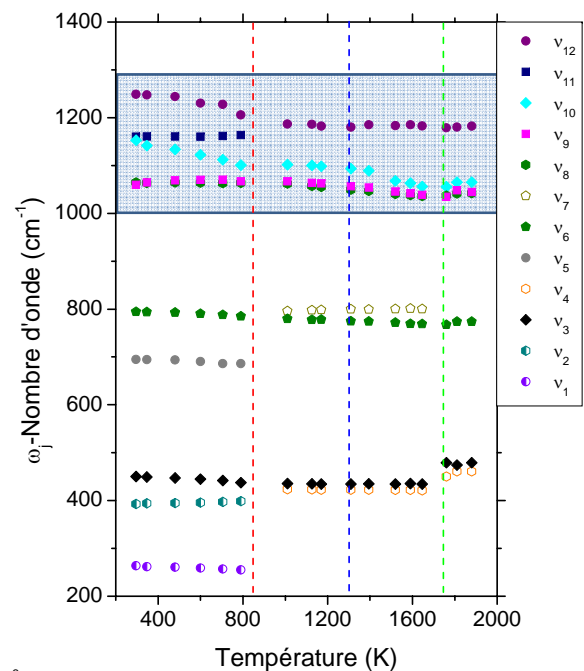
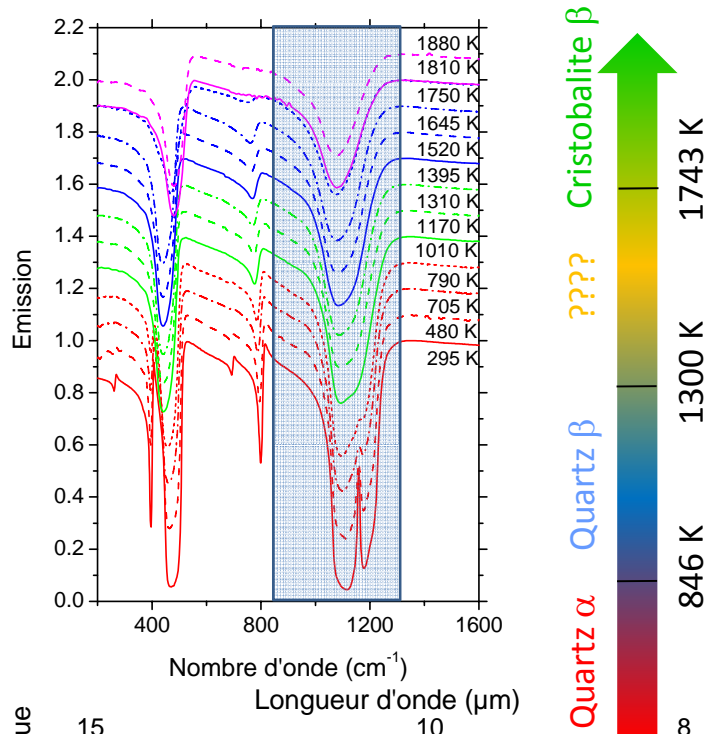
Silicate de baryum



Modèle Gaussien

De nombreuses composantes sont récurrentes dans les spectres des verres de silicates

Dynamique et transitions de phase de SiO₂



La réponse à haute température du système cristallin présente des similarités avec celles des verres.

Région haute fréquence caractérisée par 4 composantes :

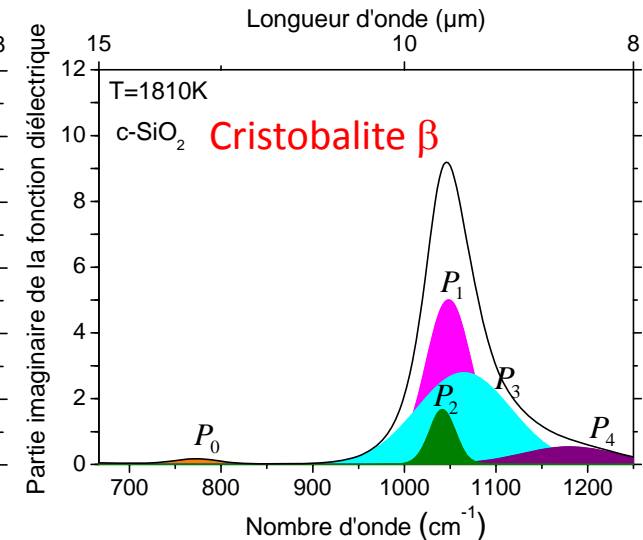
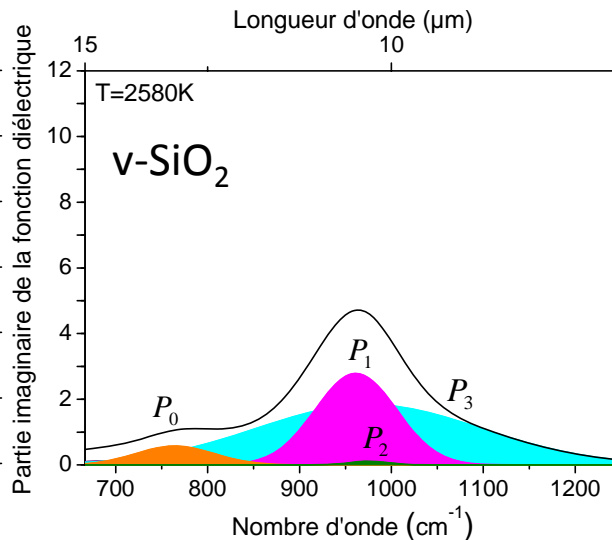
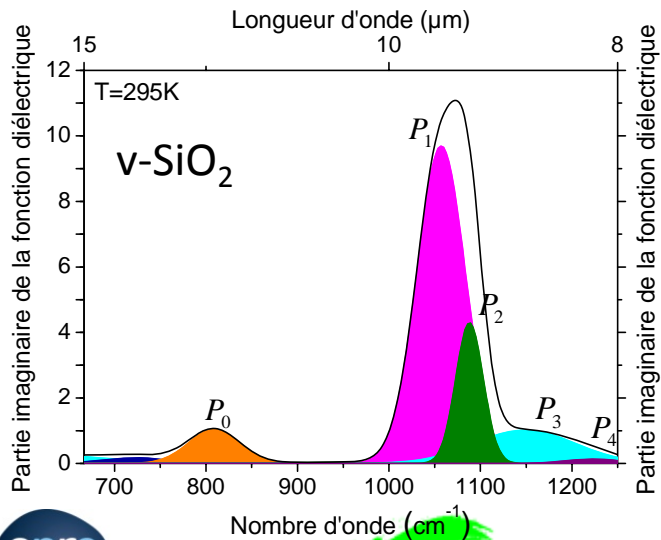
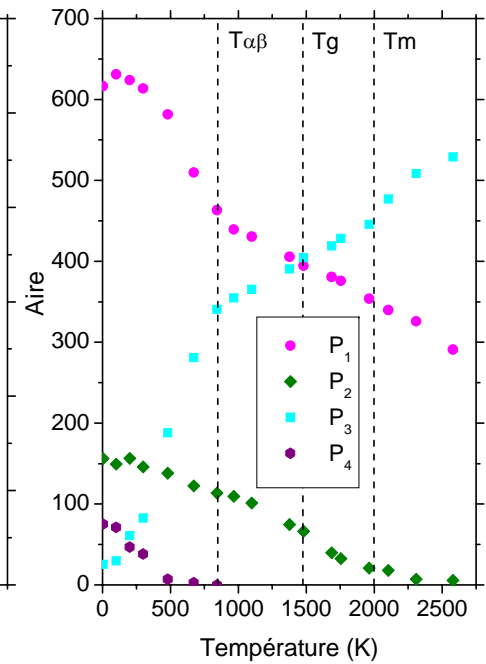
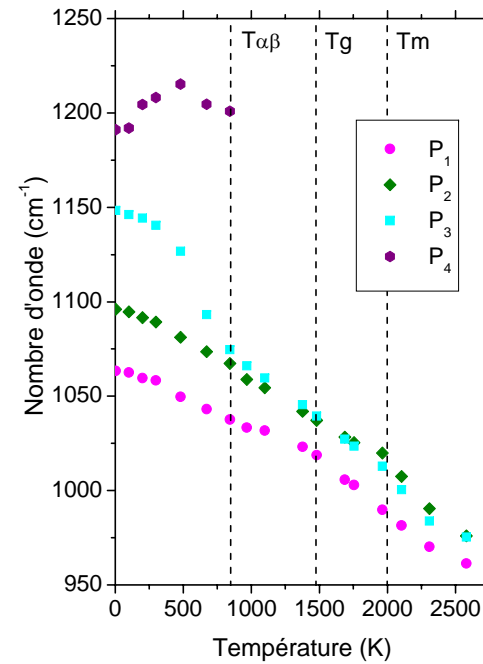
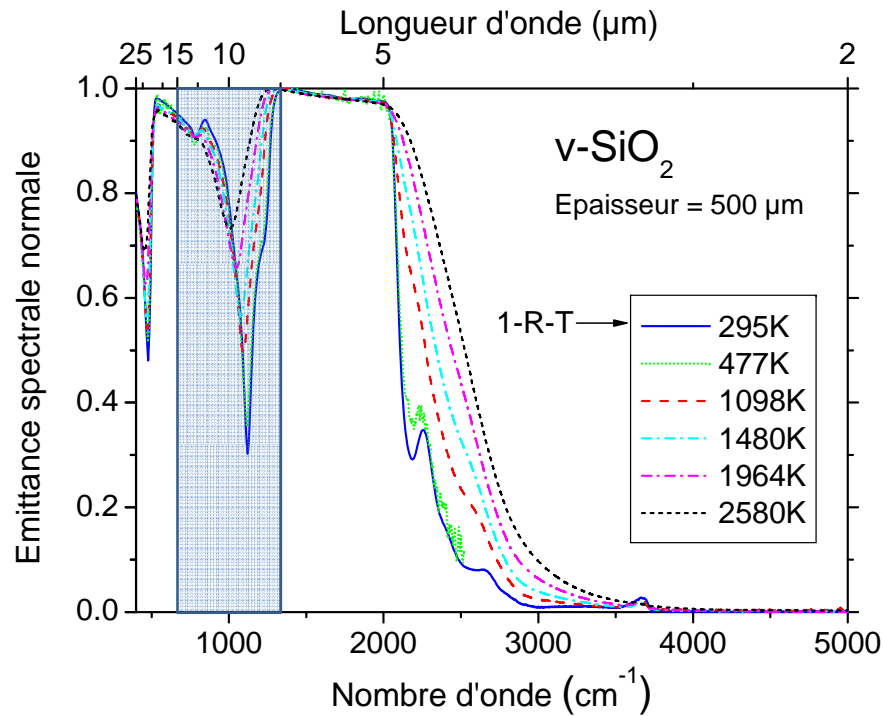
- P₁
- P₂ Principal phonon dans la phase quartz
- P₃ Mode activé par le désordre dynamique
- P₄

