

Utilisation de la Spectrométrie Raman dans l'étude de la cristallisation

Daniel Neuville, IPGParis

Dominique de Ligny, Université Lyon 1

Plan de l'exposé

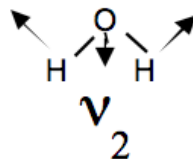
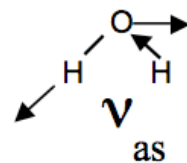
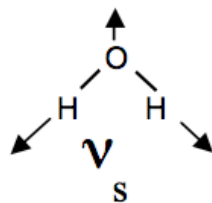
1. *Oscillateurs et Phonons: Rappel Théorique*
2. *La Spectrométrie Raman: Rappel Théorique*
3. *Raman en pratique: Paramètres instrumentaux et expérimentaux*
4. *Cristallisation hétérogène: Détermination spatiale des phases*
5. *Cristallisation homogène ex situ: Détermination des mécanismes*
6. *Cristallisation homogène in situ: Etude cinétique*
7. *Démixtion in situ: Suivi des transformations en température*

1. Les modes de vibration d'une molécule

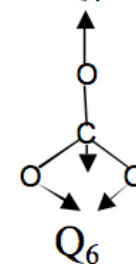
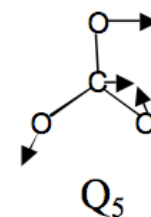
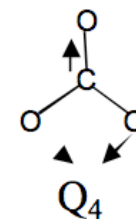
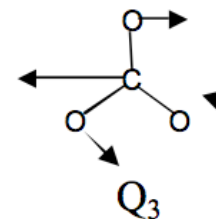
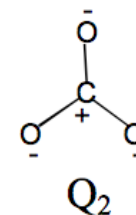
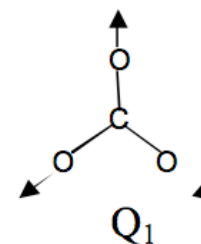
3 degrés de liberté par atome

Pour une molécule

- 3 translations
- 3 rotations
- $3n-6$ vibrations

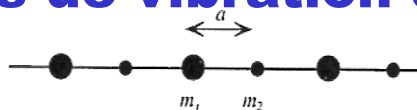


Ex: H_2O

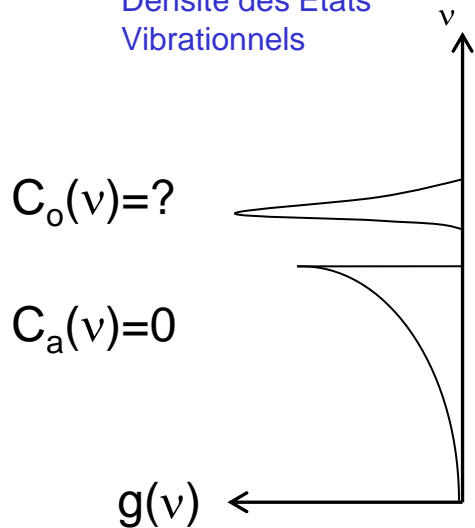


Ex: CO_3

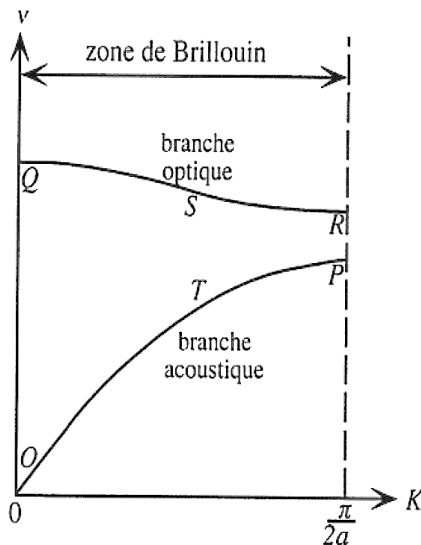
1. Les différents modes de vibration dans le solide



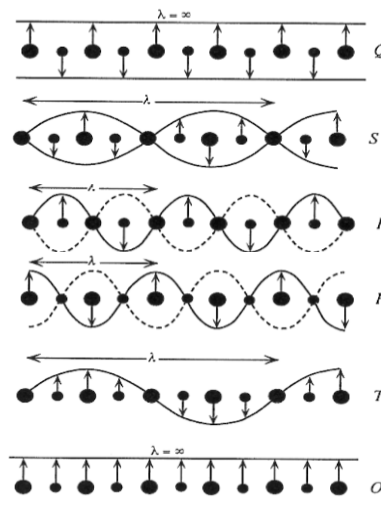
Densité des Etats
Vibrationnels



Relations de dispersion



Mouvements des atomes



Solide de n atomes avec n très grand donc $3n-6 \cong n$

Maille de Z unités formulaires de N atomes:

- 3 modes acoustiques
- $3NZ-3$ modes optiques

En Raman on ne voit que les modes optiques au centre de la zone de Brillouin:

Vision partielle de la Densité des Etats Vibrationnels $g(v)$

Chaque mode a une constante de Couplage $C_i(v)$

1. Modes actifs en Raman et en absorption Infra-Rouge

IR

Interaction entre le champ électrique oscillant et le moment dipolaire μ de la molécule

Condition de signal : changement possible de μ le long de la vibration

Raman

La molécule doit être polarisable, i.e. posséder un moment dipolaire induit : $\mu = \alpha E$ où α est un tenseur de polarisabilité

Règles de sélection

μ en IR (x y z)

α en Raman ($x^2, y^2, z^2, xy, yz, xz$)

On utilise les deux dernières colonnes des tables de caractères.

Règle d'exclusion si centre d'inversion

- mode polaire: inactif en Raman (actif en IR)
- mode non-polaire: actif en Raman (inactif en IR)

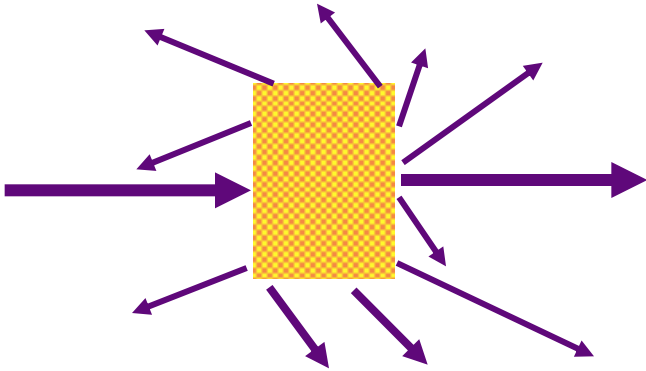
2. Spectrométrie Raman - Découverte

Sir C.V. Raman
découvrit l'effet
Raman en 1928
avec son
étudiant K.S.
Krishnan



Il obtient le
prix Nobel de
Physique en
1930

2. Diffusions de la lumière

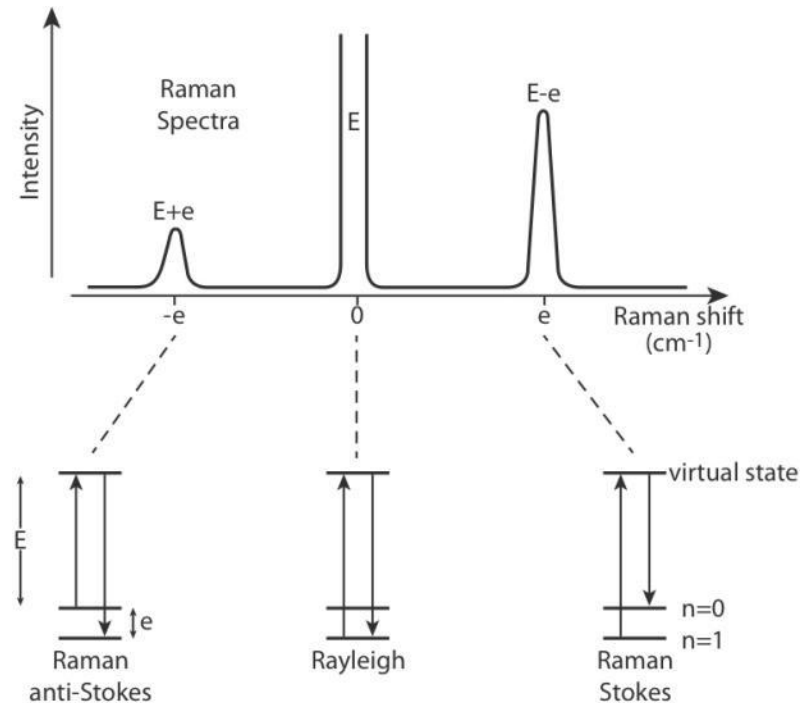


Quand on soumet un échantillon transparent à une onde électromagnétique monochromatique, la majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une petite partie de la lumière est **DIFFUSEE** (changement de direction de propagation n'obéissant pas aux lois de l'optique géométrique).

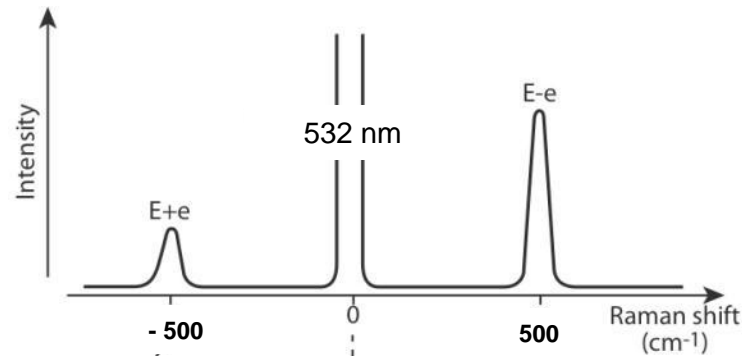
L'analyse en fréquence de cette lumière diffusée met alors en évidence :

-une composante de même longueur d'onde que le faisceau incident, **diffusion ELASTIQUE**
 $1/10^4$

-une composante de longueur d'onde différente du faisceau incident, **diffusion INELASTIQUE**,
ici diffusion **RAMAN**
 $1/10^8$



2. Le Décalage Raman



Il est observé un décalage entre la longueur d'onde du laser et la lumière diffusée inélastiquement traditionnellement exprimé comme un **nombre d'onde en cm^{-1}**

Exemple:

Laser à $\lambda_0 = 532 \text{ nm} = 532 \cdot 10^{-7} \text{ cm}$ d'où $\nu_0 = 18797 \text{ cm}^{-1}$

Ici décalage de $\nu = 500 \text{ cm}^{-1}$

Fréquence $f = c \cdot \nu = 3 \cdot 10^6 \times 500 = 1.5 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} = 1.5 \text{ GHz}$

En Stock

$\nu_0 - \nu = 18797 - 500 = 18297 \text{ cm}^{-1}$ soit $\lambda_S = 547 \text{ nm}$

En Anti Stock

$\nu_0 + \nu = 18797 + 500 = 19297 \text{ cm}^{-1}$ soit $\lambda_{AS} = 518 \text{ nm}$

2. Interaction lumière/matière

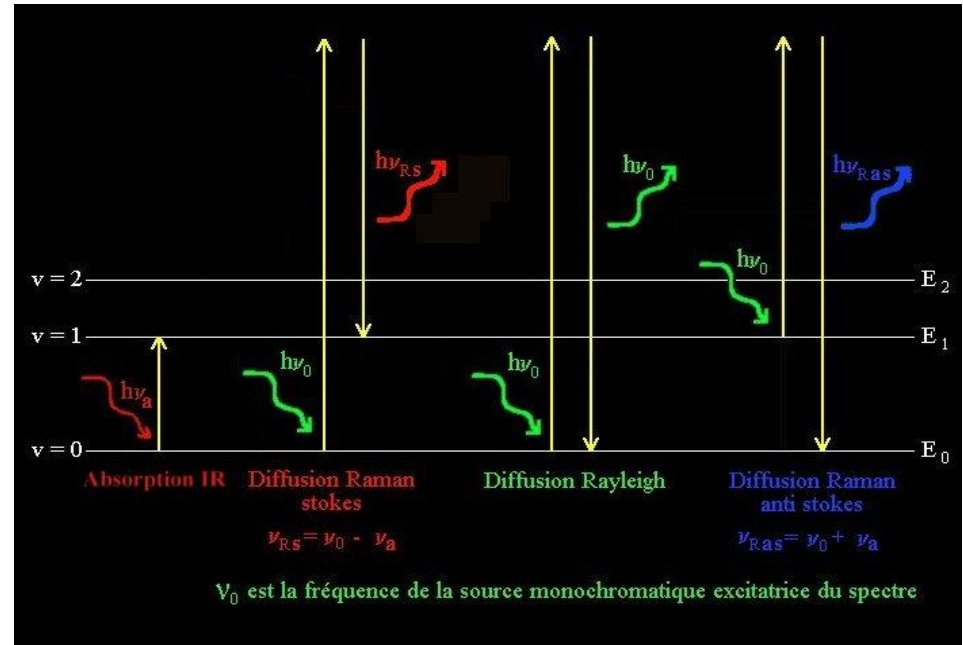
une onde électromagnétique interagit avec les vibrations des atomes.

Un photon interagit avec un phonon.

Si le photon incident a la même énergie qu'un niveau de vibration, il y a **ABSORPTION** du photon, principe de la **SPECTROSCOPIE INFRAROUGE**

Si le photon incident a une énergie très supérieure aux niveaux d'énergie de vibration, on observe un phénomène de **DIFFUSION** :

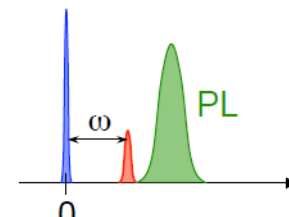
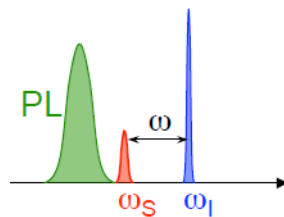
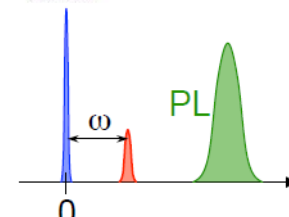
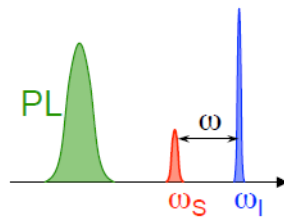
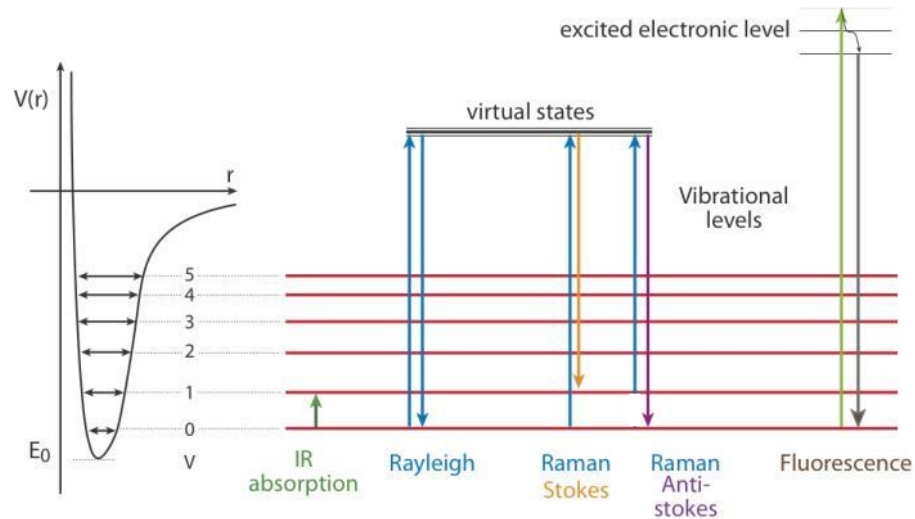
RAYLEIGH si le photon incident et diffusé ont même énergie (loi en λ^{-4} donc plus efficace dans l'UV que IR)



RAMAN STOCKES photon diffusé à **plus faible énergie**. Le photon incident a cédé à la molécule au repos une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration nécessaire à la transition de l'état fondamental E_0 ($v=0$) à l'état excité E_1 ($v=1$)

RAMAN ANTI STOCKES : photon diffusé à **plus grande énergie**. La molécule dans un état excité a cédé au photon incident une quantité d'énergie correspondant à l'énergie de vibration lors de la transition de l'état excité E_1 ($v=1$) à l'état fondamental E_0 ($v=0$)

