

La spectroscopie d'émission infrarouge : un outil pour sonder les propriétés des matériaux sur plusieurs échelles

L. del Campo, H. Gomart, D. de Sousa Meneses, B. Rousseau, P. Echegut
CEMHTI-CNRS, 1D Av. de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans cedex 2

SOCIETE FRANÇAISE DE THERMIQUE
*Design de matériaux à propriétés radiatives
fonctionnalisées : de l'angström au millimètre*
22 janvier 2010, Paris

Résumé

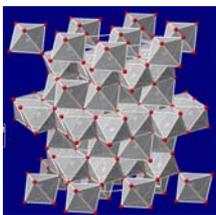
- Introduction
- Le spectromètre
- Matériaux homogènes
- Matériaux hétérogènes
 - Optique géométrique
 - Théories des milieux effectifs
 - Cas hybride
- Conclusions

Résumé

- Introduction
- Le spectromètre
- Matériaux homogènes
- Matériaux hétérogènes
 - Optique géométrique
 - Théories des milieux effectifs
 - Cas hybride
- Conclusions

Introduction

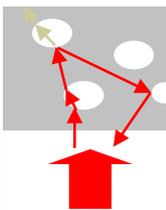
■ Matériaux homogènes • propriétés intrinsèques



La spectroscopie IR permet d'obtenir la réponse intrinsèque au matériau liée à la structure et à la dynamique via l'interaction entre le rayonnement infrarouge et les vibrations de réseau

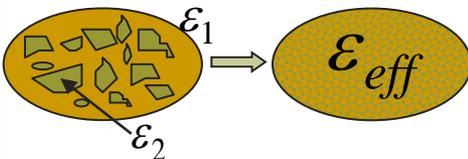
■ Matériaux hétérogènes • propriétés extrinsèques

- La spectroscopie IR permet d'obtenir la réponse extrinsèque due à l'influence de la texture
- Deux niveaux :
 - Inclusions de taille $>$ à la longueur d'onde ($d > \lambda$)



Réponse ajoutée à la réponse intrinsèque liée à la diffusion du rayonnement infrarouge due aux hétérogénéités

- Inclusions de taille $<$ à la longueur d'onde ($d < \lambda$)



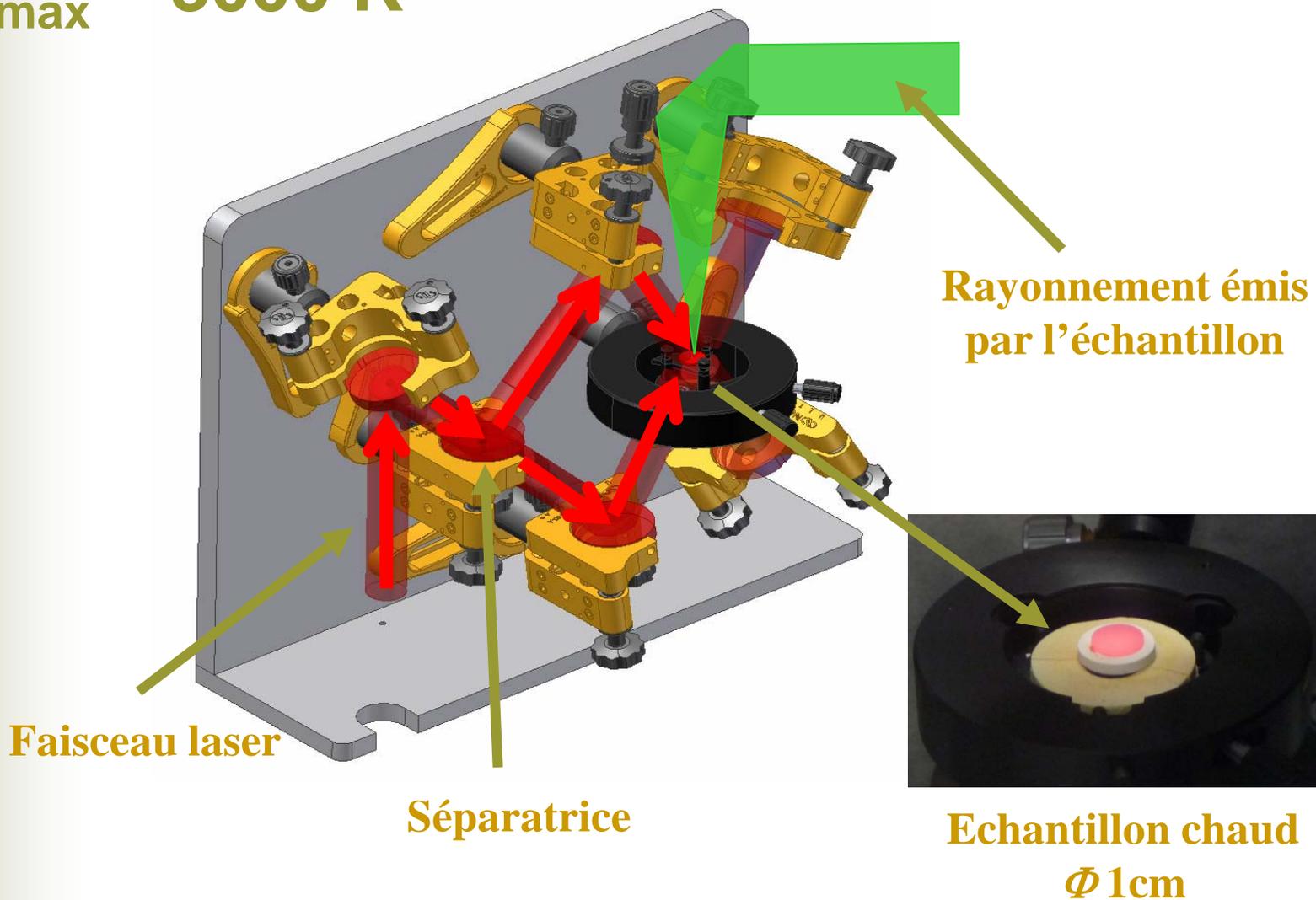
Réponse ajoutée à la réponse intrinsèque liée au changement des indices optiques due aux hétérogénéités