D. De Sousa Meneses et al.

Journal of Physics : Condensed Matter 26 255402 2014

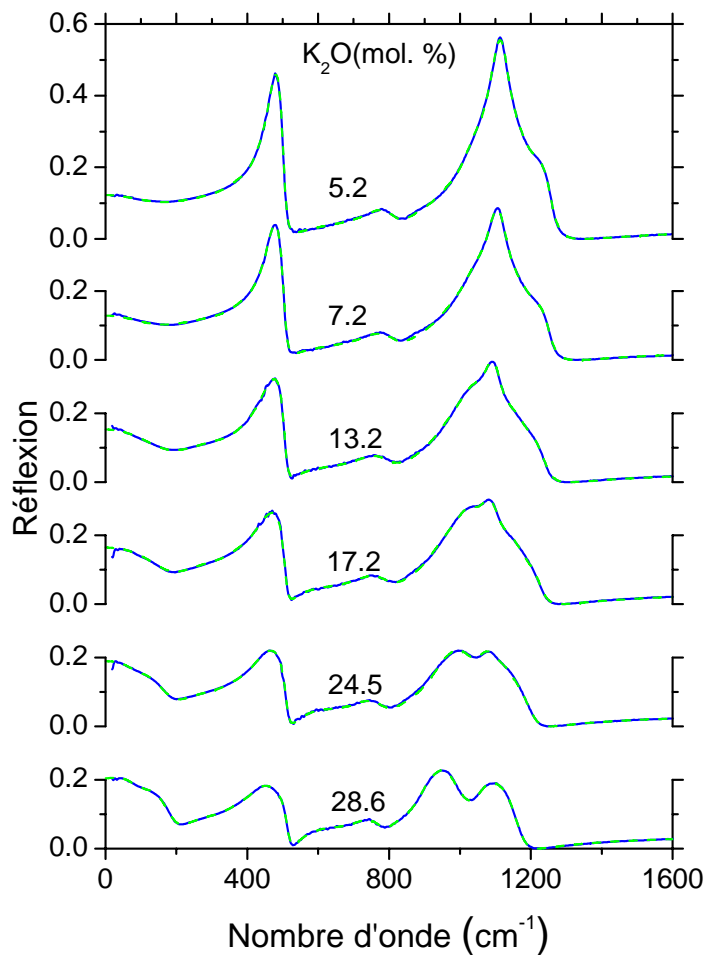
Ecole GDR verres/Du verre au liquide: mesures des propriétés et études structurales à haute température - 30/3-3/4/2015

Dynamique de la silice

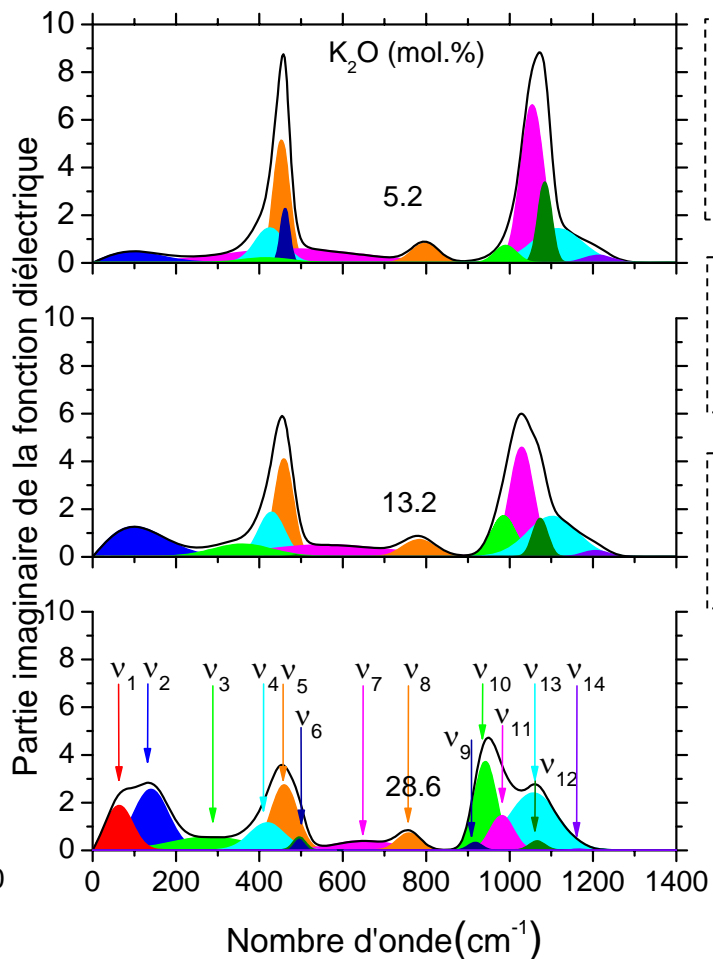


Dynamique et structure de verres

Verres du système $K_2O - SiO_2$



— Expérience - - - Ajustement



Forte évolution du spectre de réflexion avec l'augmentation de la teneur en K_2O .

En dessous de 200 cm^{-1} , modes de vibration associés au potassium.

Au dessus de 200 cm^{-1} , modes de vibration du réseau silicate.

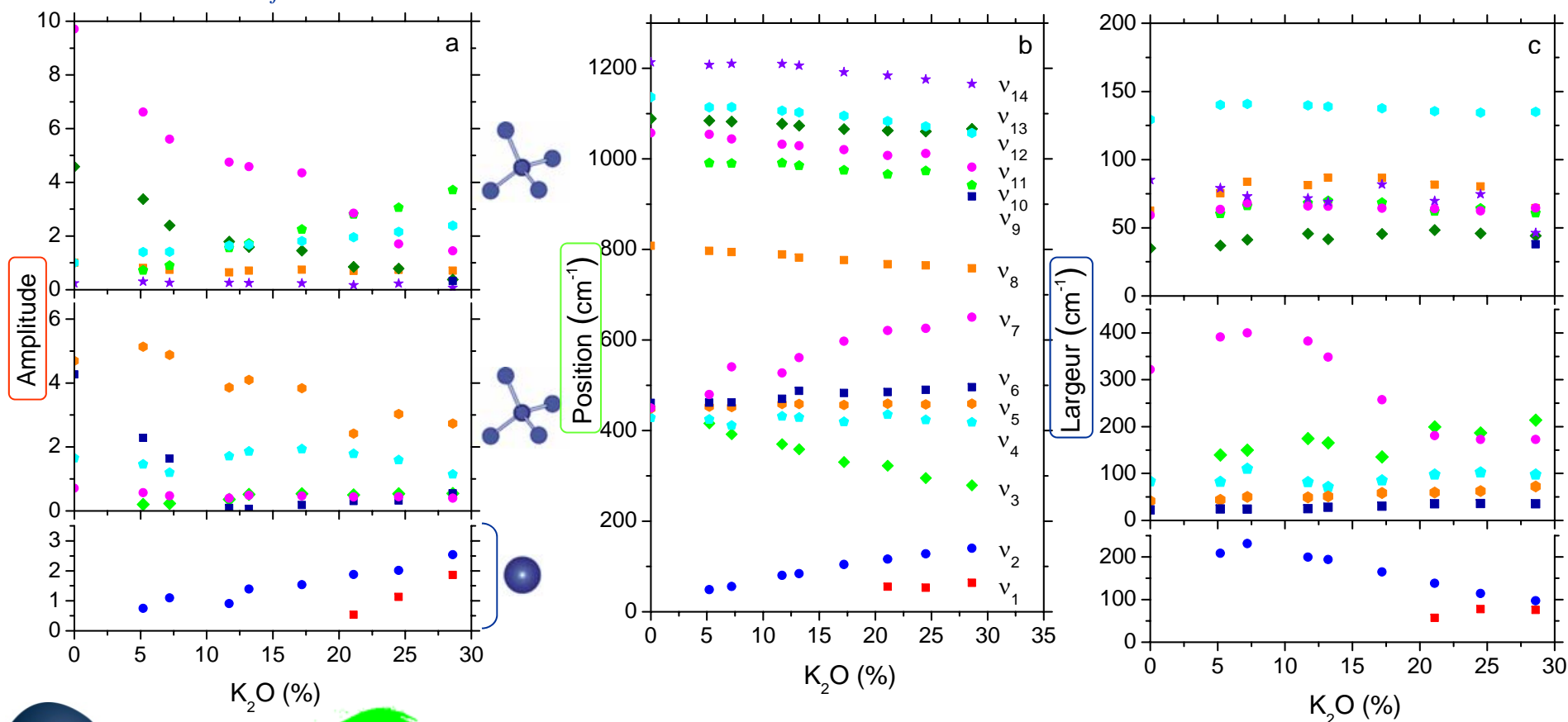
Possibilité d'extraire de l'information sur la microstructure des verres de ce système à courte et à moyenne distances.

Dynamique et structure des verres

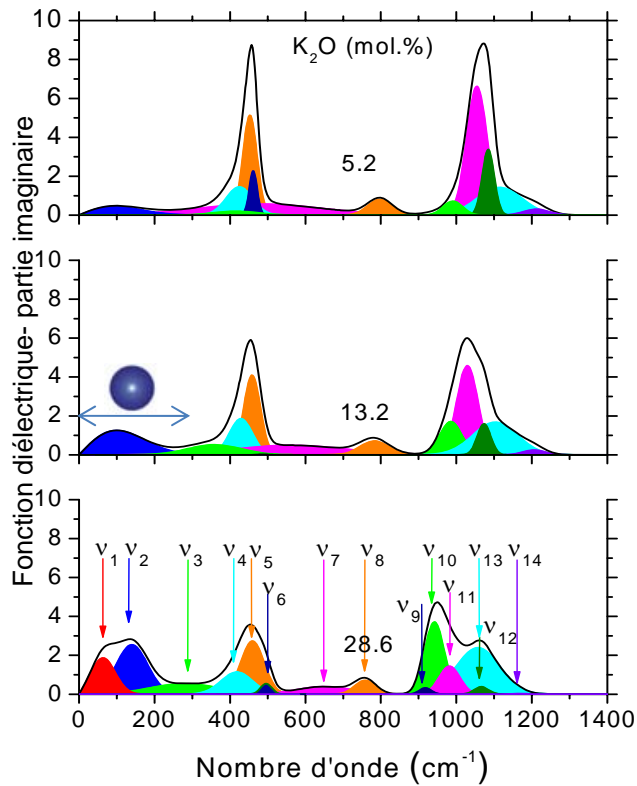
$$g_j(\omega) = \frac{2A_j}{\sqrt{\pi}} \left[D\left(2\sqrt{\ln 2} \frac{\omega + \omega_j}{\sigma_j}\right) - D\left(2\sqrt{\ln 2} \frac{\omega - \omega_j}{\sigma_j}\right) \right] + iA_j \left[e^{-4\ln 2 \left(\frac{\omega - \omega_j}{\sigma_j}\right)^2} - e^{-4\ln 2 \left(\frac{\omega + \omega_j}{\sigma_j}\right)^2} \right]$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_j g_j(\omega)$$