2. Raman versus Luminescence



Fréquence absolue

Déplacement Raman

(cours d'Yves Gallais)

La luminescence ne change pas de longueur d'onde

Spectre Raman ne change pas avec la longueur d'onde d'excitation

2. Intensité Raman théorique

$$I = I_{\text{obs}} R = C(\nu) g(\nu) \quad R = \frac{\nu \cdot \nu_0^3 (1 - e^{-\frac{hc\nu}{kT}})}{(\nu_0 - \nu)^4}$$

$$h = 1.05458 \cdot 10^{-34} \text{ Js,}$$

$$k = 1.38066 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1},$$

$$c = 2.9979 \cdot 10^{10} \text{ cms}^{-1}$$

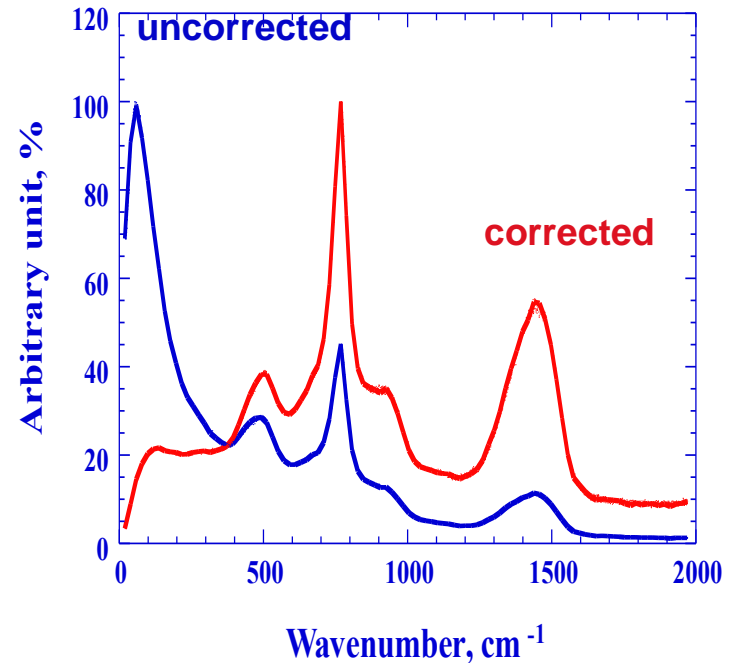
T température en K,

ν_0 nombre d'onde du laser incident

laser Ar⁺ à 514nm, $\nu_0 = 19435.1 \text{ cm}^{-1}$)

ν nombre d'onde en cm^{-1} .

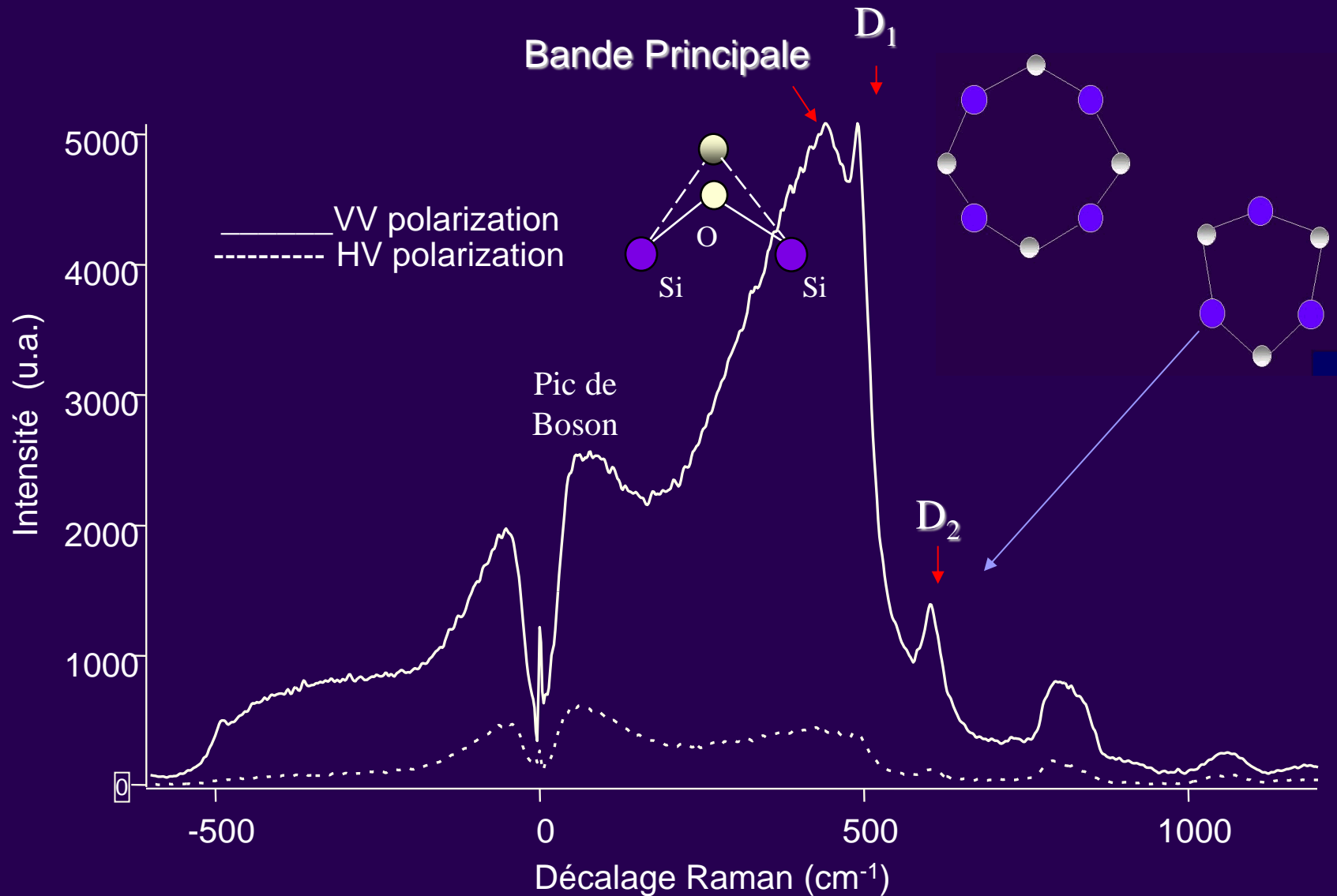
Laser UV plus efficace que IR



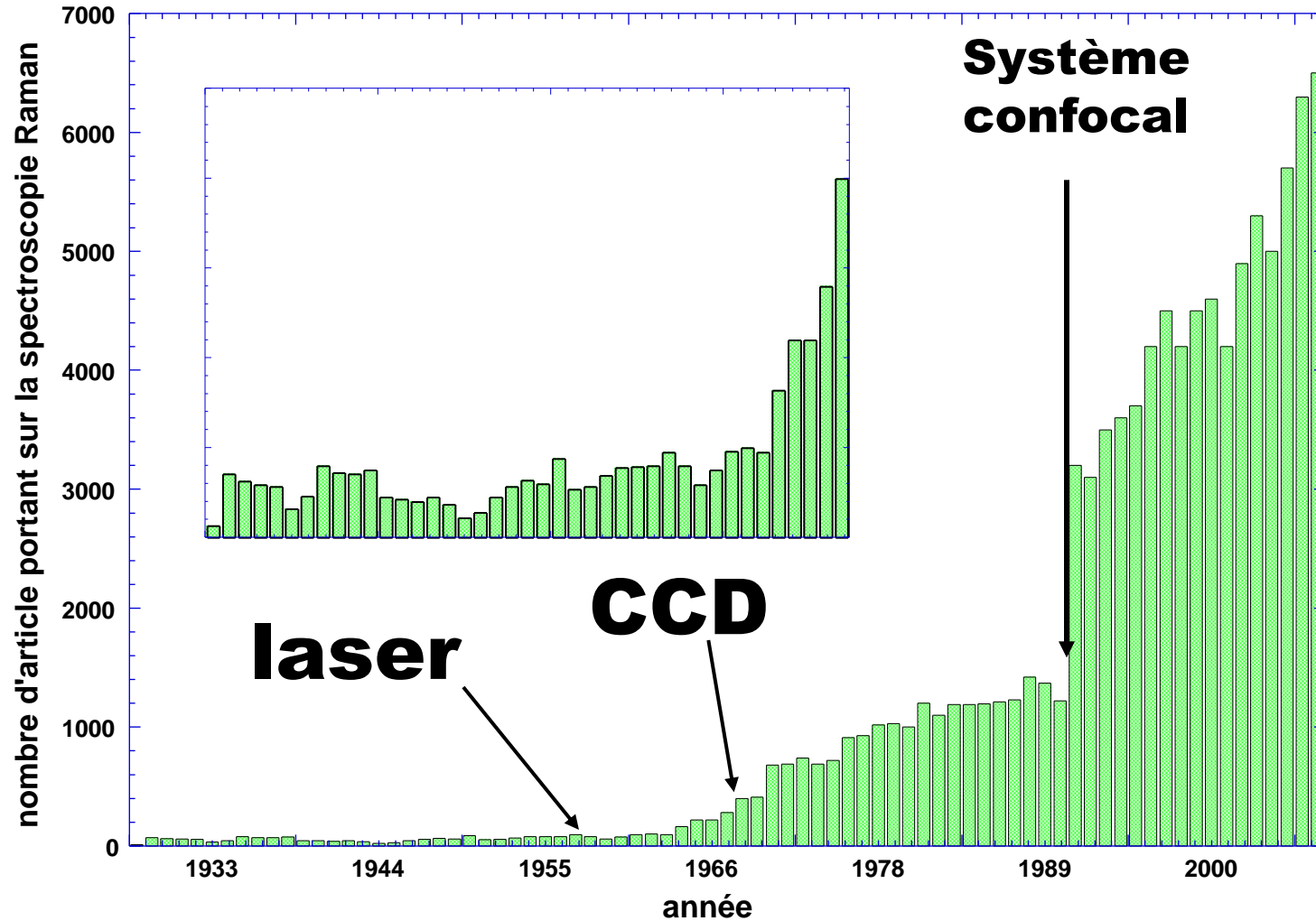
Différents facteurs agissant sur la polarisabilité et $C(\nu)$:

- Règle de sélection – théorie des groupes
- Polarisation laser ou diffusée et orientation entre collecte et excitation
- Concentration de l'espèce
- Atome de grand Z
- Liaisons covalentes

Exemple : Spectre du verre de silice



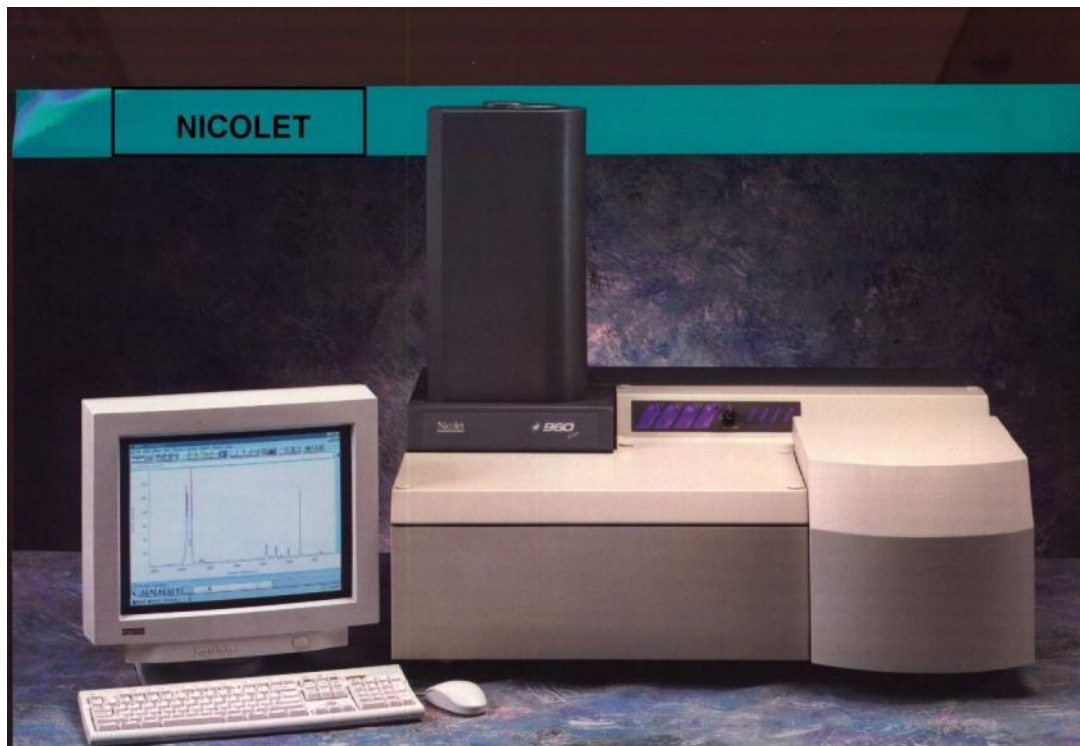
3. Spectrométrie Raman – Avancés technologiques