Résumé

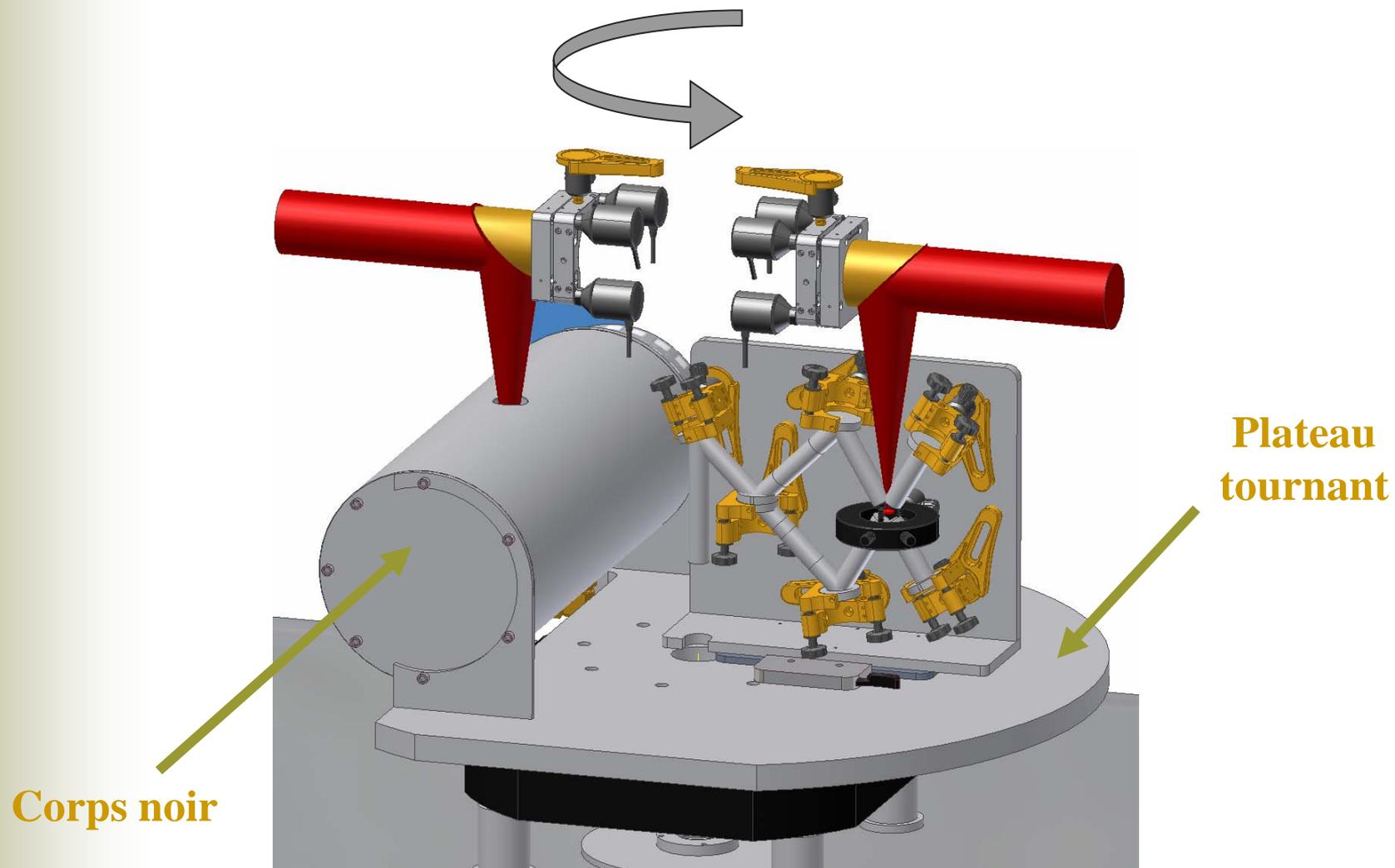
- Introduction
- Le spectromètre
- Matériaux homogènes
- Matériaux hétérogènes
 - Optique géométrique
 - Théories des milieux effectifs
 - Case hybride
- Conclusions