Fonction de Dawson: $D(x) = \exp(-x^2) \int_0^x \exp(t^2) dt$



Origine des composantes



- Oxygène pontant (BO)
- Oxygène non pontant (NBO)

Détermination des espèces Q_n

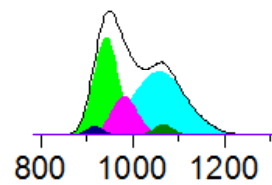
$$p(Q_4) = \frac{1}{\frac{1}{2(1-\delta)} \triangle + A_{NBO-Q_3}^{BO} \triangle + \frac{1}{2} A_{NBO-Q_2}^{BO} \triangle}$$

$$p(Q_3) = \frac{A_{NBO-Q_3}^{BO} \triangle}{\frac{1}{2(1-\delta)} \triangle + A_{NBO-Q_3}^{BO} \triangle + \frac{1}{2} A_{NBO-Q_2}^{BO} \triangle}$$

$$p(Q_2) = \frac{\frac{1}{2} A_{NBO-Q_2}^{BO} \triangle}{\frac{1}{2(1-\delta)} \triangle + A_{NBO-Q_3}^{BO} \triangle + \frac{1}{2} A_{NBO-Q_2}^{BO} \triangle}$$

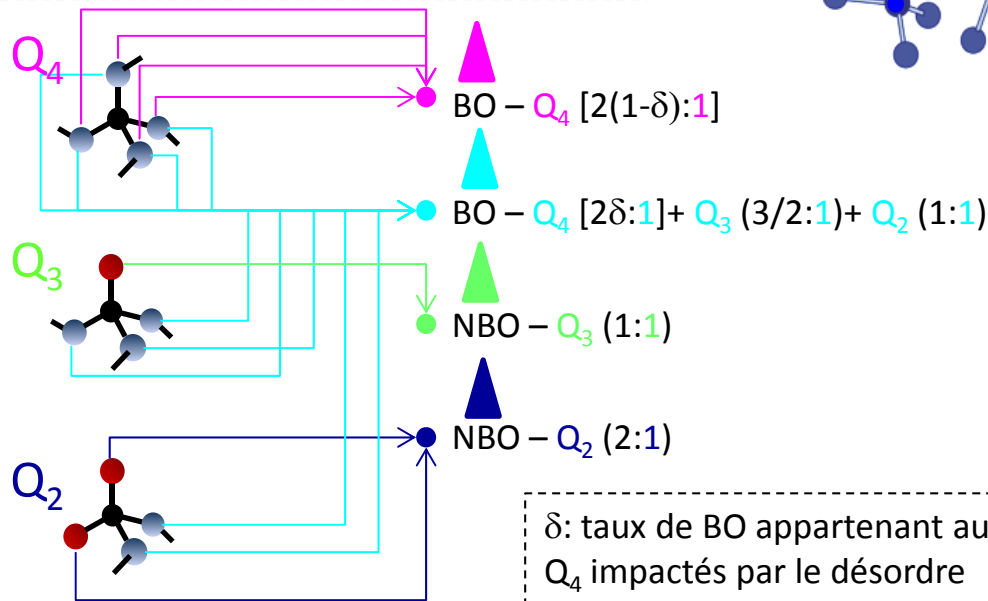
Rapport d'activité infrarouge : $A_{NBO}^{BO} = 0.8$

Impact du désordre dynamique : $\delta = 0.2$

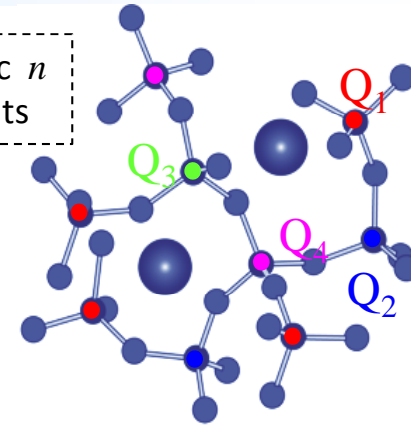


Q_n tétraèdre avec n oxygènes pontants

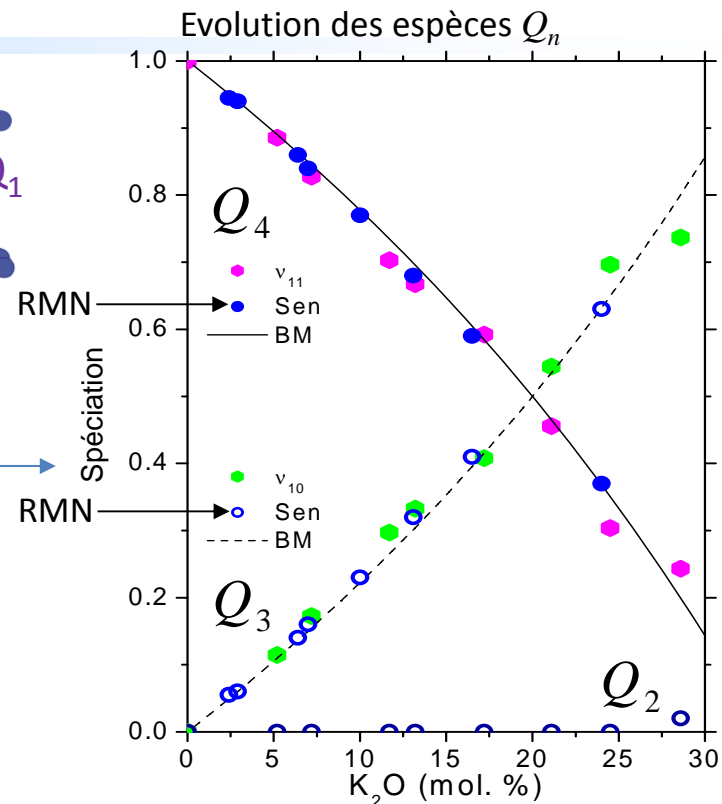
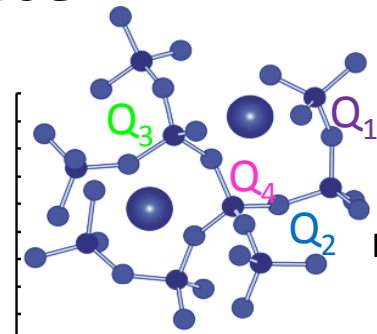
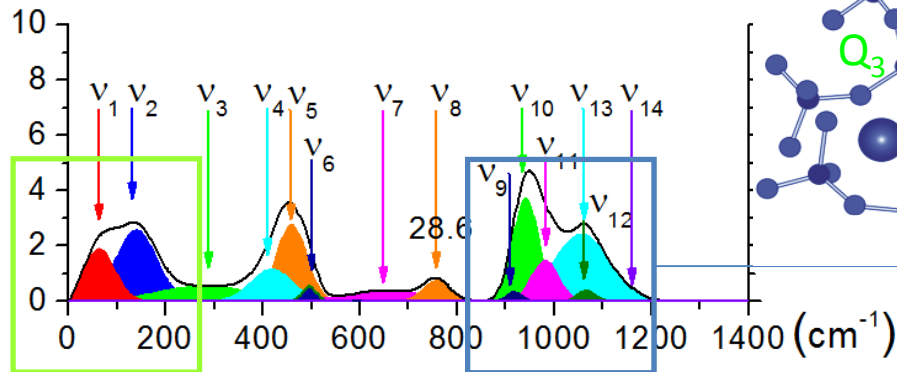
Hypothèse : existence de modes localisés signant les espèces Q_n



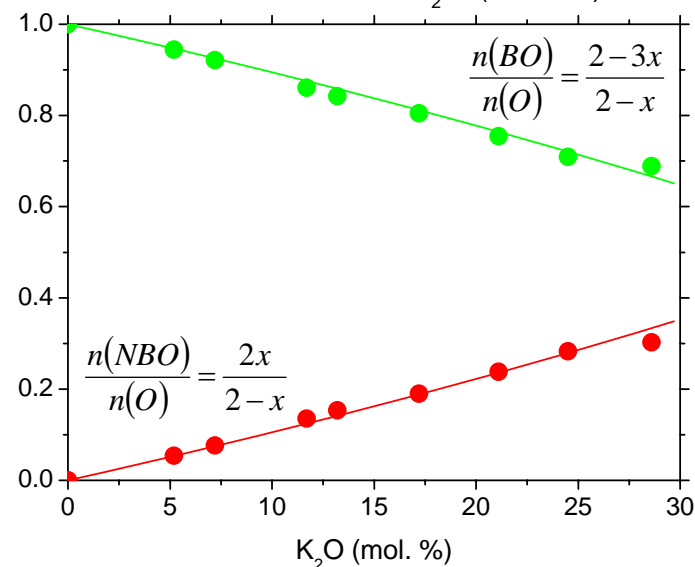
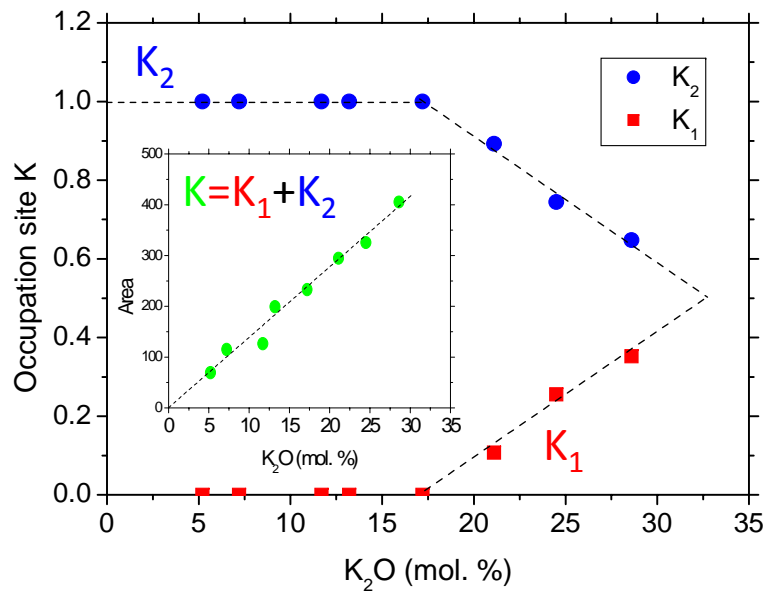
δ : taux de BO appartenant aux Q₄ impactés par le désordre dynamique