3. Appareils



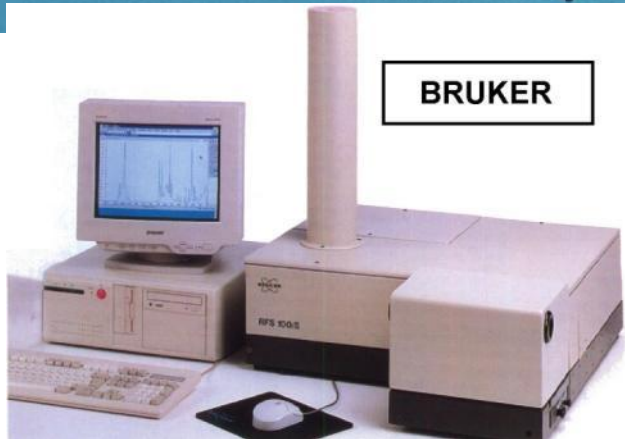
T 64000
Jobin Yvon - SPEX - DILOR



NICOLET



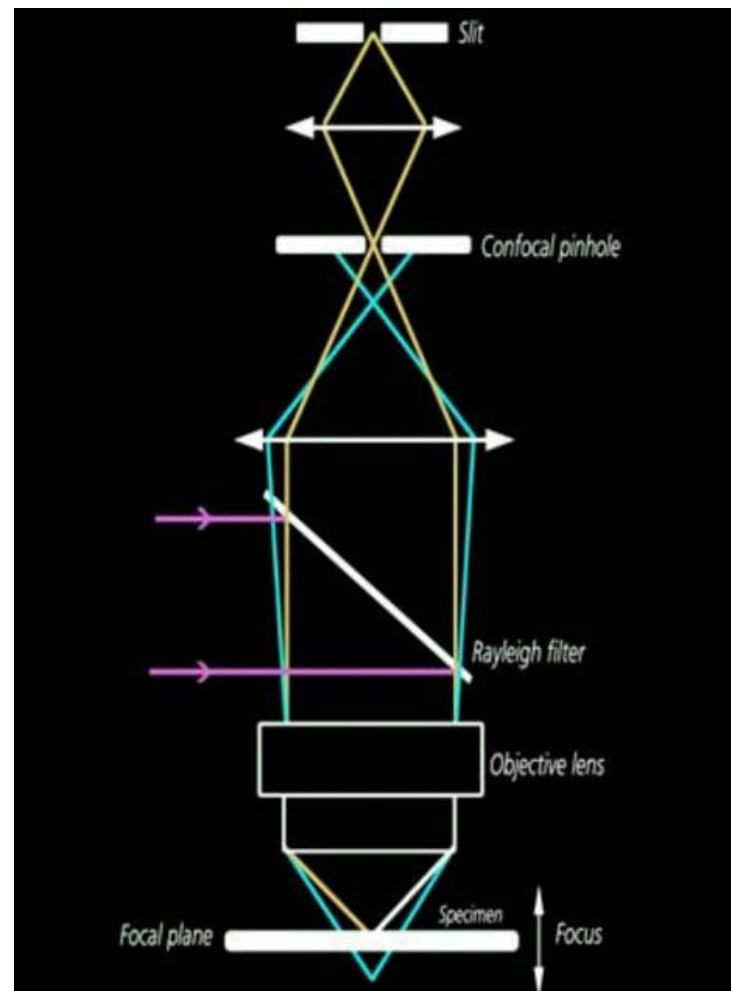
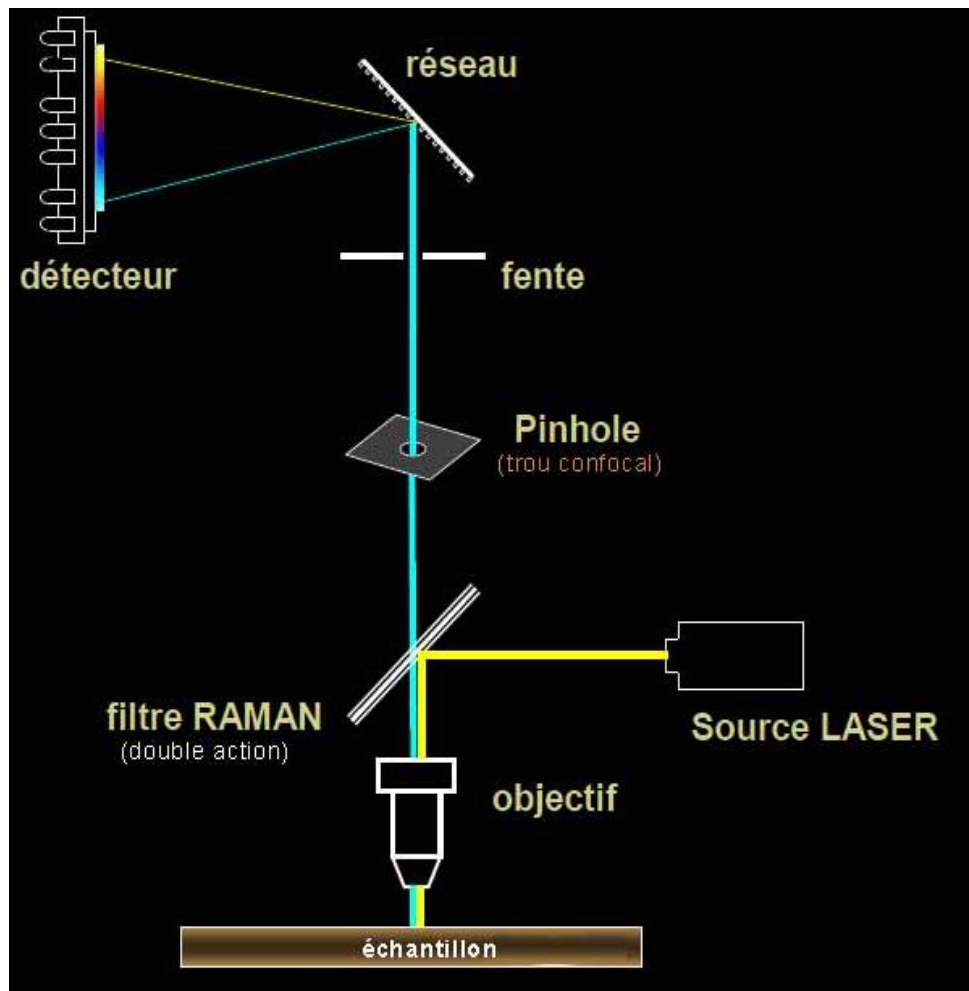
BRUKER



Kaiser



3. Confocal



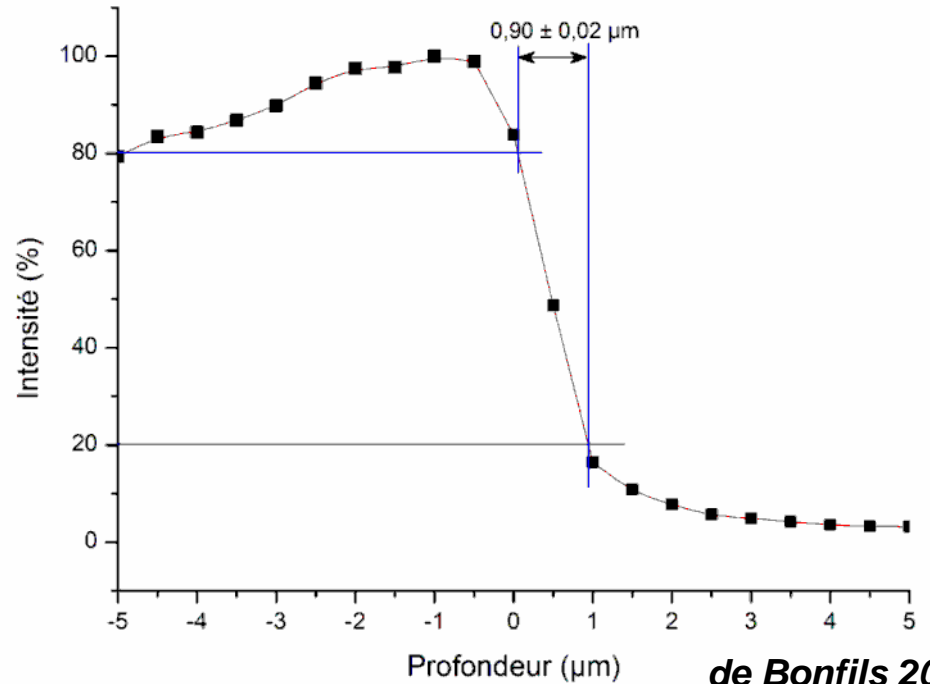
3. Résolution spatiale

résolution spatiale horizontale dépend de l'objectif et de la longueur d'onde du laser de 0,5 à 1 µm

$$D = \frac{1.22 \lambda}{NA}$$

résolution verticale vers 1 µm en mode confocal avec objectif X100

$$d. o. f. = \frac{4\lambda}{NA^2}$$



3. Intensité Raman et conditions expérimentales

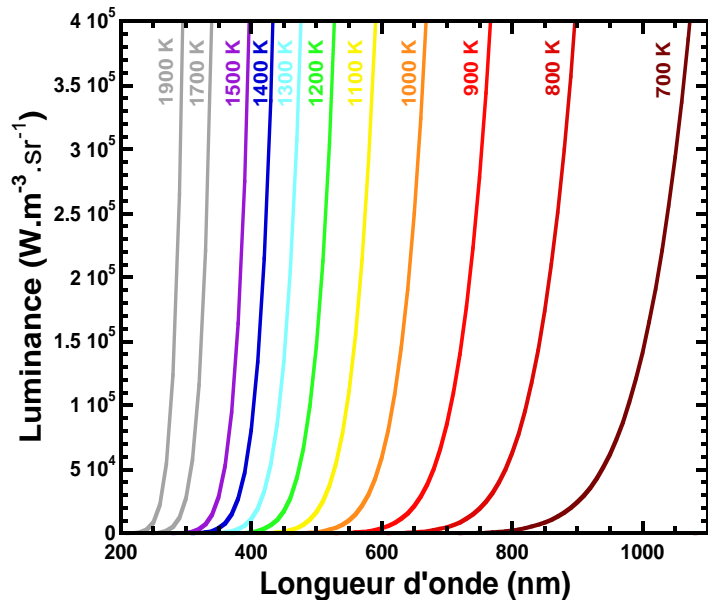
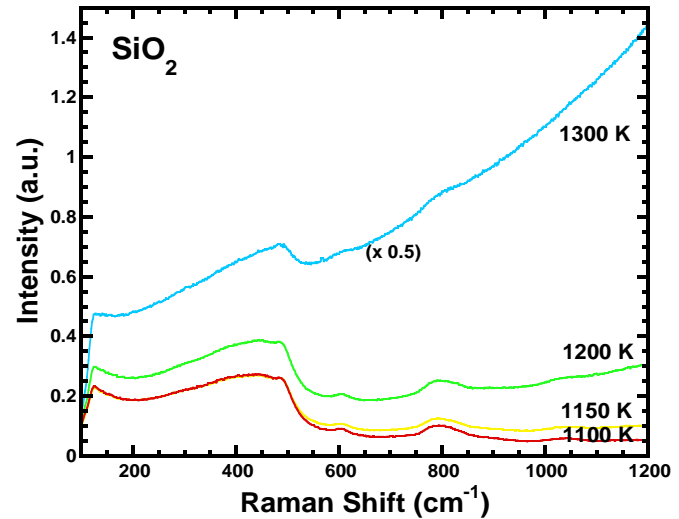
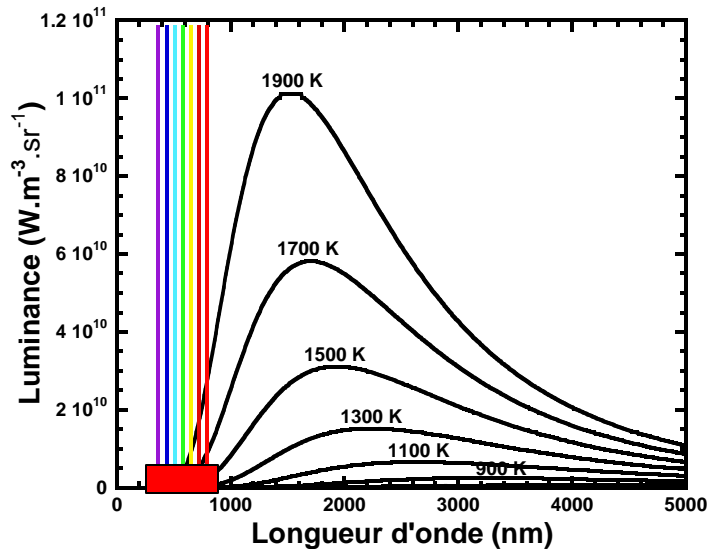
Conditions de collectes

- paramètres expérimentaux (temps de comptage, nombre d'accumulations)
- diamètre du trou confocal
- objectif utilisé
- parcours optique: réponse globale de l'appareil (réseau utilisé)
- longueur d'onde excitatrice par rapport à la sensibilité du détecteur

Lié à l'échantillon

- état de surface de l'échantillon (poli toujours mieux)
- hétérogénéité diffusant la lumière (bulles ou cristaux)
- absorption de l'échantillon à la longueur d'onde d'excitation
- indice de réfraction

3. Effet de la température

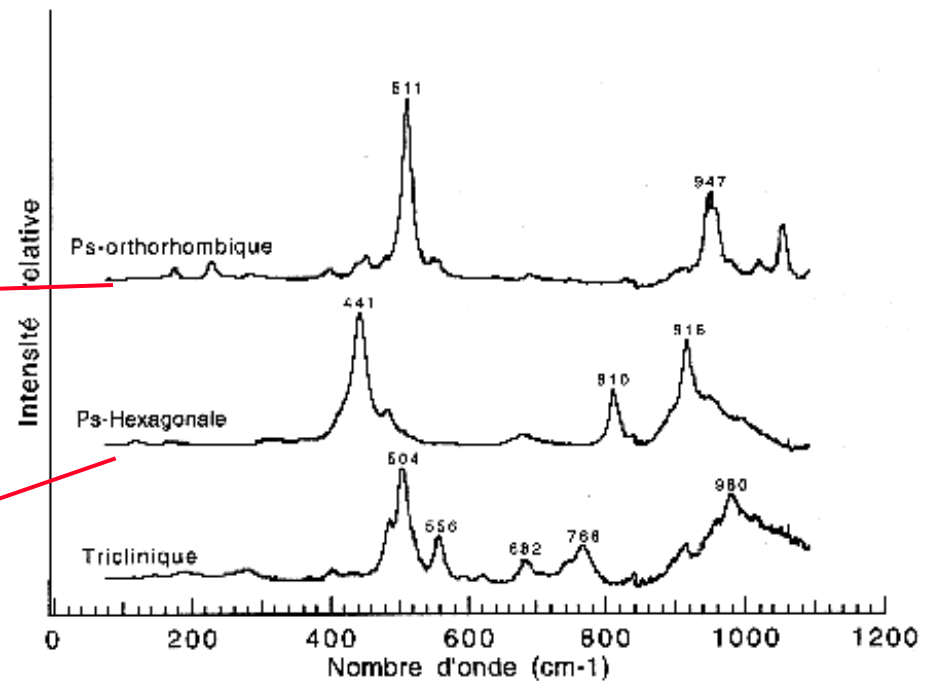


$$L = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1}$$

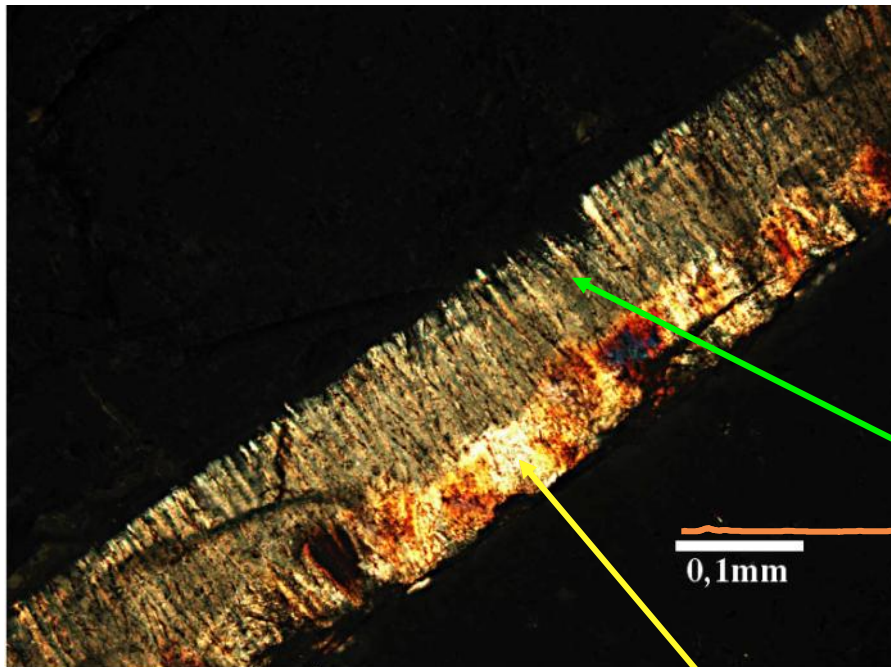
Loi de Wien $\lambda_{max} = \frac{2,898 \cdot 10^{-3}}{T}$

4. Cristallisation hétérogène: identification des phases

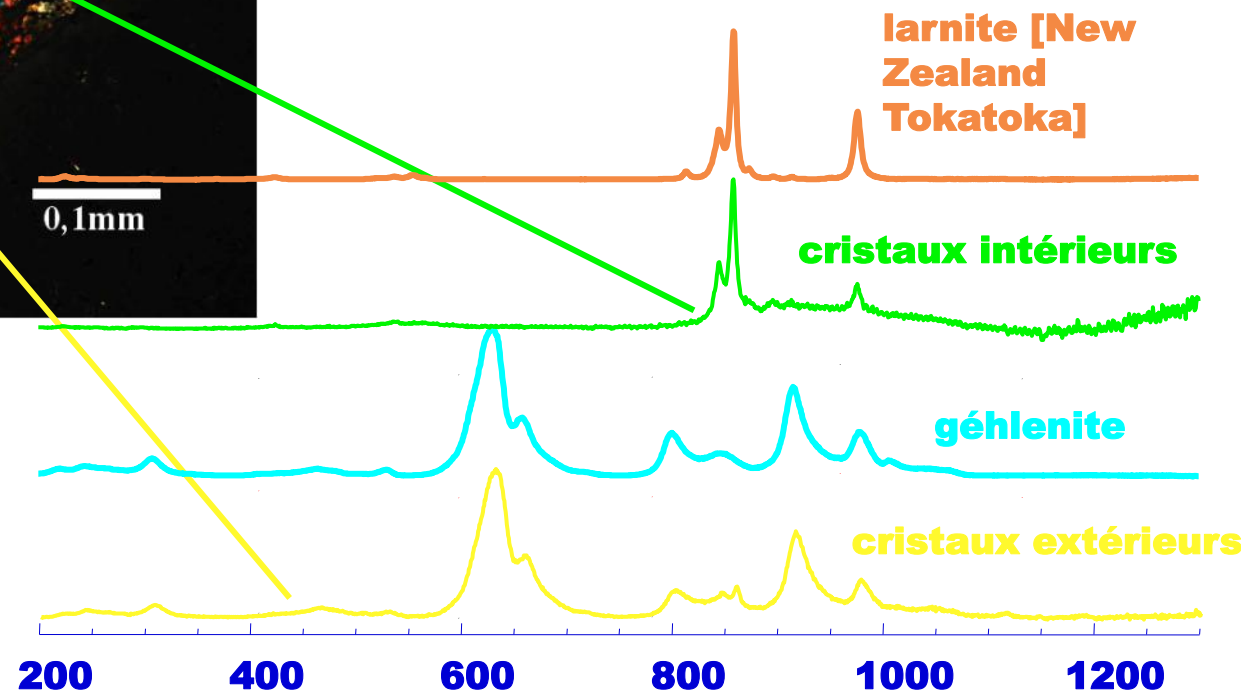
Les polymorphes de $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ anorthite