Ordre à courte distance



Nombre de sites et occupations par les ions K



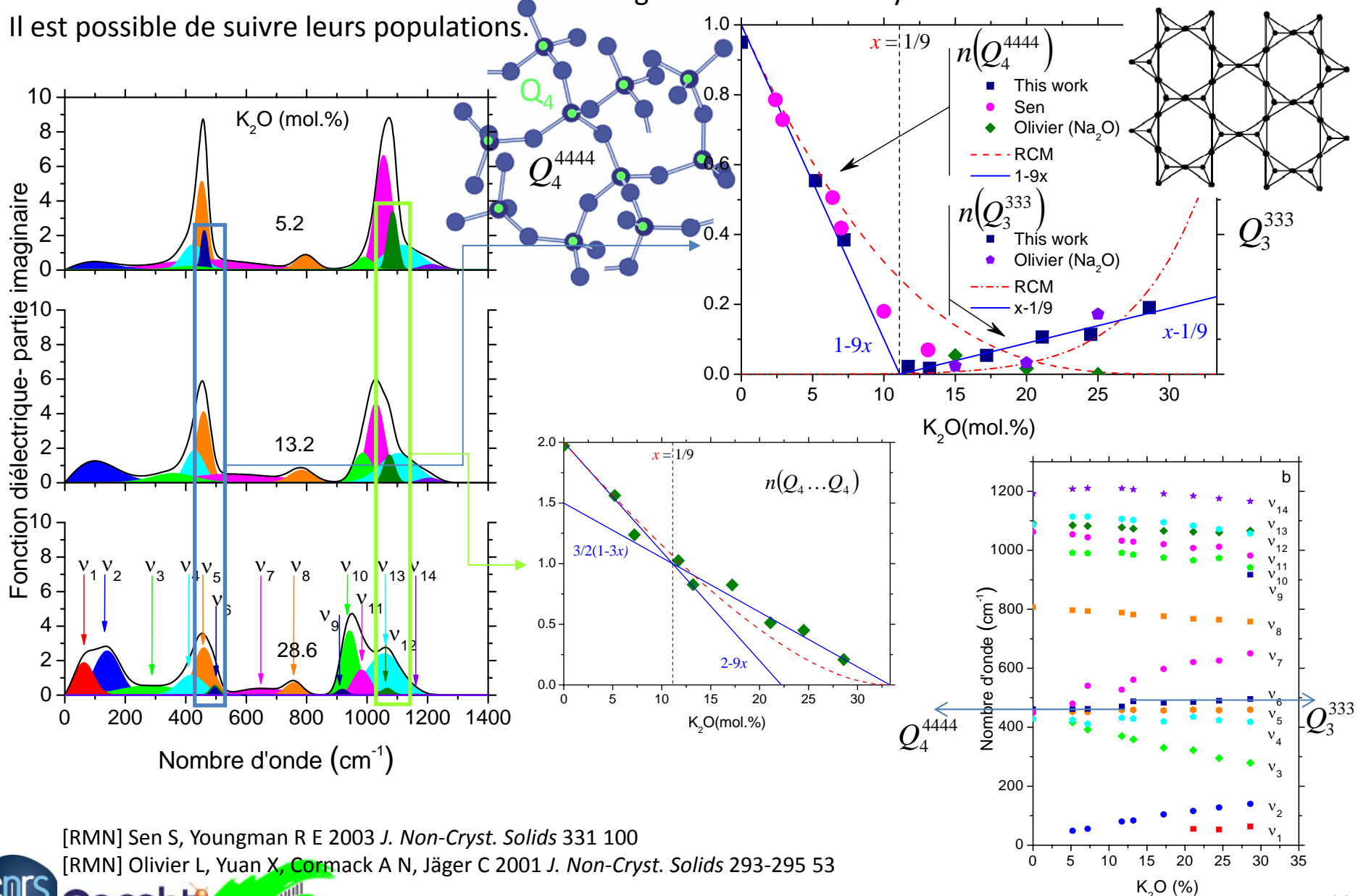
[RMN] Sen S, Youngman R E 2003 *J. Non-Cryst. Solids* 331 100

[BM] Modèle binaire



Ordre à moyenne distance

Certains modes montrent l'existence de clusters signant un ordre à moyenne distance. Il est possible de suivre leurs populations.



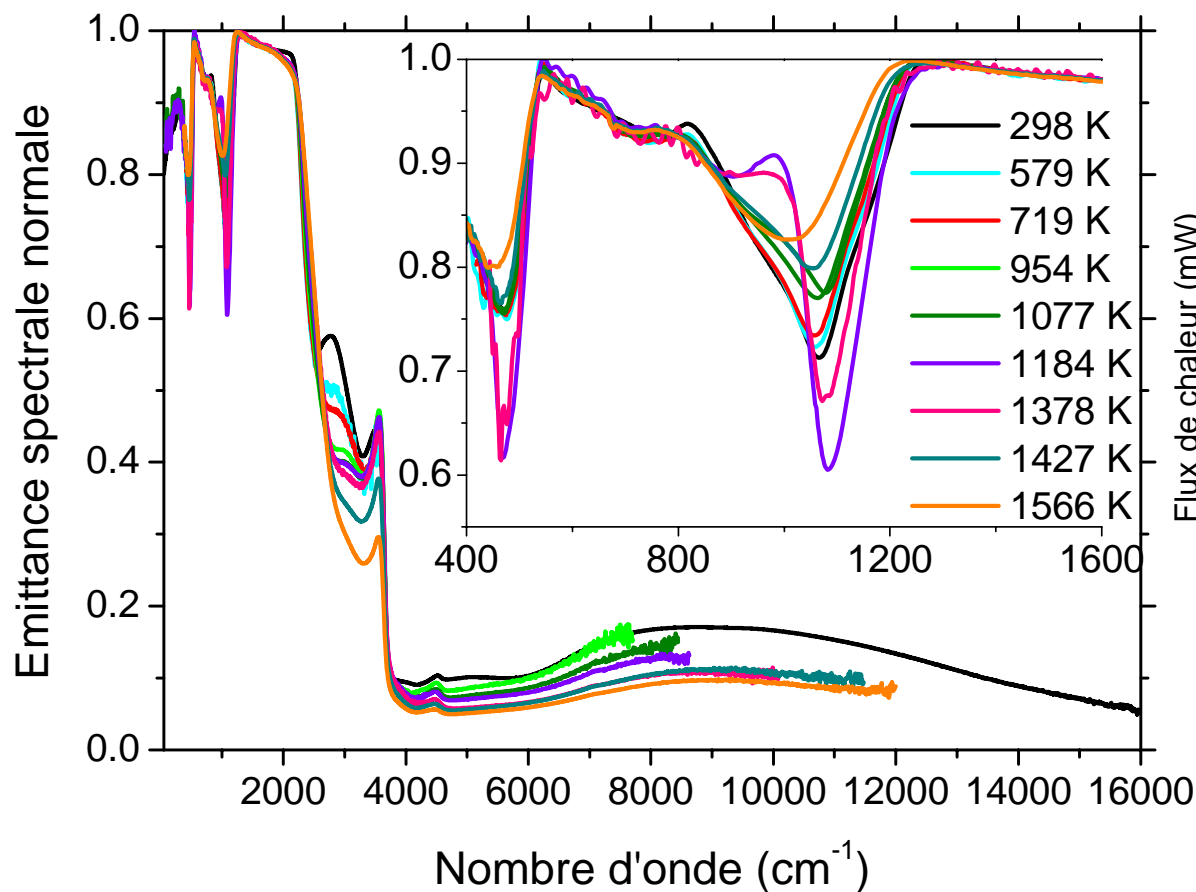
[RMN] Sen S, Youngman R E 2003 *J. Non-Cryst. Solids* 331 100

[RMN] Olivier L, Yuan X, Cormack A N, Jäger C 2001 *J. Non-Cryst. Solids* 293-295 53

Comportement en température

Verre $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$

$13.5 \text{ Na}_2\text{O} - 10.7 \text{ CaO} - 75.7 \text{ SiO}_2 - 0.04 \text{ Fe}_2\text{O}_3$

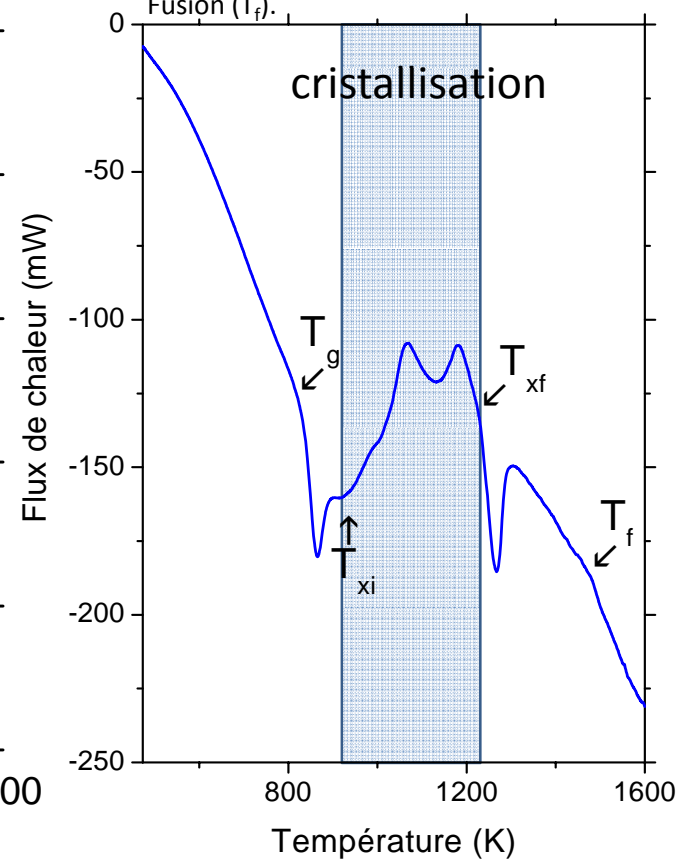


Calorimétrie différentielle à balayage (DSC):

Transition vitreuse (T_g)

Cristallisation ($T_{xi} - T_{xf}$)

Fusion (T_f).

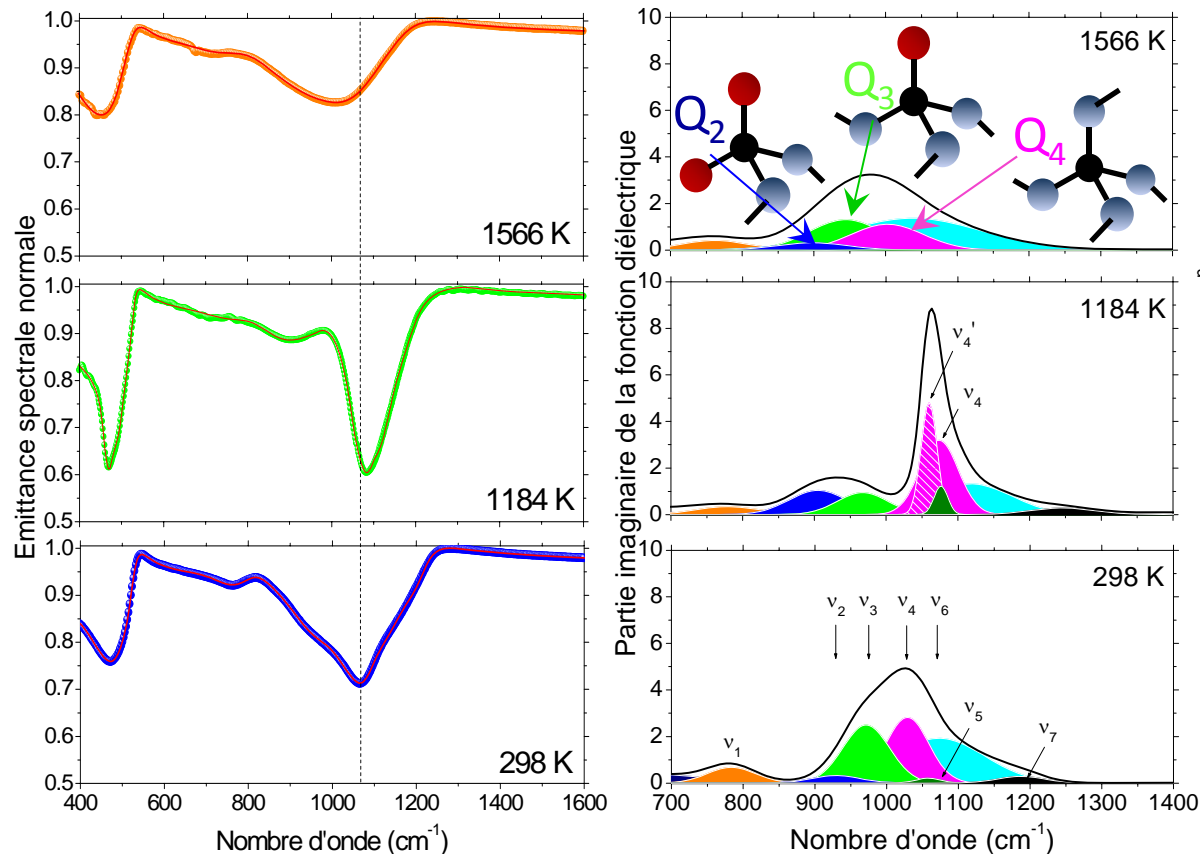


L'acquisition de spectres d'émission est aussi possible au cours de la cristallisation du verre et dans la phase liquide

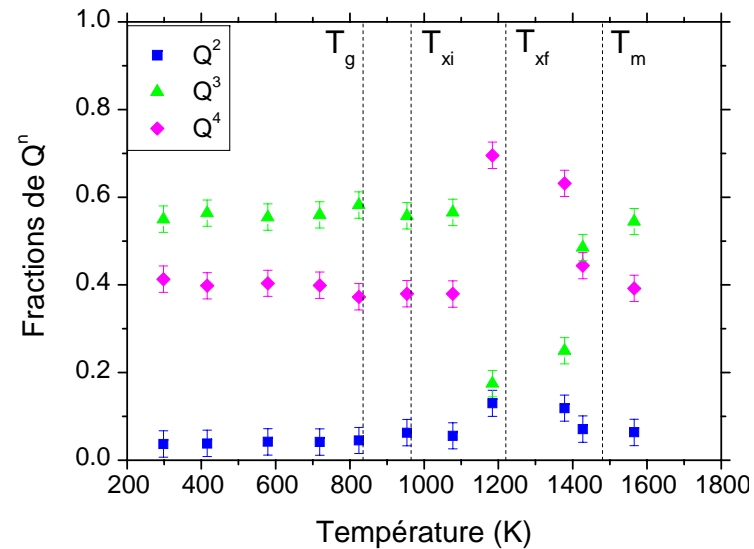
Comportement en température

Verre $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$

13.5 Na_2O – 10.7 CaO – 75.7 SiO_2 – 0.04 Fe_2O_3



Possibilité de suivre les fractions de Q_n en fonction de la température

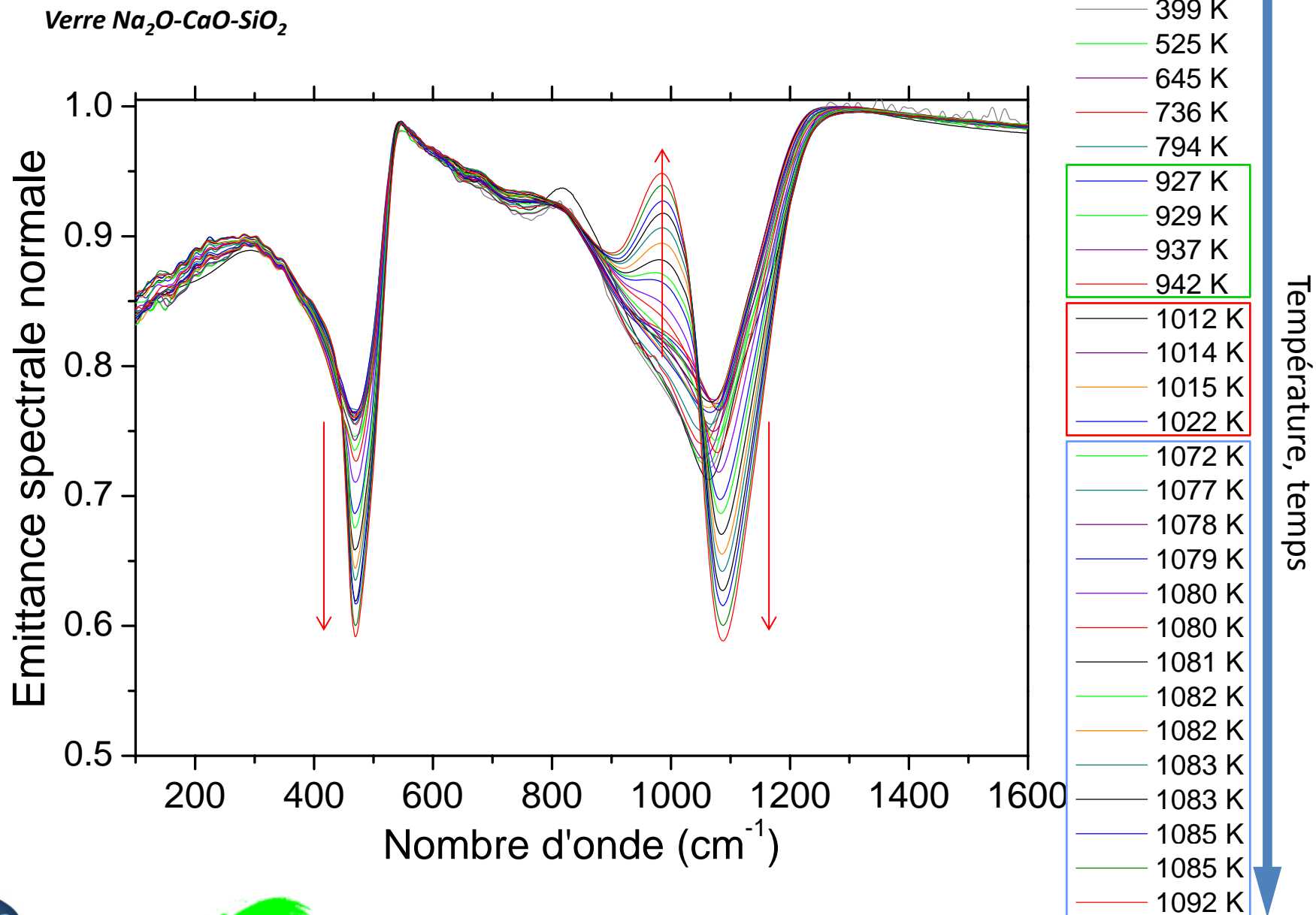


Forte évolution des Q_n au moment de la cristallisation ($T_{xi} - T_{xf}$)

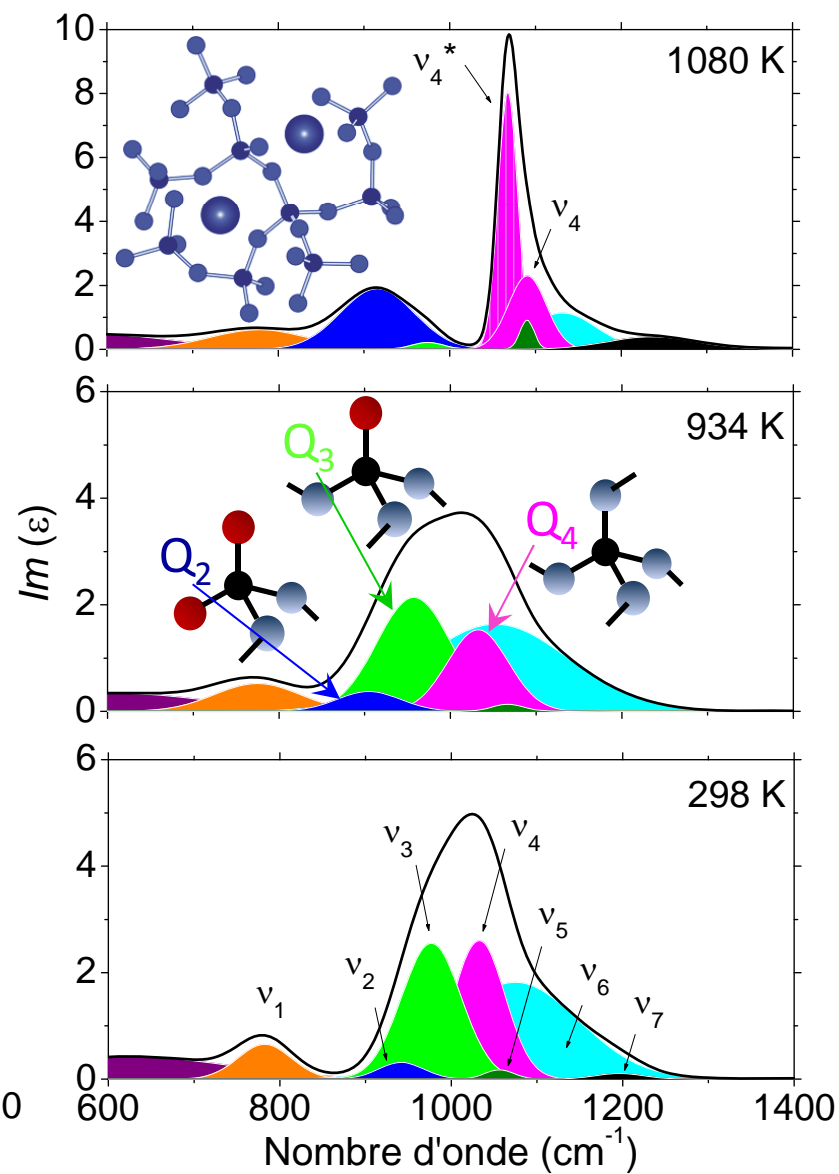
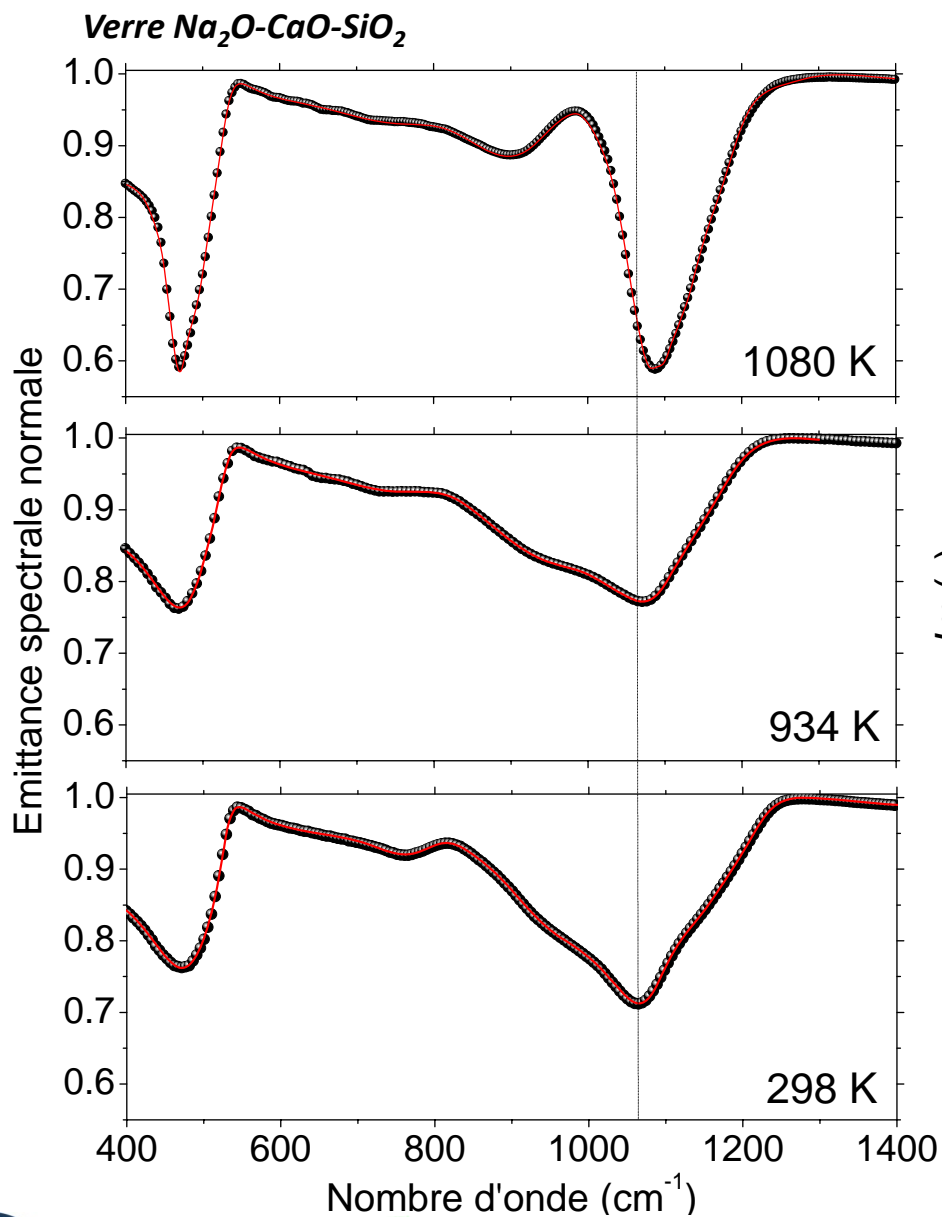
Composition (mol. %)	Q_2 (%)	Q_3 (%)	Q_4 (%)	Technique
0.04 Fe_2O_3 – 13.5 Na_2O – 10.7 CaO - 75.7 SiO_2	4 ± 3	55 ± 3	41 ± 3	IR
0.01 Fe_2O_3 – 13.8 Na_2O – 10.7 CaO - 75.5 SiO_2	3.4 ± 3	58 ± 2	38 ± 2	RMN