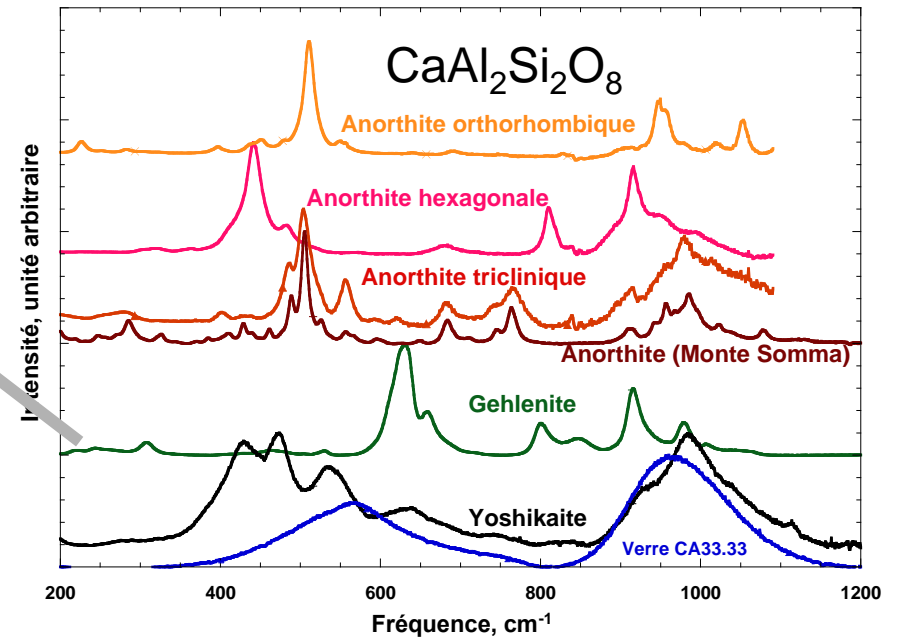
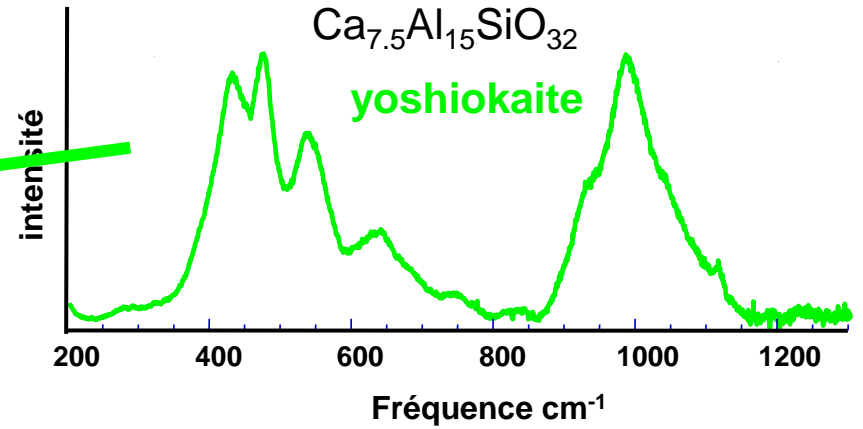
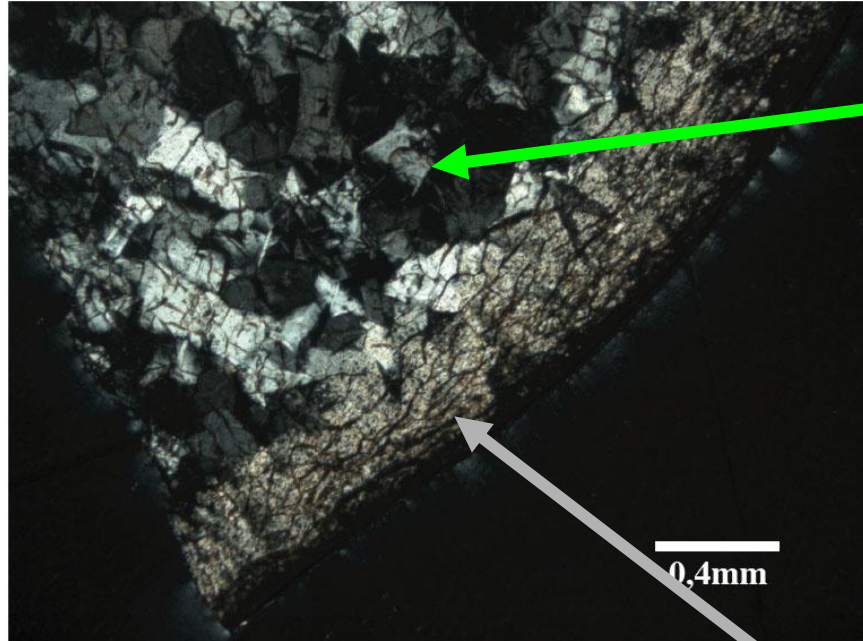
4. Cristallisation hétérogène: répartition spatiale



**surface du CA36.13
cristallisée
60 min à 960°C**

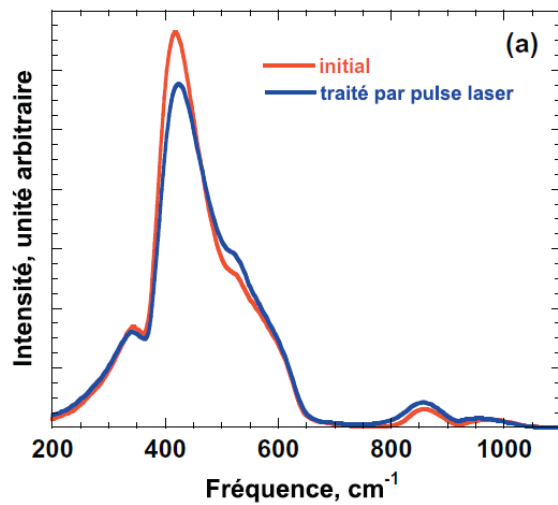
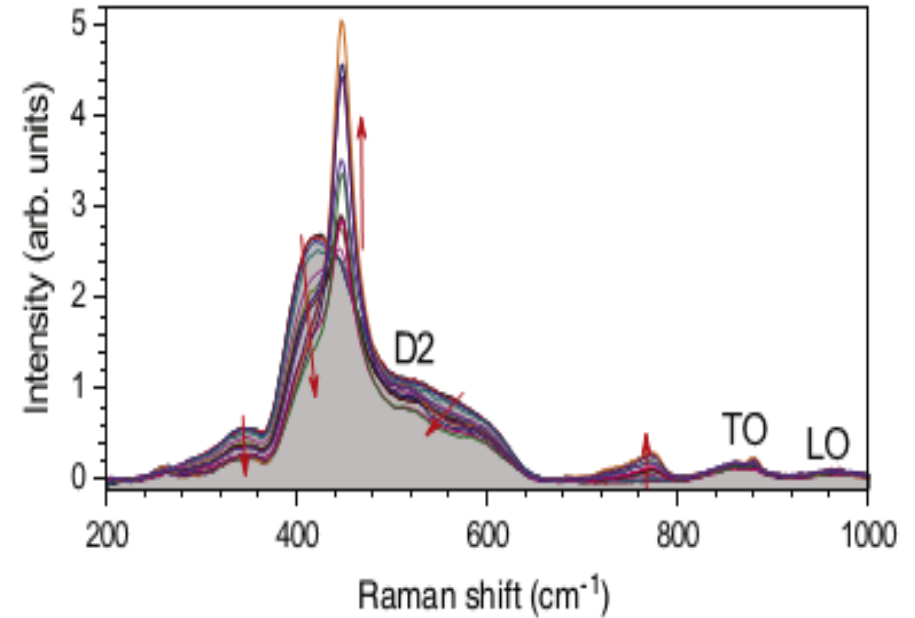
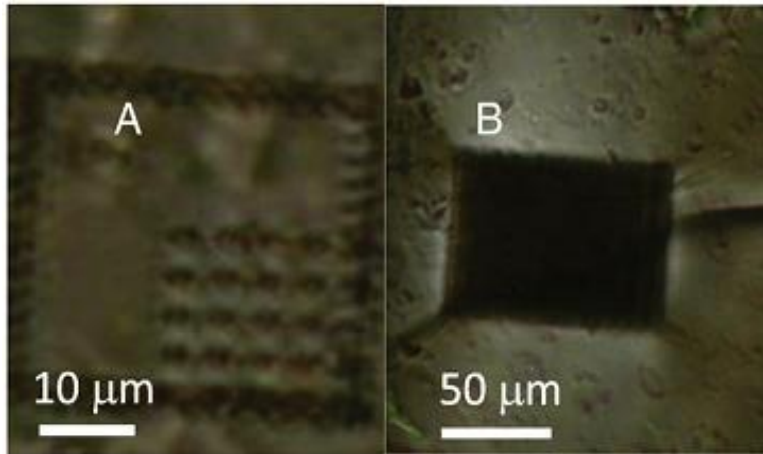


4. Cristallisation hétérogène: identification des phases



**CA33.33 cristallisé
300 min à 960°C**

4. Cristallisation induite par impacte laser dans un verre de GeO_2



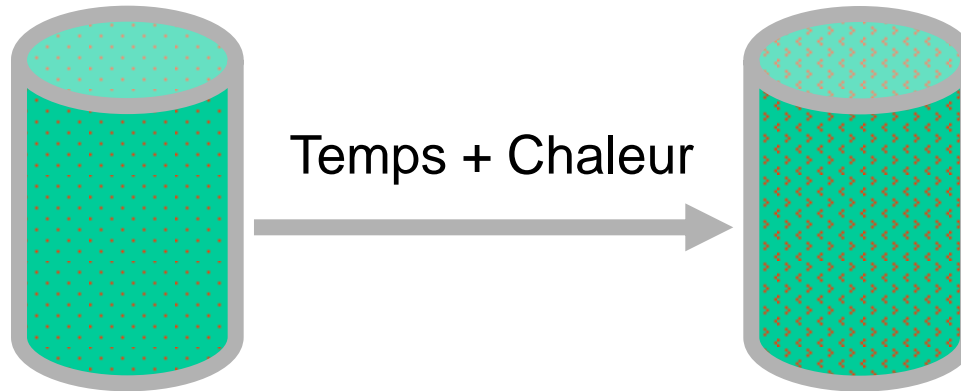
Zone A: Effet de Haute Pression

Zone B: Recristallisation

5. Cristallisation homogène: contexte de l'étude

Problématique des matrices de confinement des déchets nucléaires étude d'une solution vitro-céramique

AM et PF
dispersés



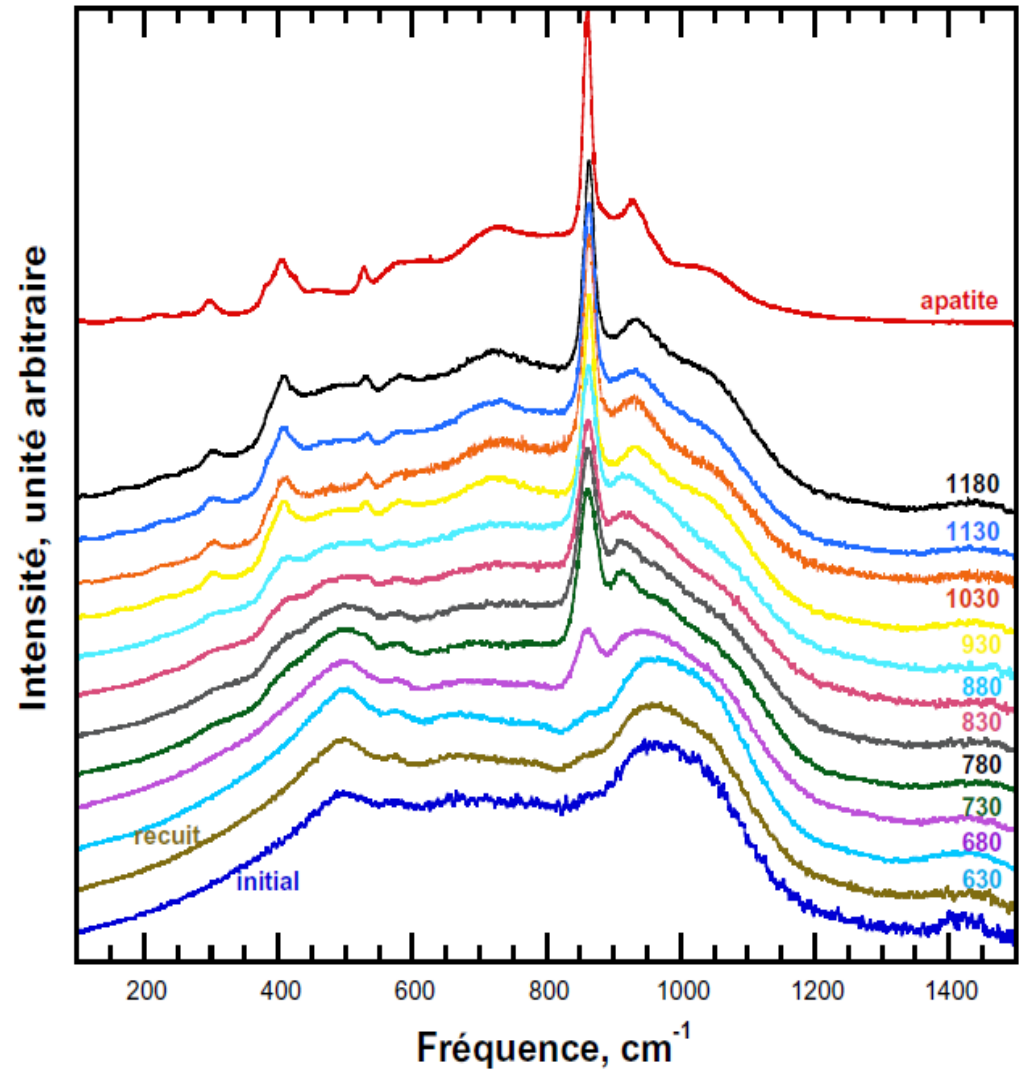
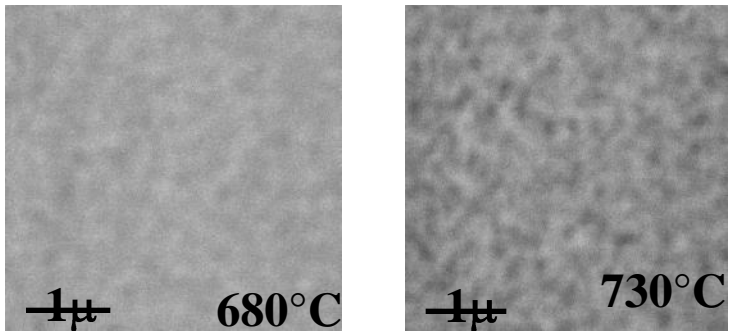
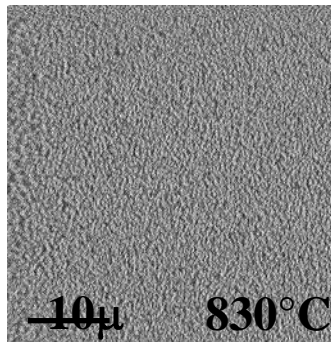
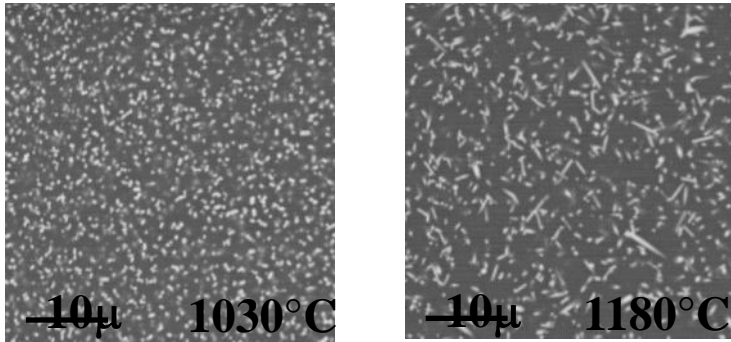
double
confinement:
 $\text{Ca}_{2+x}\text{Nd}_{8-x}[\text{SiO}_4]_6\text{O}_2$
+
Verre résiduel

PF et AM simulés par du Nd

Contraintes morphologiques:

- Petits cristaux
- Cristallisation homogène
- Cristaux de bonne qualité

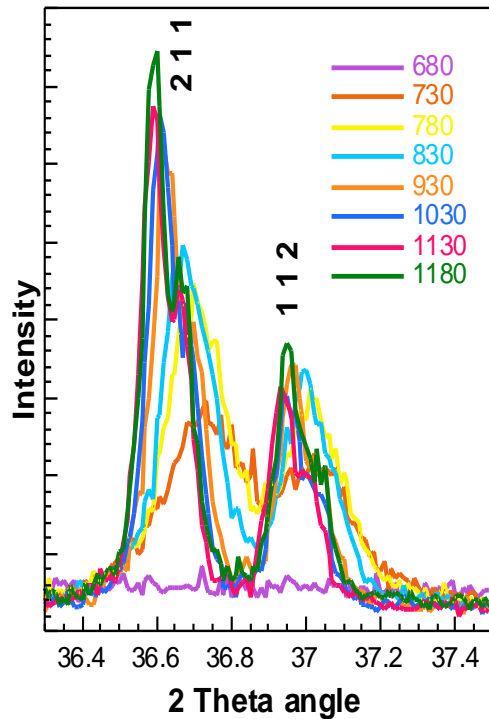
5. Cristallisation homogène: isotherme à 2h



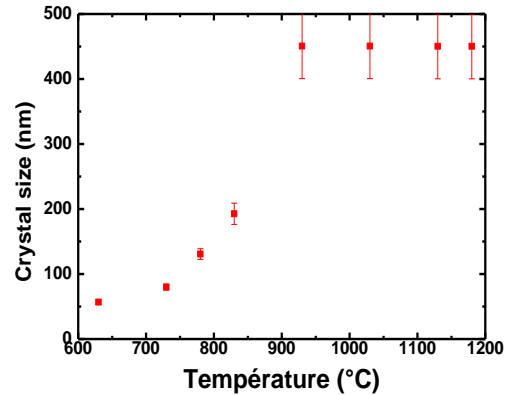
5. Cristallisation homogène: Qualité des cristaux

FullProf. coefficient GaussSize

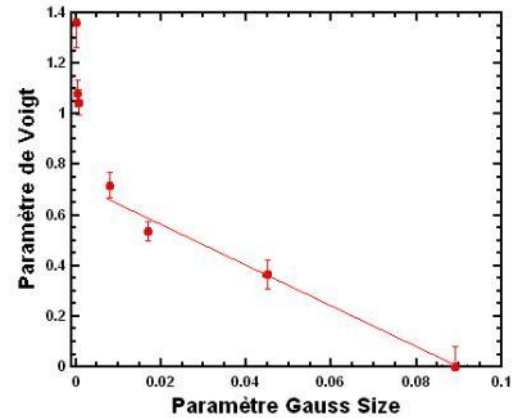
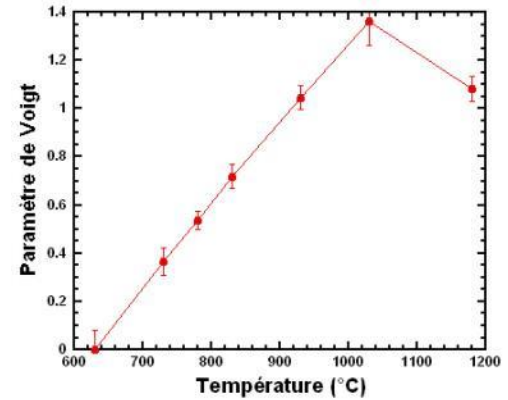
$$Size = \frac{T\lambda}{\pi\sqrt{GaussSize}}$$



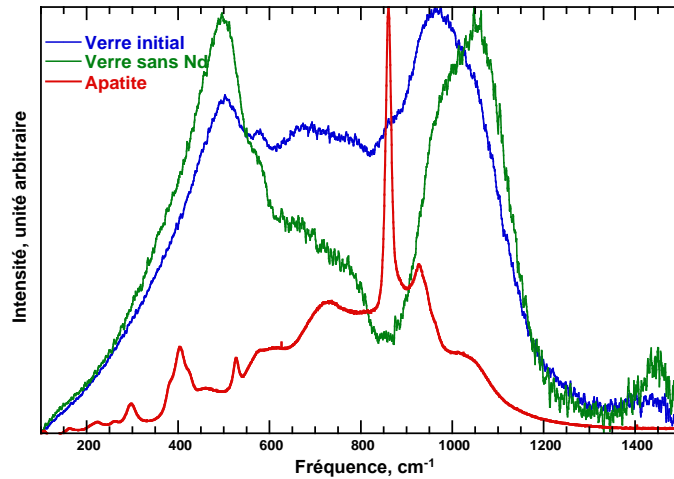
Rayon-X



Raman

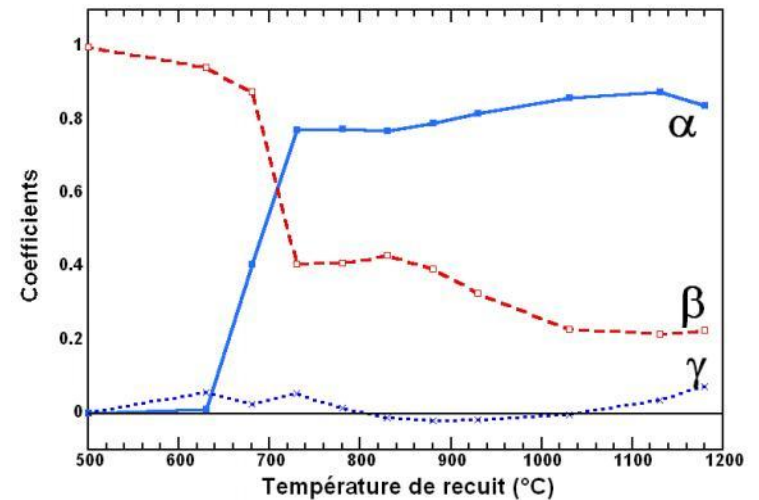


5. Cristallisation homogène: quantification des phases présentes

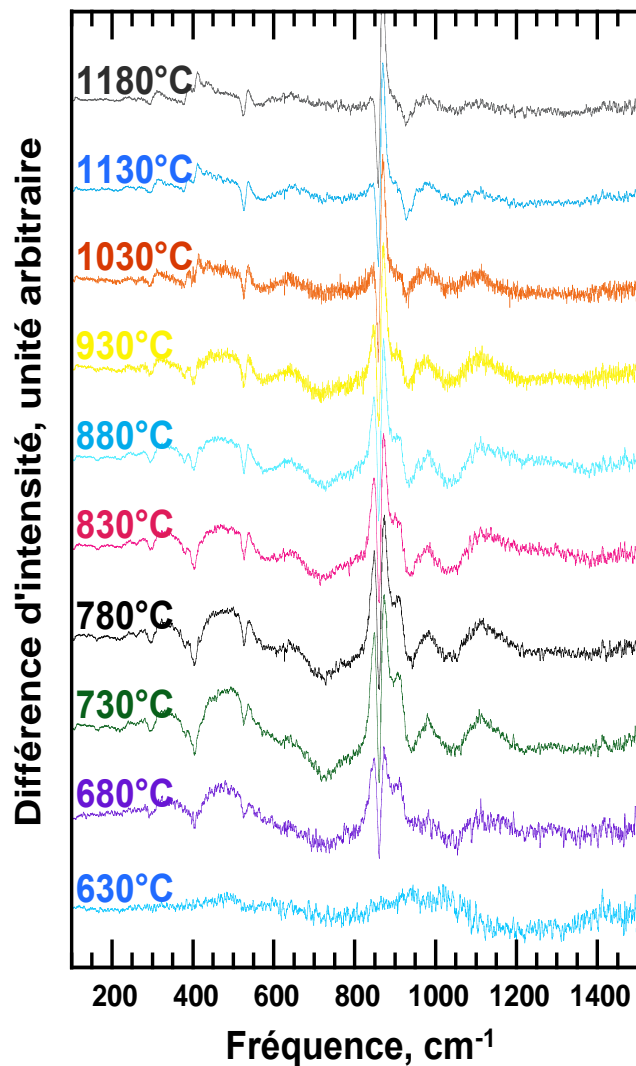


%mol	Verre initial	Verre sans Nd	Cristal idéal
SiO ₂	53,7	54,2	50,0
B ₂ O ₃	9,3	10,5	0,0
Al ₂ O ₃	9,6	10,8	0,0
Na ₂ O	15,1	17,1	0,0
CaO	6,6	5,1	16,7
ZrO ₂	2,0	2,3	0,0
Nd ₂ O ₃	3,7	0,0	33,3

$$I = \alpha I_{\text{apatite}} + \beta I_{\text{verre initial}} + \gamma I_{\text{verre sans Nd}}$$



5. Cristallisation homogène: qualité de la quantification

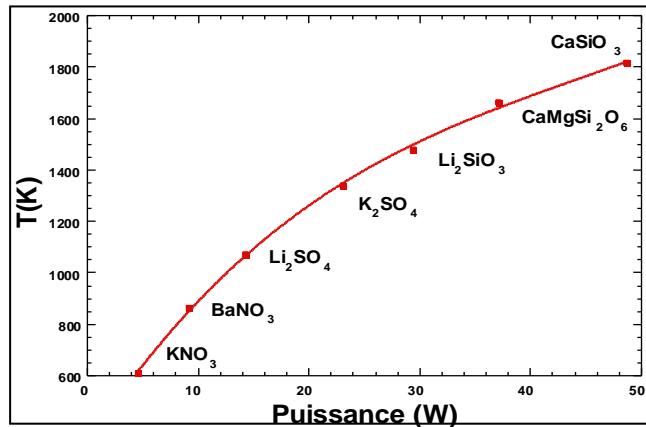
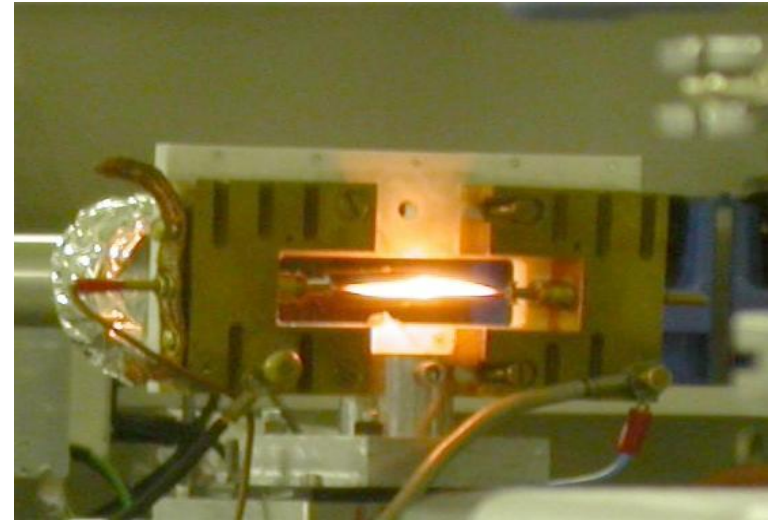
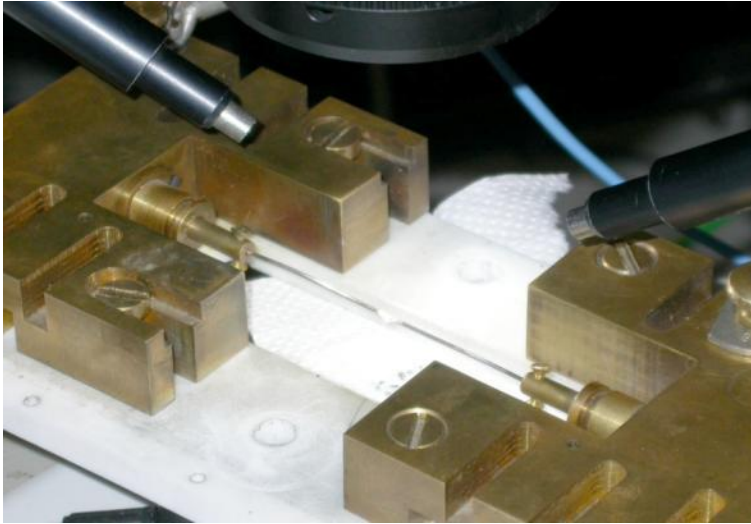


Les phases en présences ne contribuent pas avec le même poids dans l'intensité Raman

L'apatite a été considérée comme bien cristallisée ce qui n'est pas le cas et dépend de la température de traitement thermique

Quantification effective des phases difficile

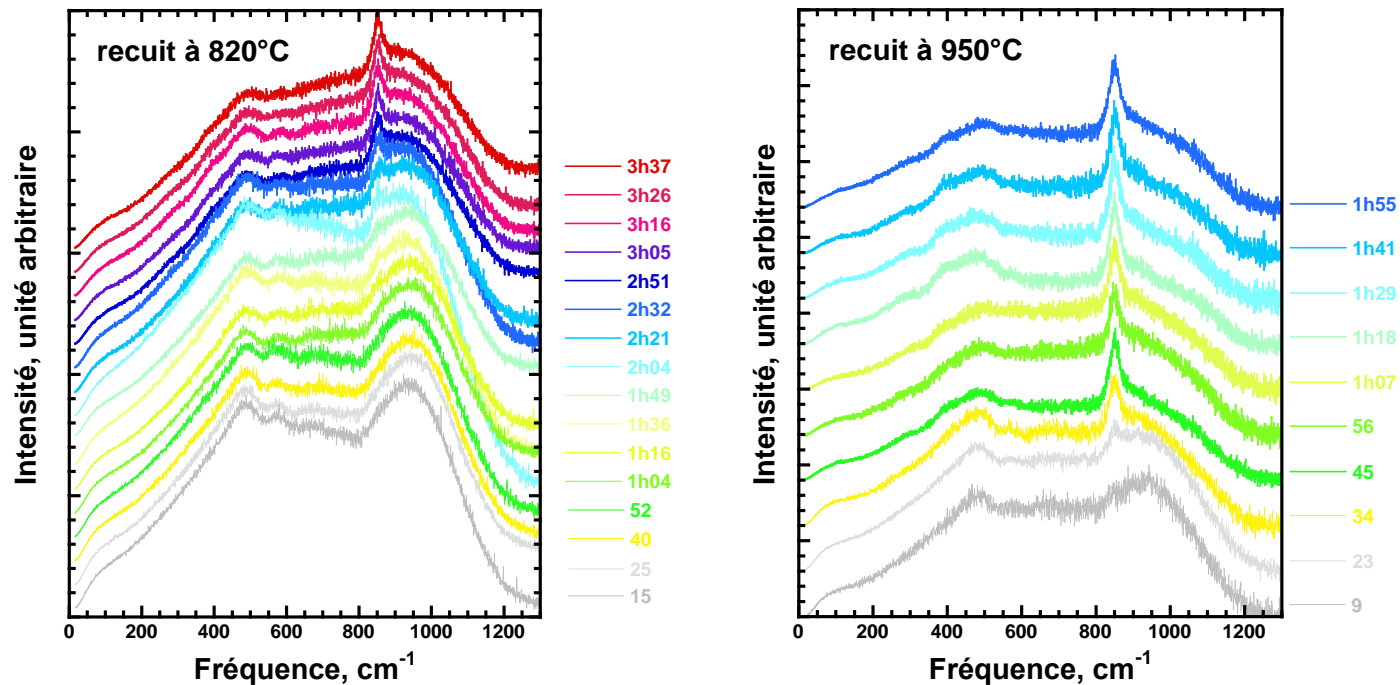
6. Cristallisation homogène in situ : le fil chauffant