298K

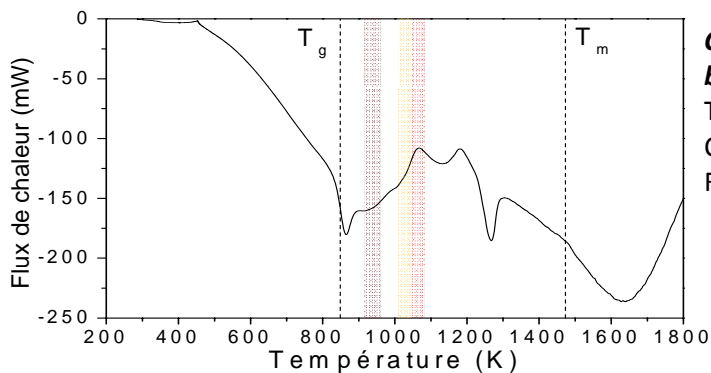
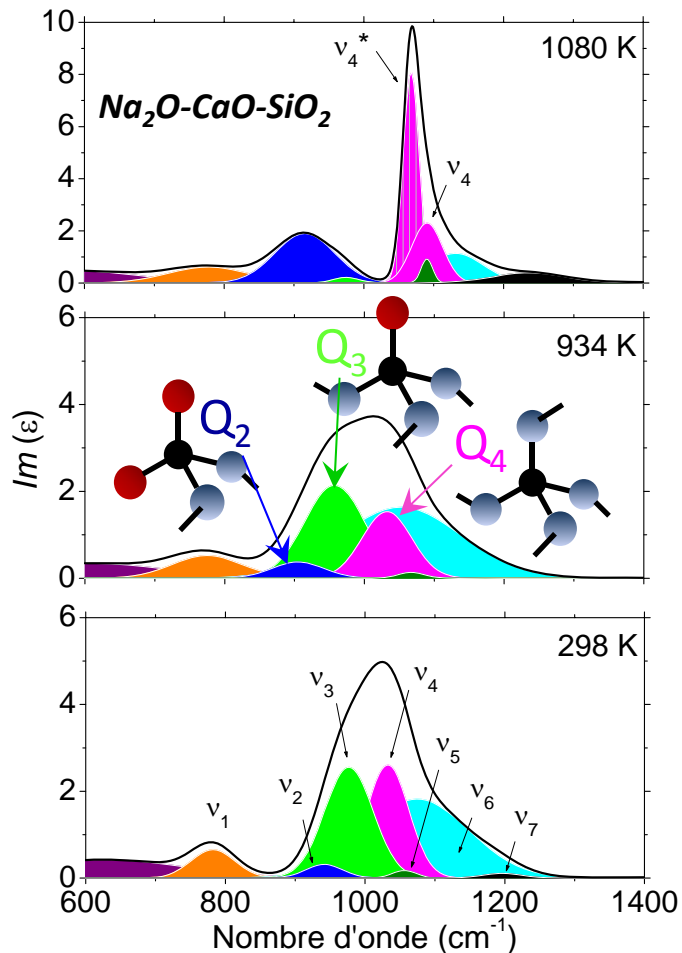
Suivi in situ de la dévitrification



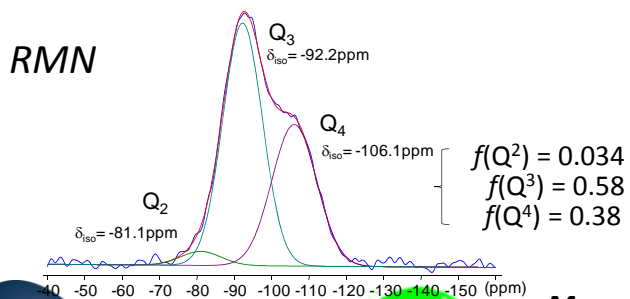
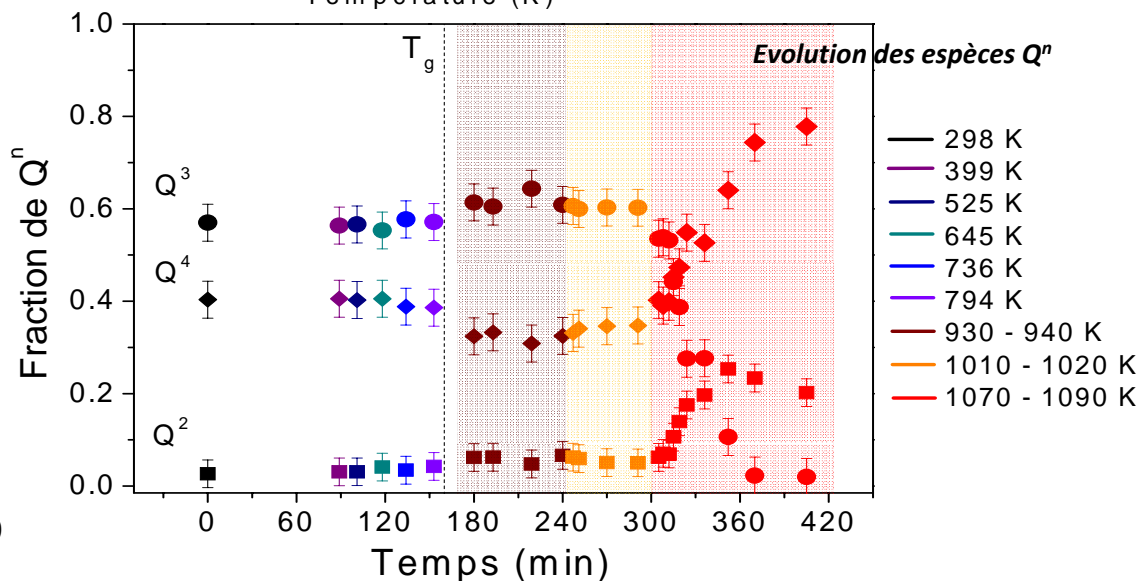
Suivi in situ de la dévitrification



Suivi in situ de la dévitrification



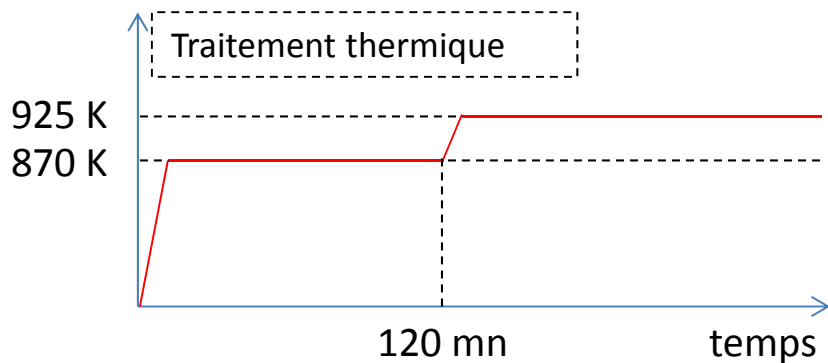
Calorimétrie différentielle à balayage (DSC):
 Transition vitreuse (T_g)
 Cristallisation ($T_{xi} - T_{xf}$)
 Fusion (T_m).



Augmentation des unités Q^2 et Q^4 pendant la phase de cristallisation, quasi disparition des Q^3 .