Température calibrée
sur des points de fusion
connus

6. Cristallisation homogène pour aller plus loin: in situ

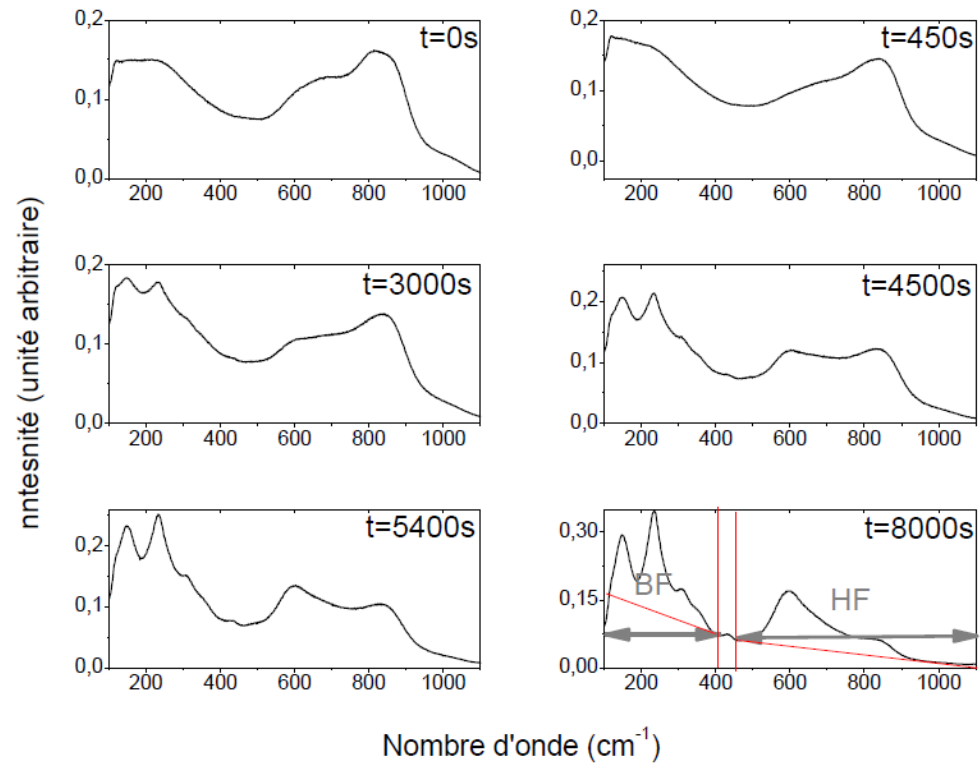
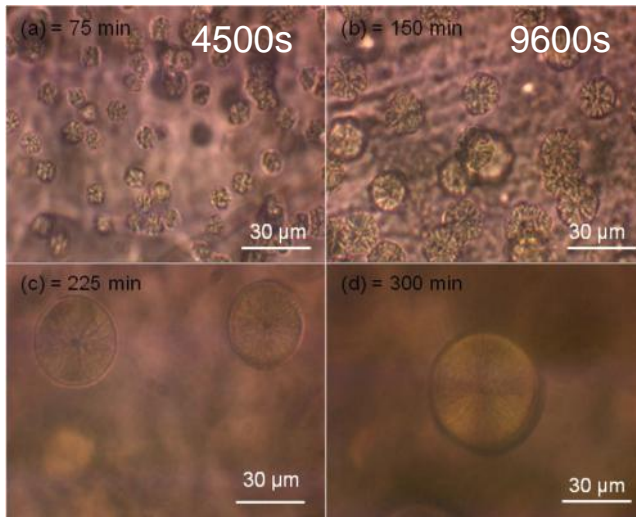
Acquisition des spectres de 7 à 10 minutes



6. Cristallisation homogène in situ verre LNS

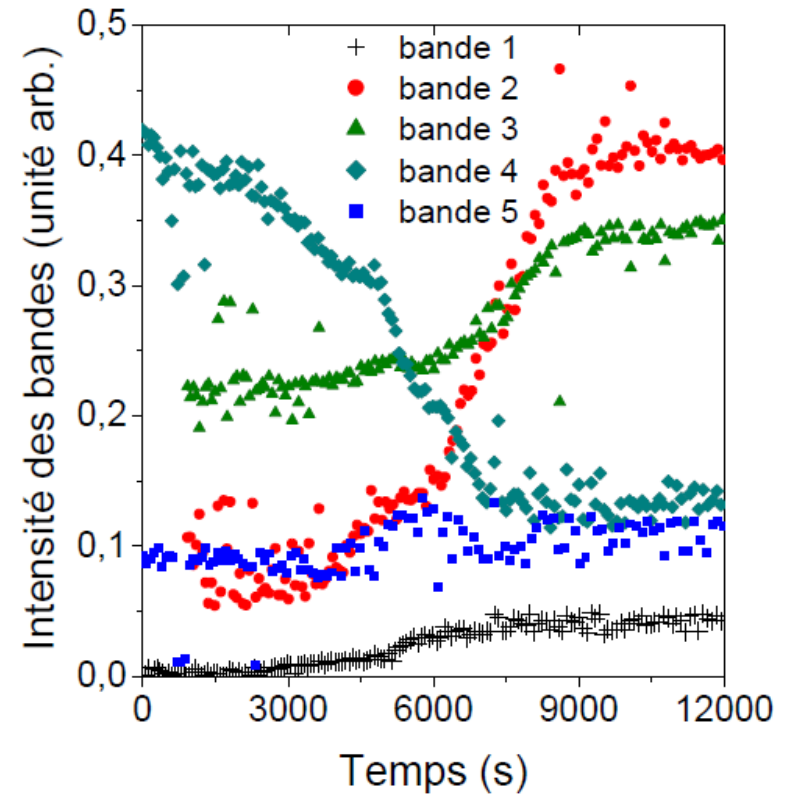
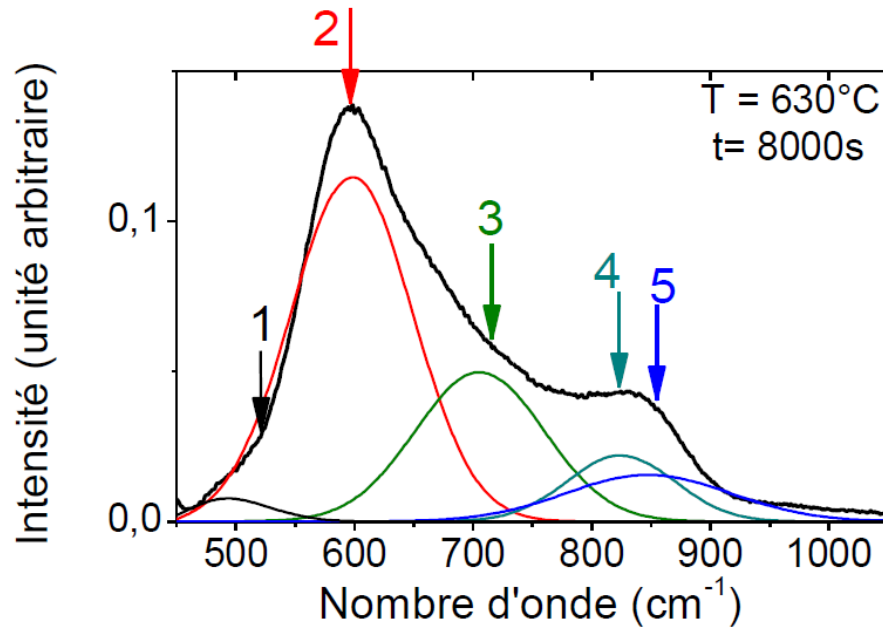
35 Li₂O - 25 Nb₂O₅ - 40 SiO₂

630°C



- Nb permet de diminuer les temps de pause à 20s
- Tailles des sphérolites élevées, pas de confocal

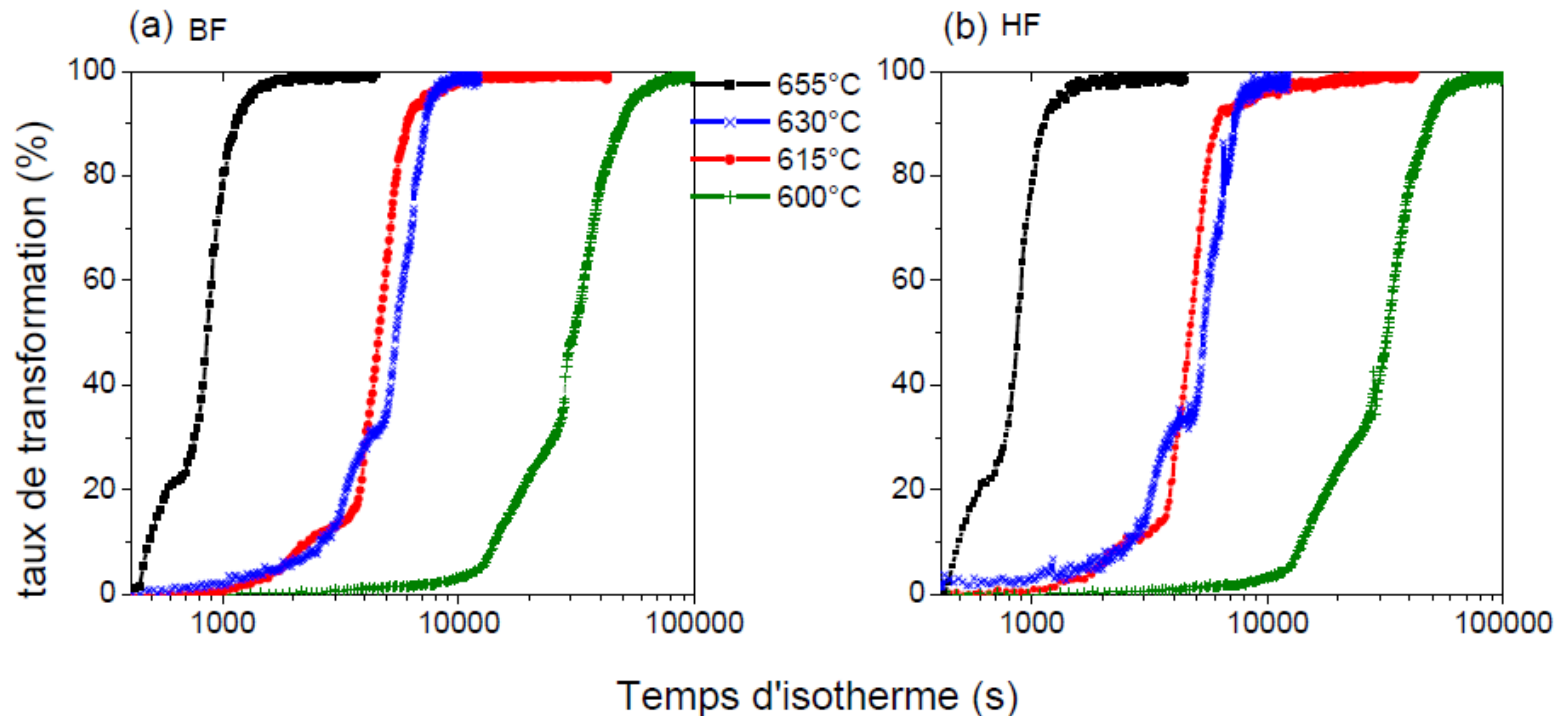
6. Exploitation des isothermes par déconvolution



- 1,2,3 cristal de LiNbO_3
- 4,5 Nb dissous dans le verre

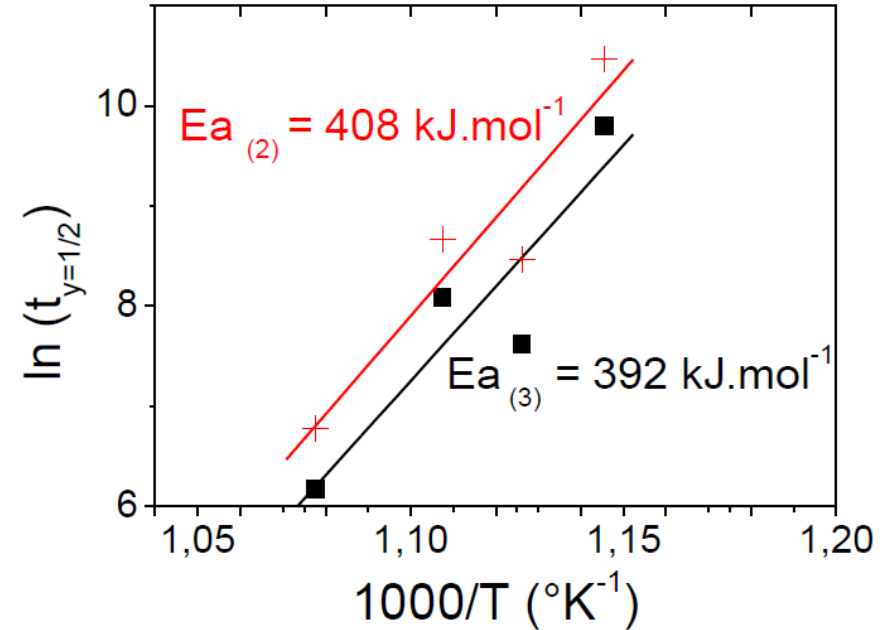
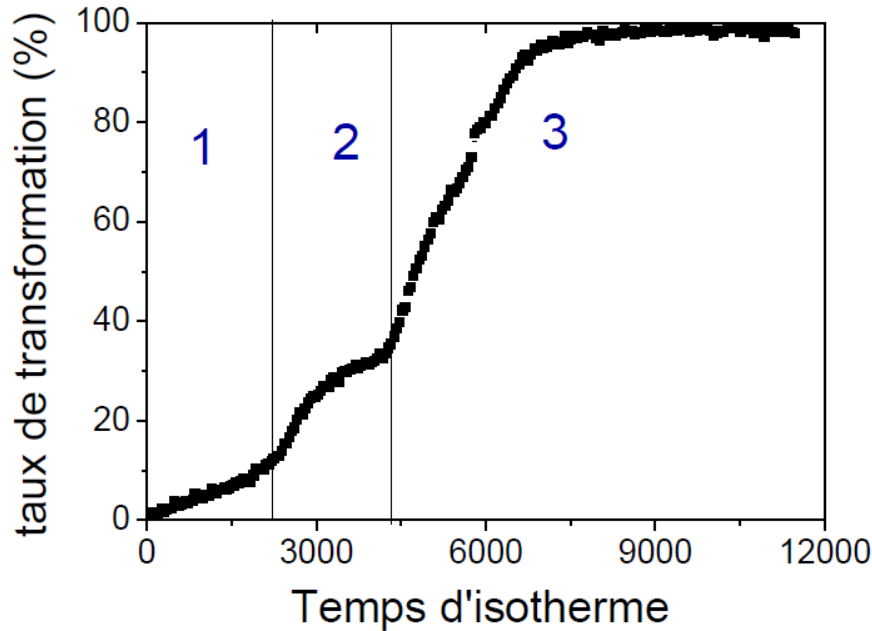
Attribution des bandes possibles mais beaucoup de bruit

6. Exploitation des isothermes par intégration sur une zone étendue du spectre BF ou HF



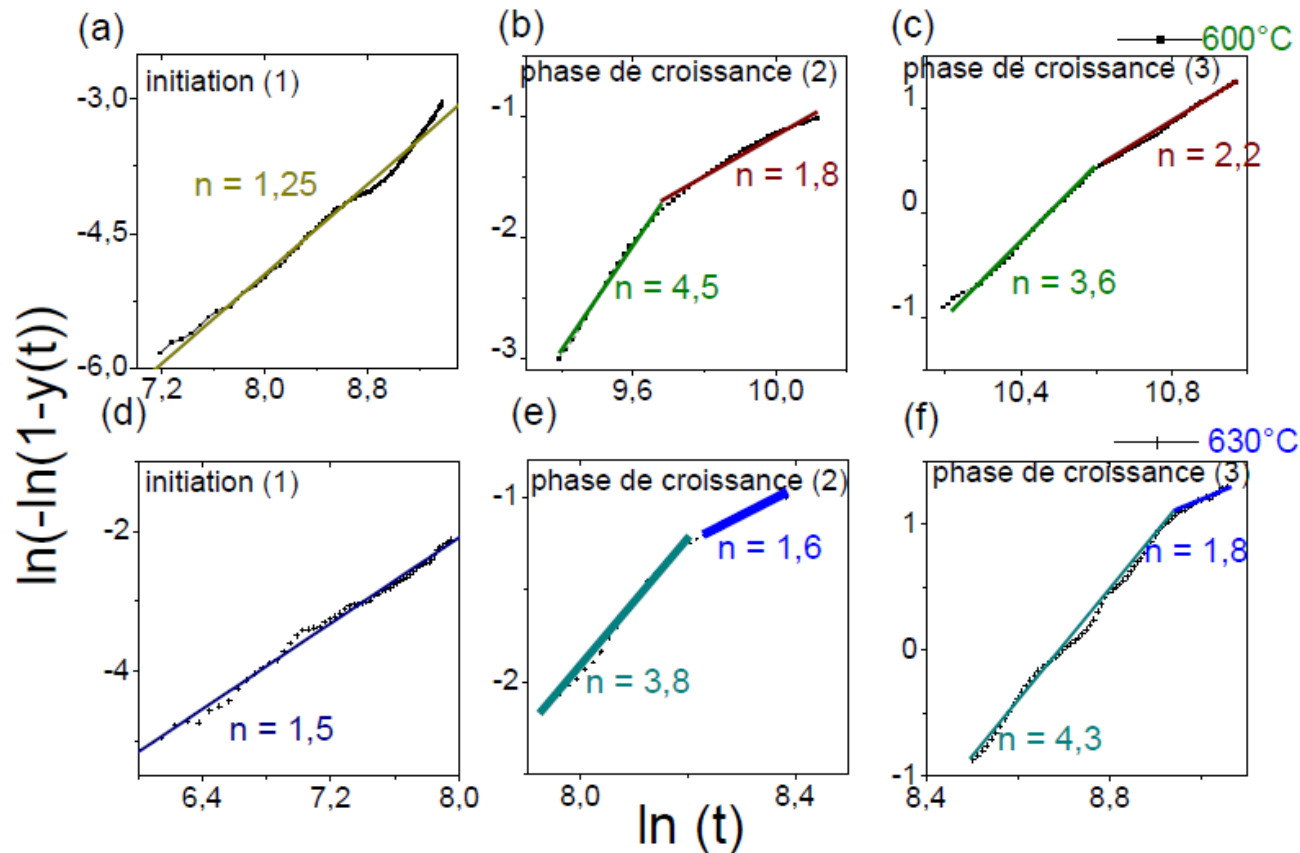
Taux de transformation arbitraire mais relié à l'avancement de la cristallisation
Peu de bruit permet d'envisager une exploitation plus fine des isothermes