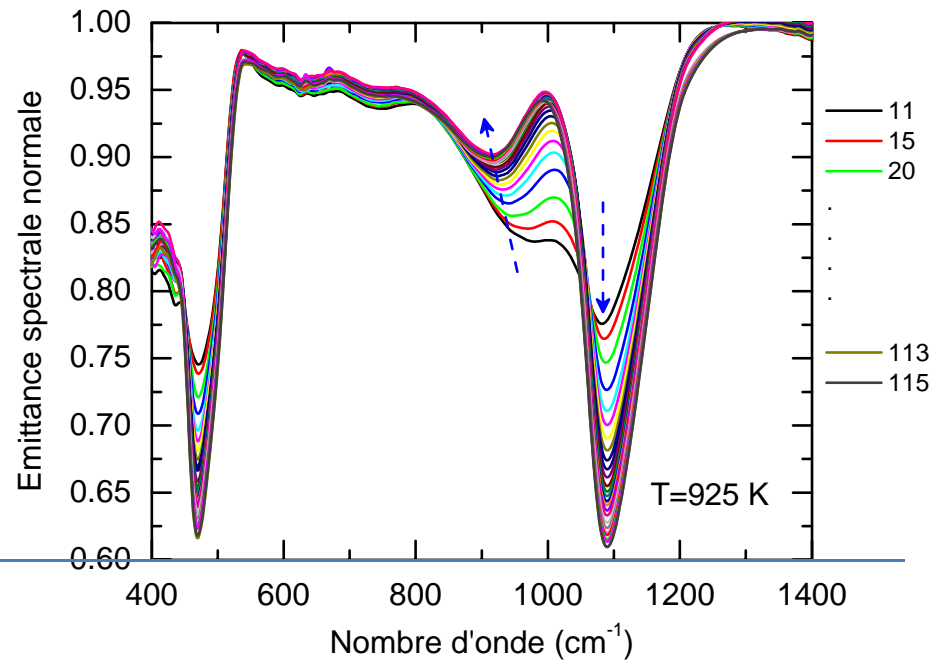
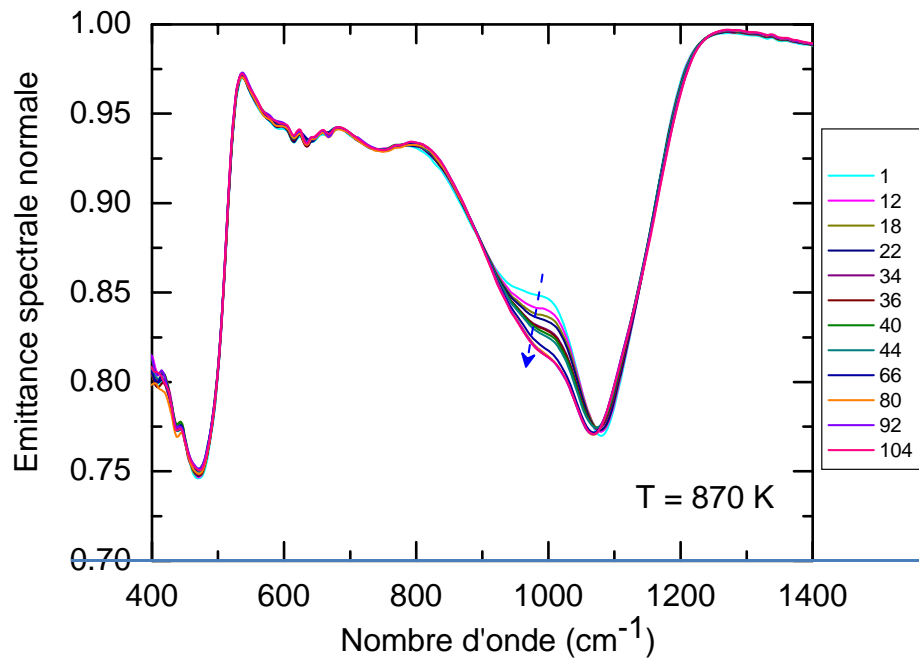
Relaxation structurale

Verre binaire de composition $(\text{Na}_2\text{O})_{0.27} (\text{SiO}_2)_{0.73}$

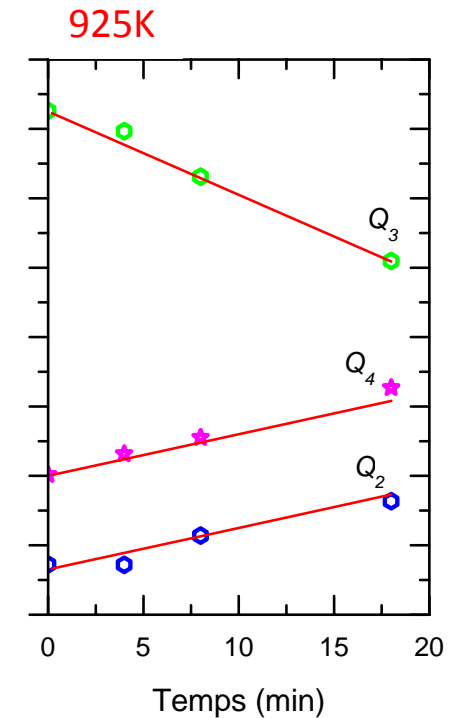
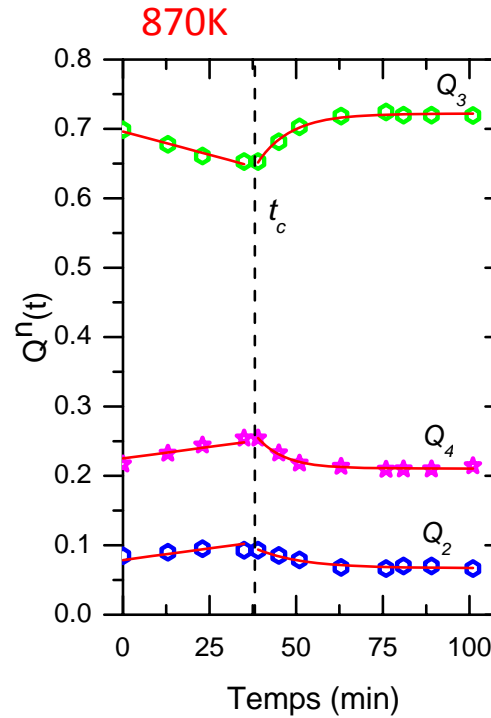
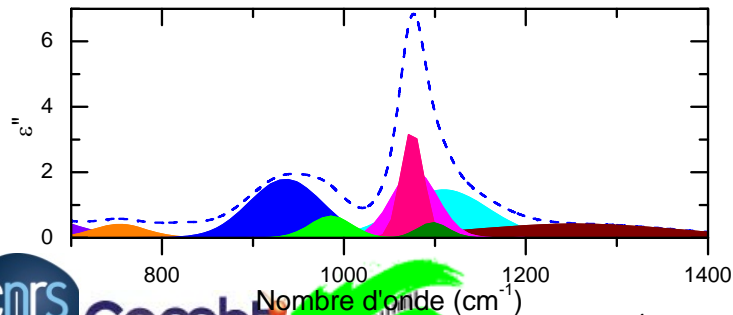
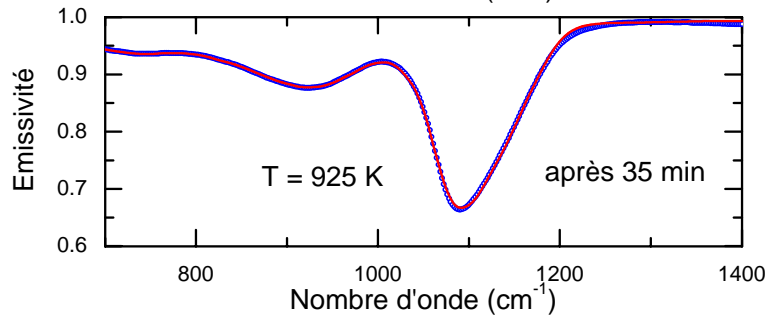
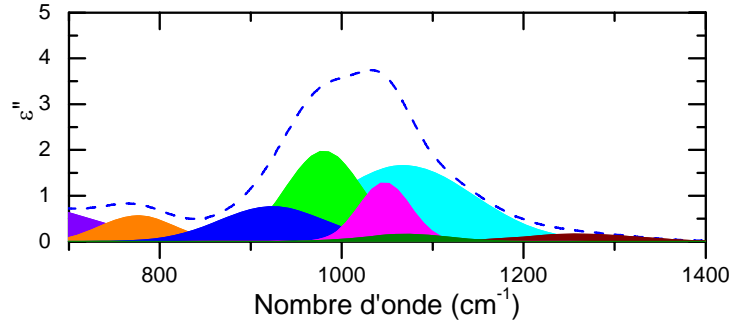
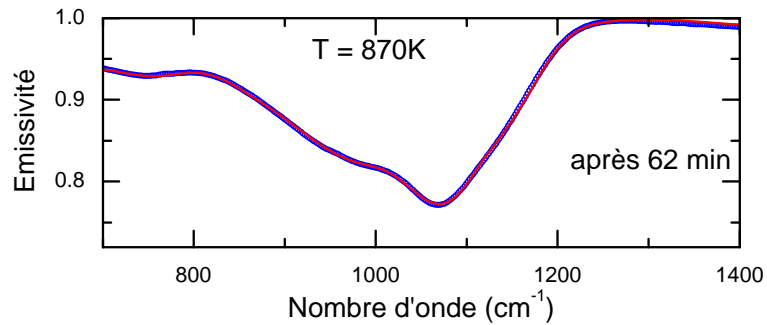


Tg du verre : ~730K

Acquisition de spectres en continu pendant les phases de recuit à 870 K et 925K



Relaxation structurale



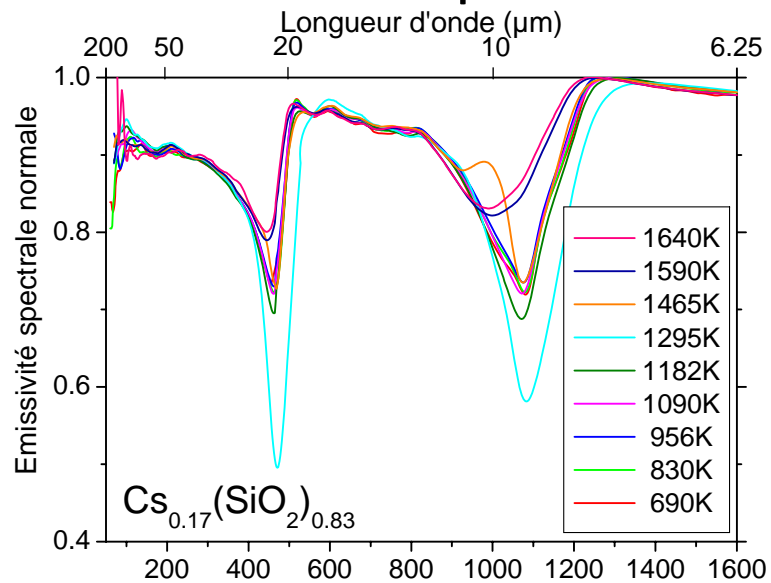
Le recuit à 870 K ne conduit pas à la cristallisation du verre.
Déplacement de l'équilibre : $2Q_3 \Leftrightarrow Q_2 + Q_4$