6. Détermination des Energies d'activation



$$t_Y \propto A^{-1} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$$

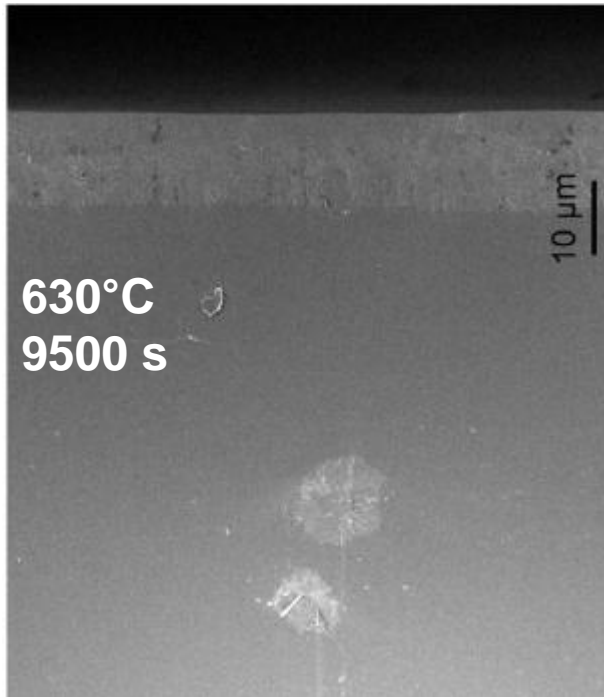
6. Détermination des coefficients d'Avrami



Phases de croissance 2 et 3 identiques

En accord avec mesures DSC qui met en évidence un coefficient moyen de 3

6. Mécanismes en jeu



Pour chaque cycle de croissance

- diffusionnelle à 3D $n=1.5$
- nucléation transitoire $n=4$
- interface en 1D $n=1.5$

Pourquoi deux cycles?

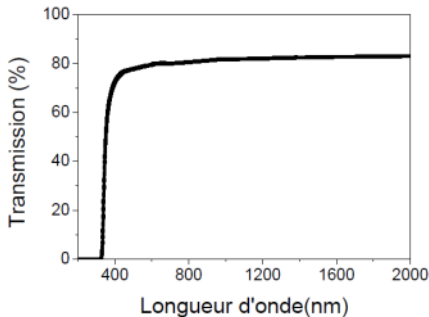
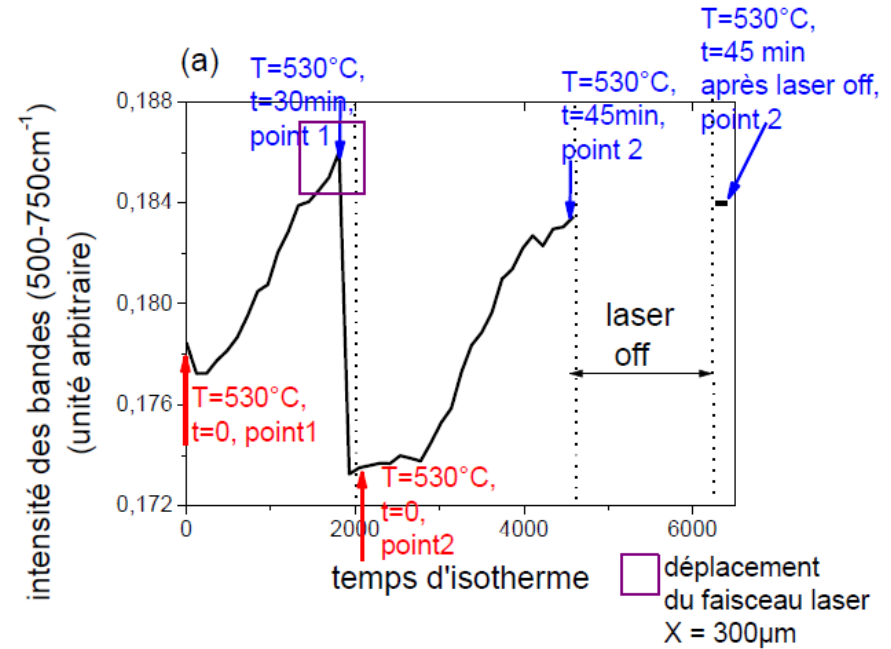
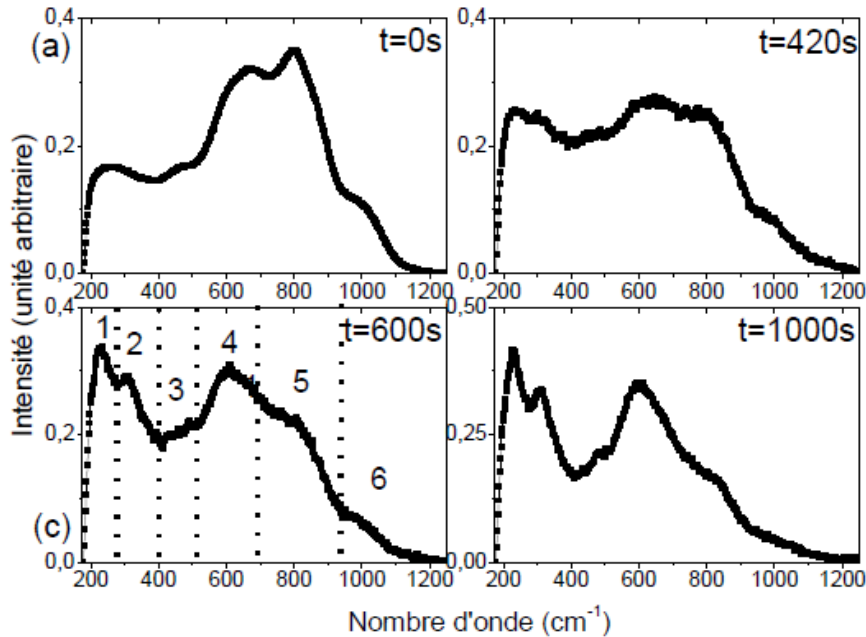
Artefacts possibles:

- profondeur de focalisation
- cristallisation de surface
- densité des sphérolites

6. Action du laser sur le verre lui même

À 325nm et 575°C

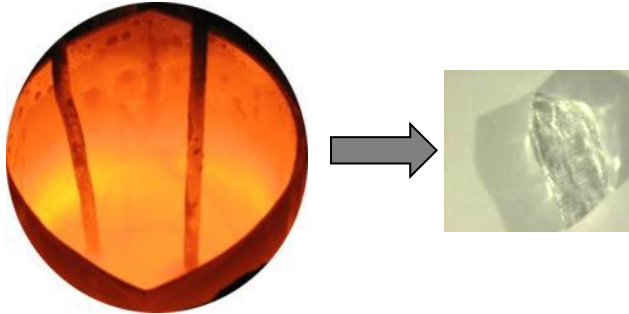
Cinétique très rapide par rapport à 473nm



Laser Raman est absorbé par le verre et entraine une élévation de température provoquant la cristallisation

7. Démixtion in situ

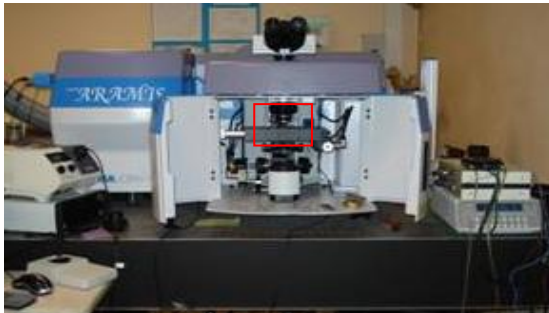
1-Verre élaboré à 1300°C et trempé à 10³°C/min



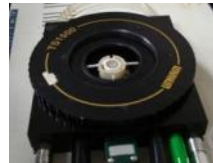
2-Microstructures analysées par TEM et MEB après des isochrones de 5h



3-Suivi des changements structuraux par spectrométrie Raman



- ✓ laser He-Cd à 325 nm
- ✓ Cellule chauffante Linkam T1500
- ✓ Chauffe 10°C/min, 1 spectre en 3 min
- ✓ Refroidissement 5°C/min, 1 spectre en 3 min

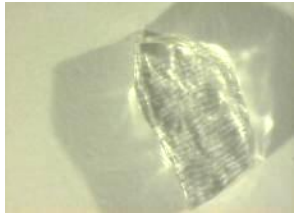


Beaucoup de limites expérimentales dues à la faible concentration en Mo

- pas de diffraction des rayons X
- pas de DSC ou ATD
- limite du MEB

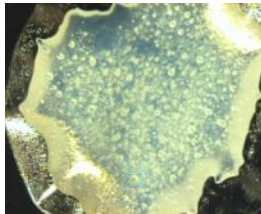
7. Démixtion in situ: isochrone à 5h

Initial glass



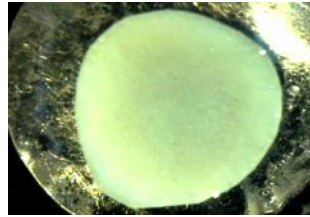
translucide

700°C



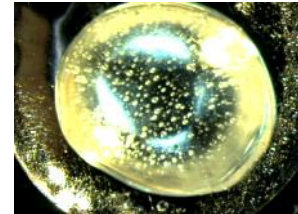
Opalescent

800°C

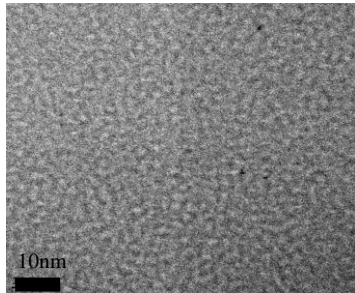


très opalescent

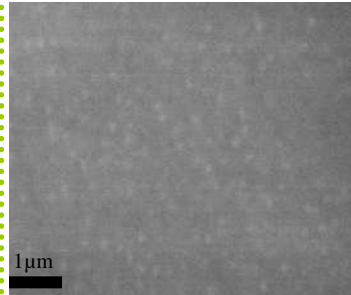
900°C



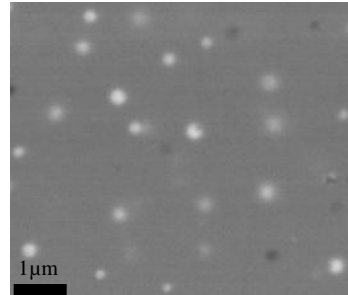
translucide



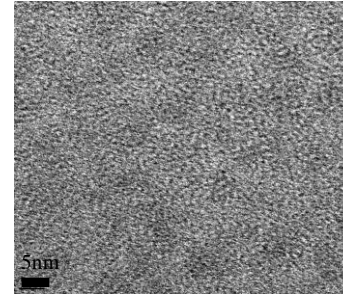
Homogène en TEM



Submicrométriques
gouttelettes par MEB



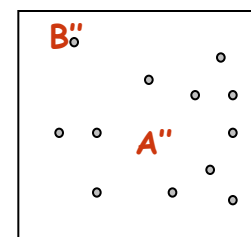
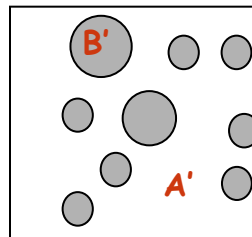
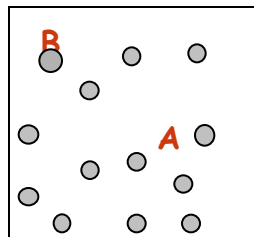
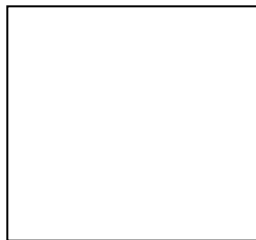
Micrométriques gouttelettes
riche en Na, Cs, Mo



Phases nanométriques en
TEM

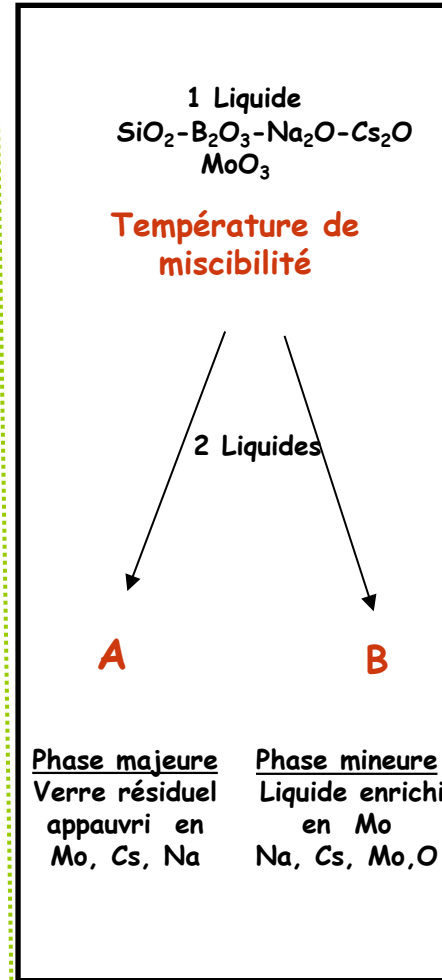
$T_g = 570^\circ\text{C}$

Processus de séparation de phases



Formation

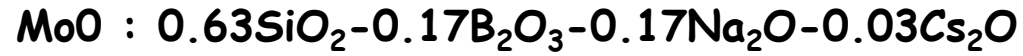
Dissolution



Température de miscibilité
supérieure à 900°C

$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Cs}_2\text{O-MoO}_3$
verre

7. Démixtion in situ: évolution de la matrice

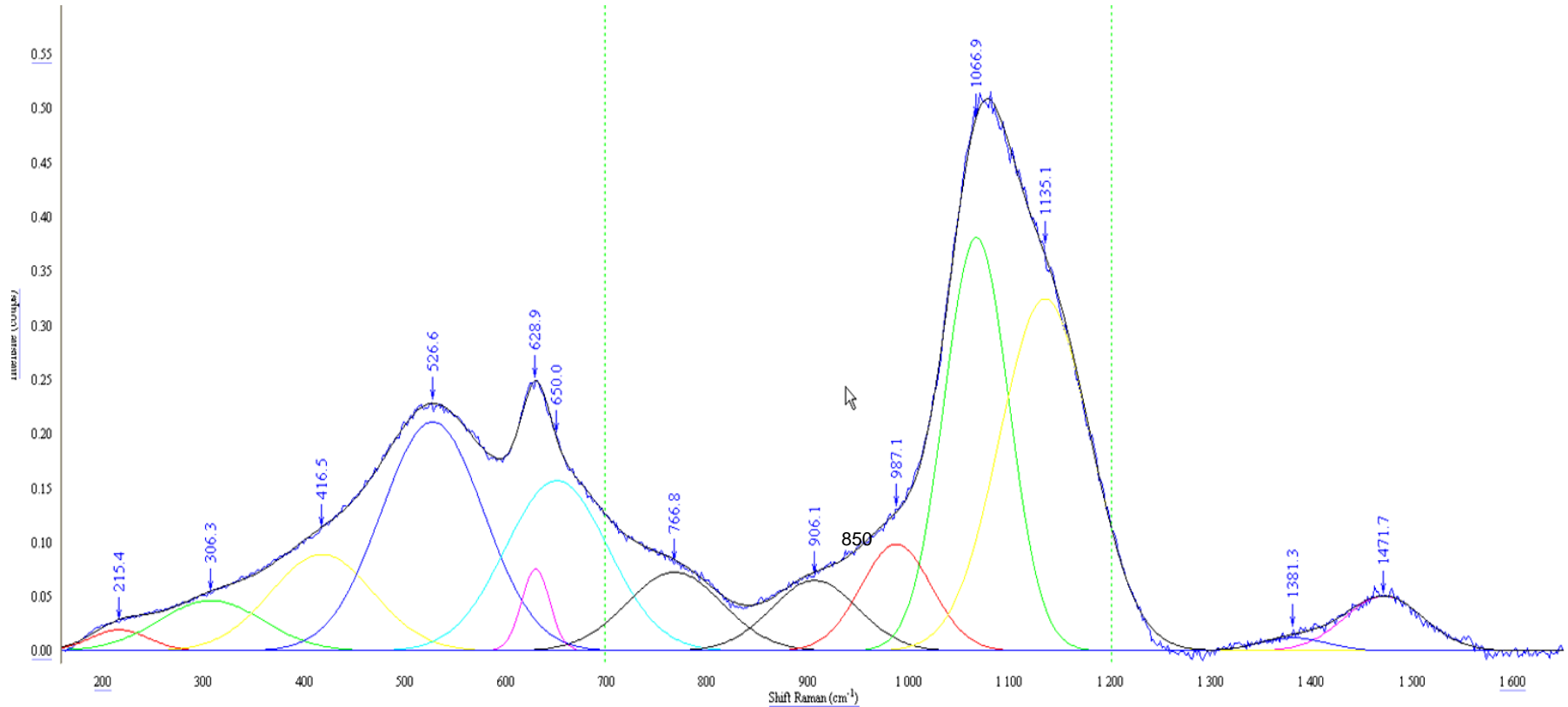


630 cm^{-1}
Danburite

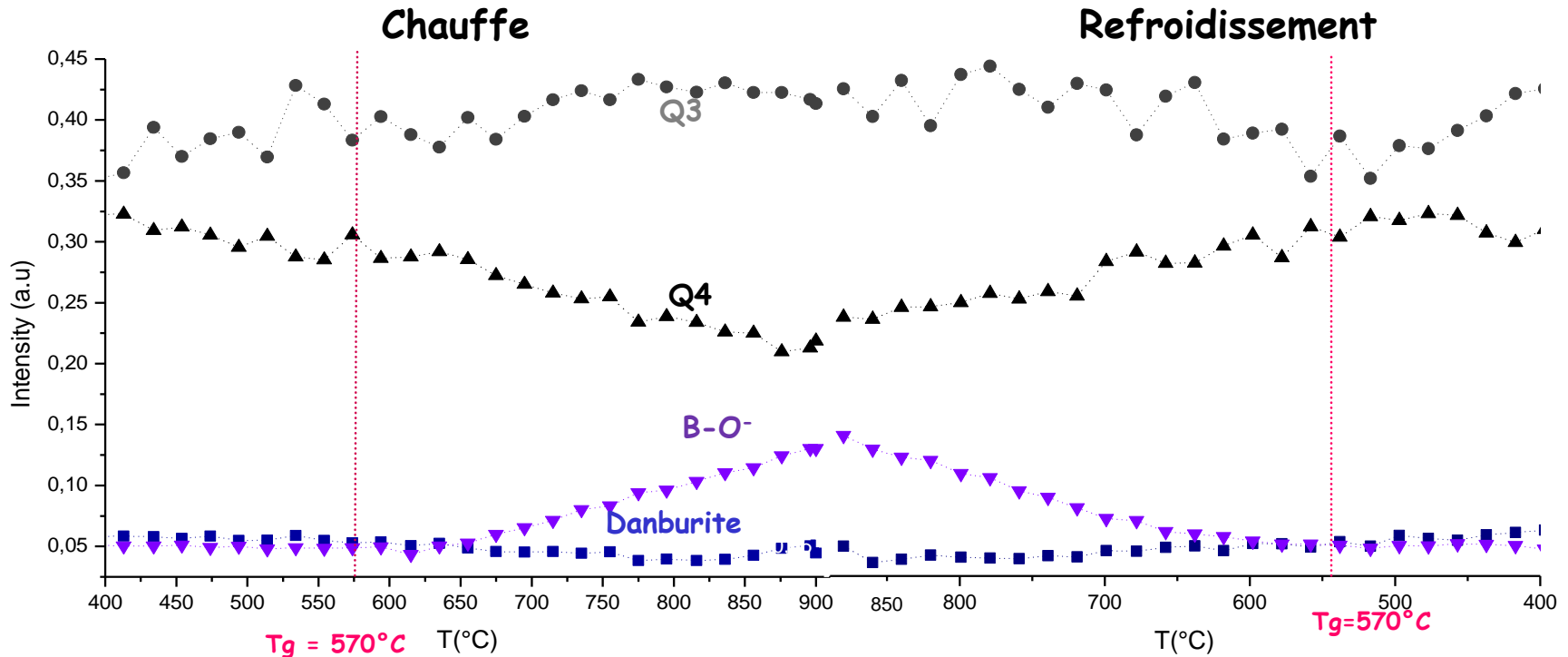
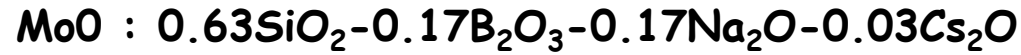
1070 cm^{-1}
Q3

1135 cm^{-1}
Q4

1375 et 1470 cm^{-1} B-O $^-$



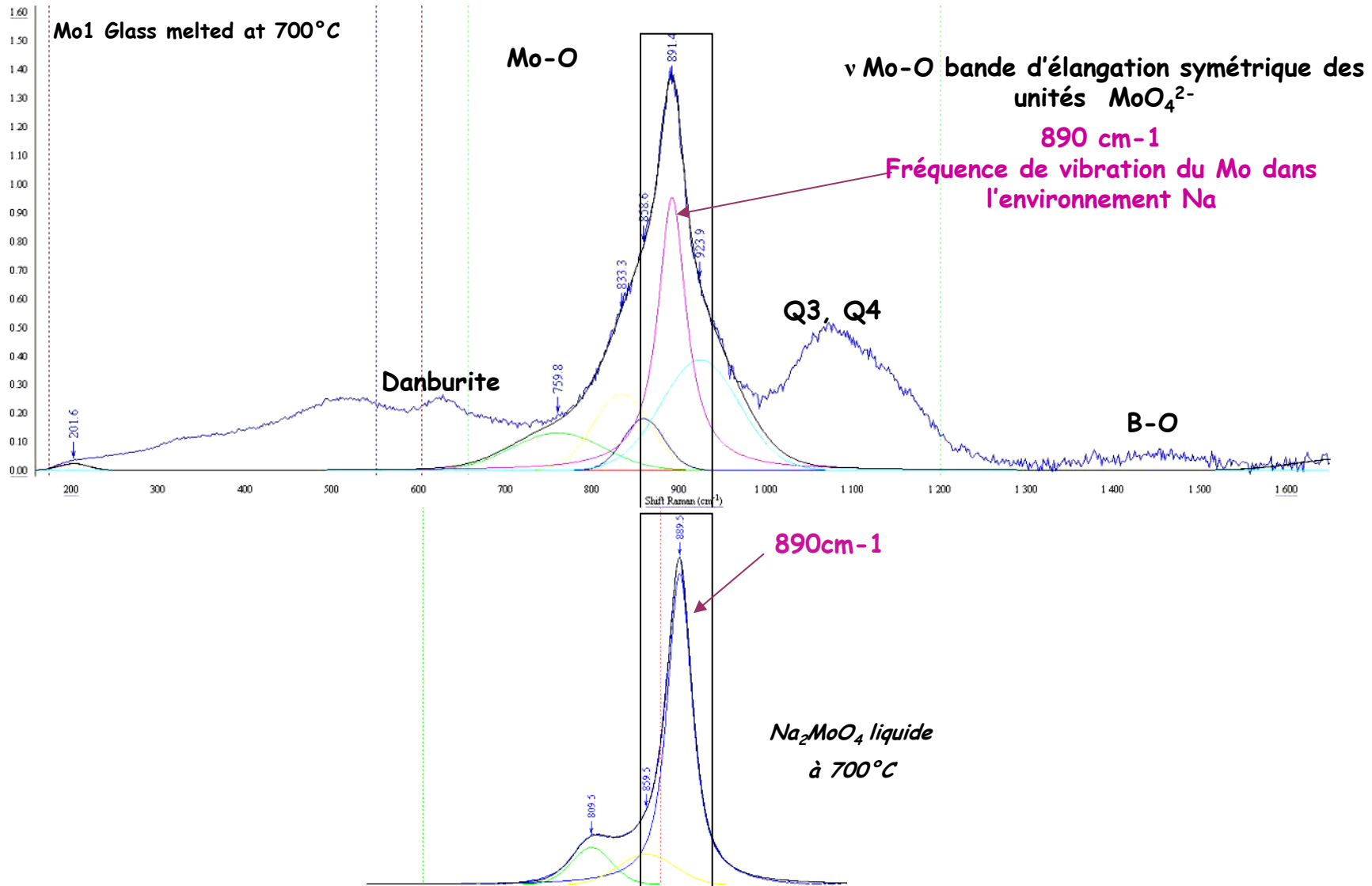
7. Démixtion in situ: évolution de la matrice



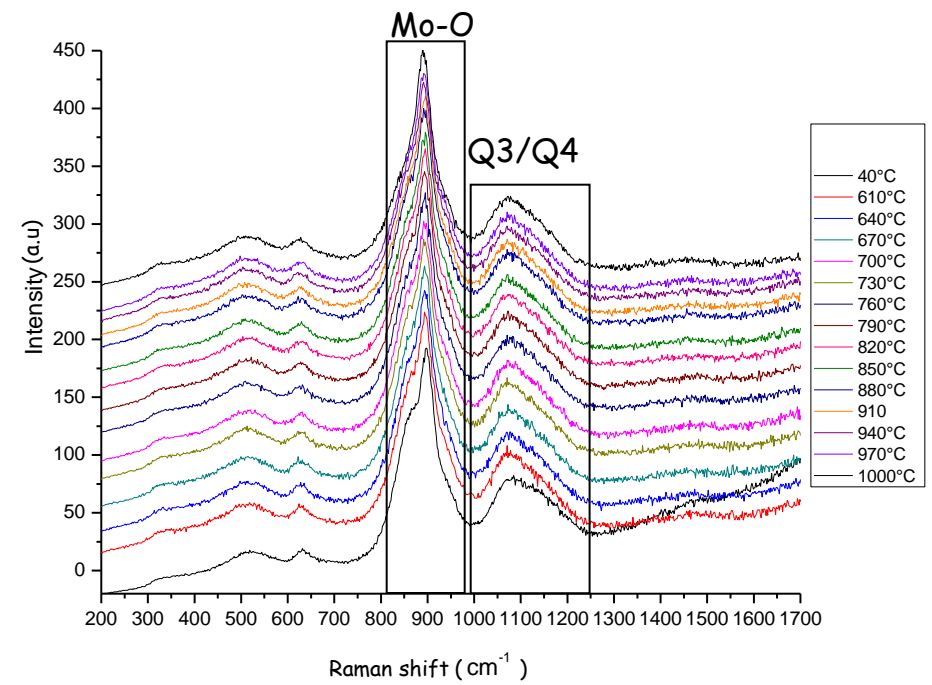
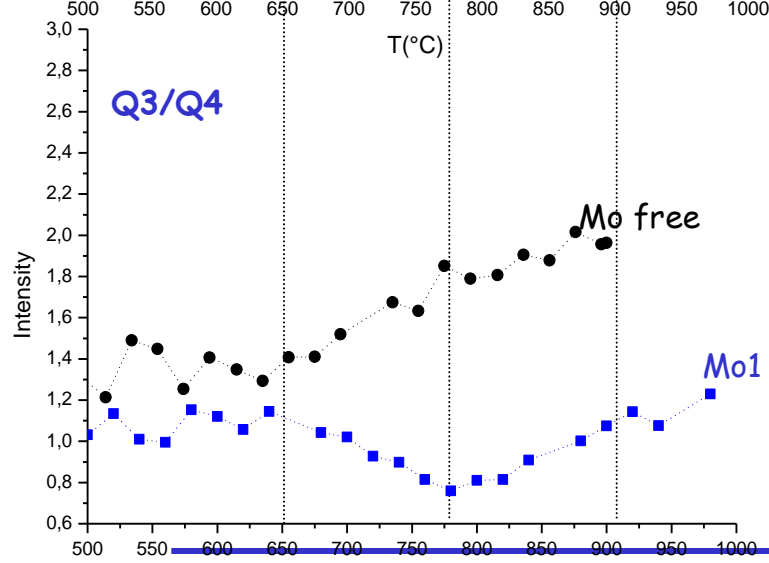
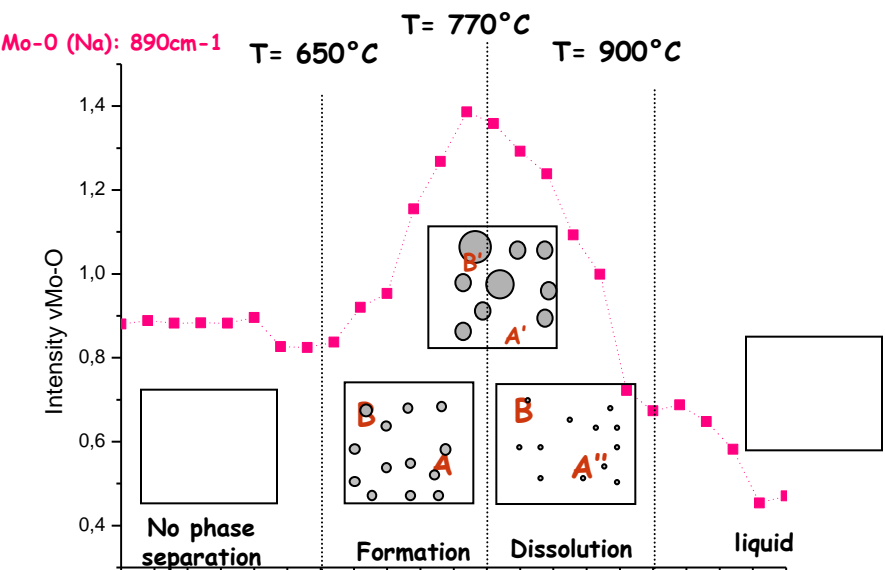
- ✓ B4 → B3
- ✓ Dépolymérisation du réseau Si

- ✓ B3 → B4
- ✓ Polymérisation du réseau Si

7. Démixtion in situ: signature du Mo



7. Démixtion in situ: évolution autour du Mo et de la matrice



intensité de la bande Mo-O

Quelle interaction entre la matrice et le Mo

- ✓ durant la la démixtion du Na est enlevé de la matrice
- Baisse des NBO
- ✓ Procéssus inverse durant la dissolution

Conclusion

Spectroscopie Raman:

- Non-destructive et faible préparation des échantillons
- Identification des phases en présence à l'échelle du micron grâce au confocal
- Facile à réaliser à haute température
- Sensible au verre et cristal à la fois
- Permet la détermination des paramètres cinétiques
- Sensible à des concentrations très faibles si la phase contient des éléments à Z élevé.

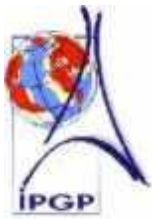
remerciements



Lyon LPCML
Bernard Champagnon
Gérard Panczer



Paris ENSCP
Daniel Caurant
Odile Majerus



Paris IPGP
Eozen Strukel



Bordeaux ICMCB
Hélène Vigouroux
Evelyne Fargin
Thierry Cardinal



Melbourne
Swinburne University
Saulius Juokazis



CEA Marcoule
Sophie Schuller
Isabelle Bardez