Apparition d'un temps critique t_c au-delà duquel le système change de régime de relaxation ($\tau \sim 10mn$):

$$Q_n(t) = c_n \exp\left(-\frac{t-t_c}{\tau}\right) + d_n$$

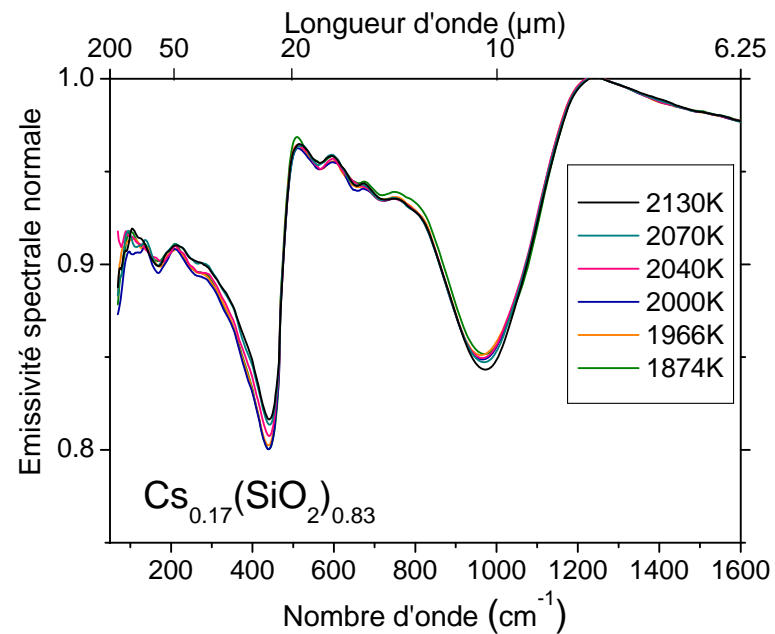
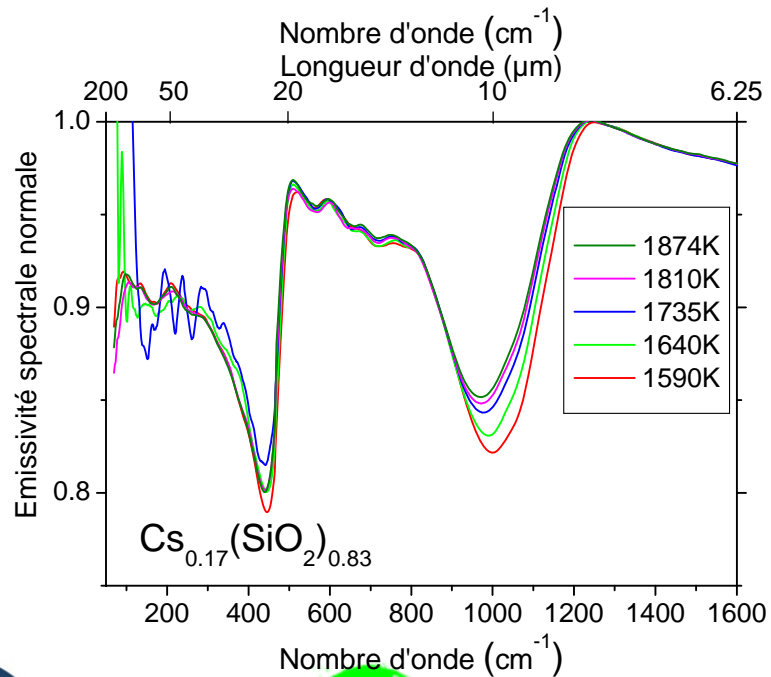
Le recuit à 925 K déclenche la phase de cristallisation après une vingtaine de minutes.

Du verre au liquide haute température

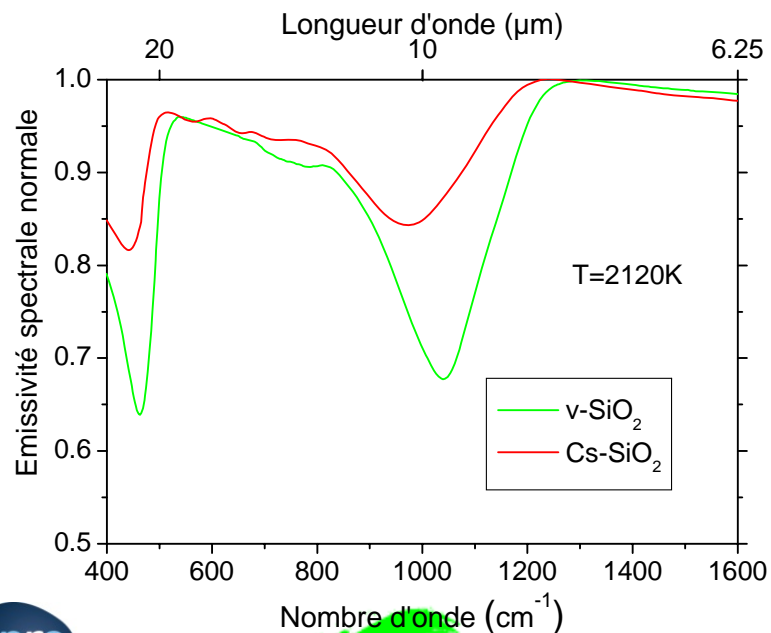
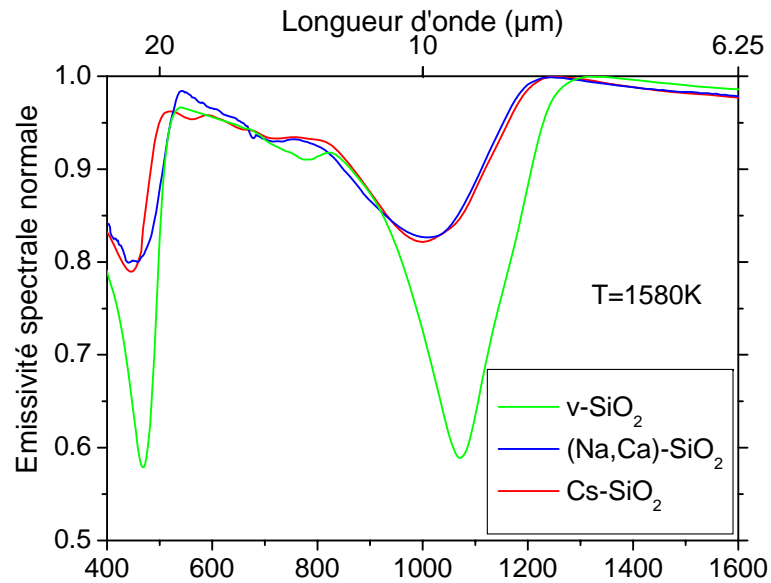


Début de cristallisation visible à 1182K
Fusion autour de 1500K

Inversion de tendance dans la phase liquide
aux environs de 1900K

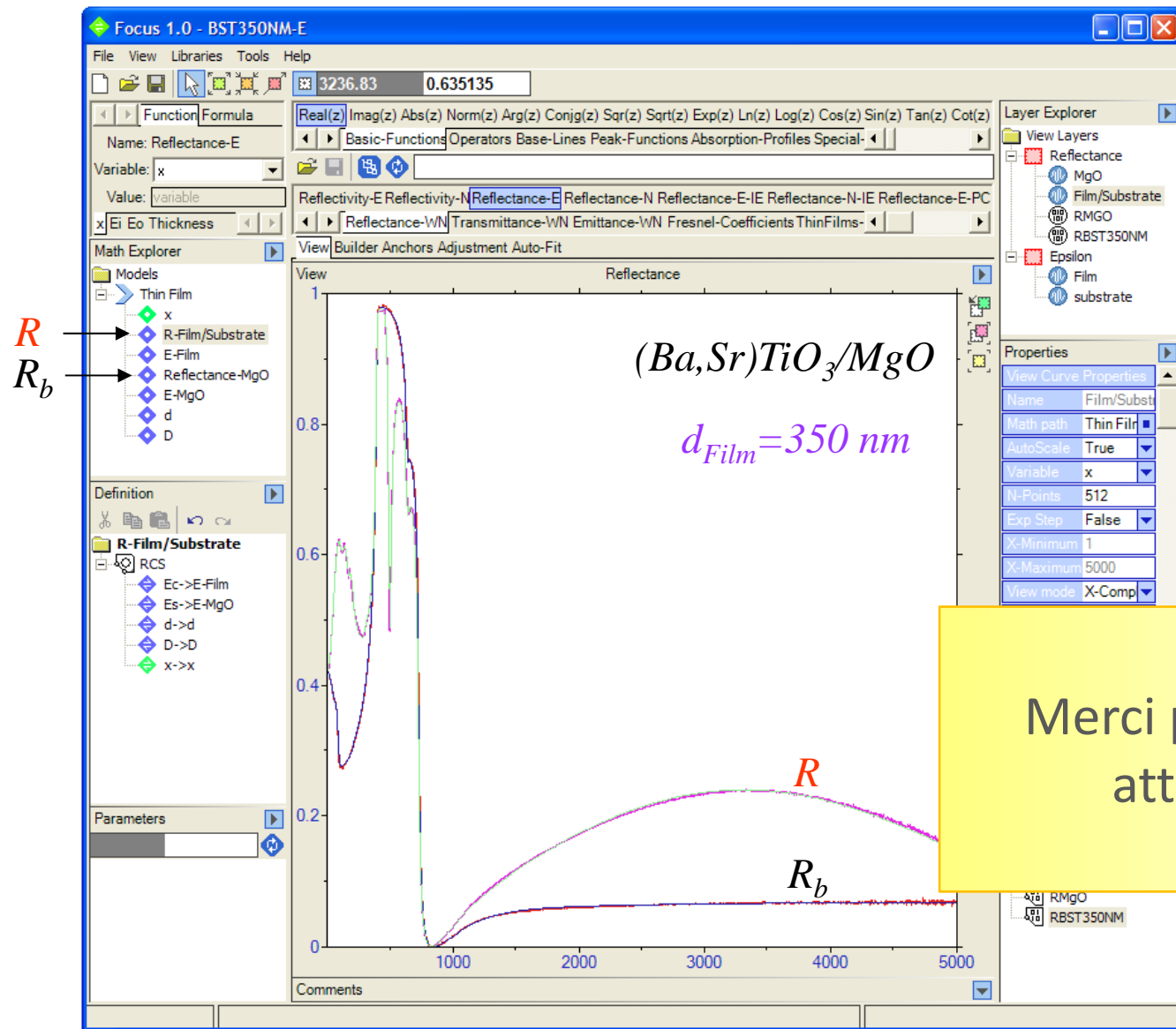


Comparaison liquides haute température



La réponse de la phase liquide dépend fortement du degré de polymérisation et de la composition.

Logiciel FOCUS



Merci pour votre attention

<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/pot/software/focus.html>