Echantillon

$T_{\max} \sim 3000 \text{ K}$



Enceinte porte échantillon



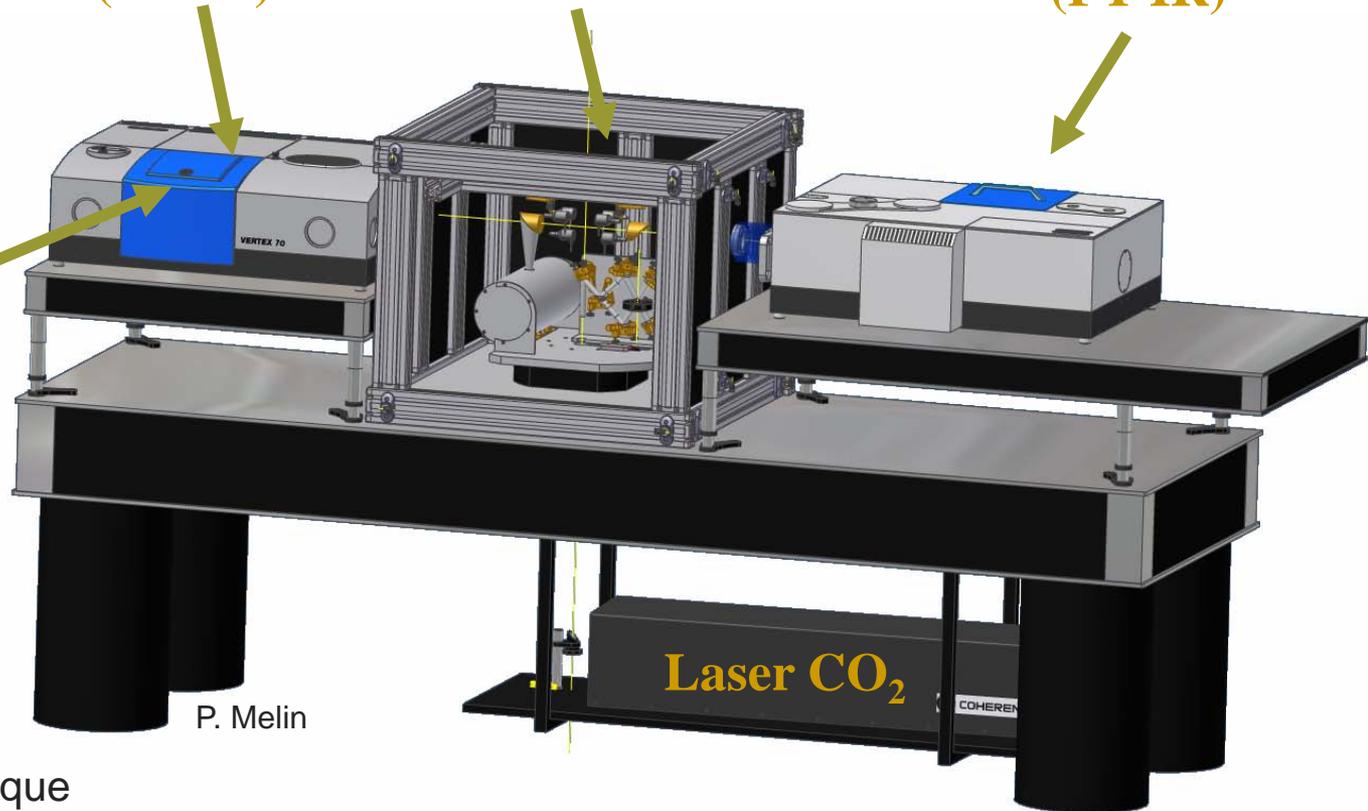
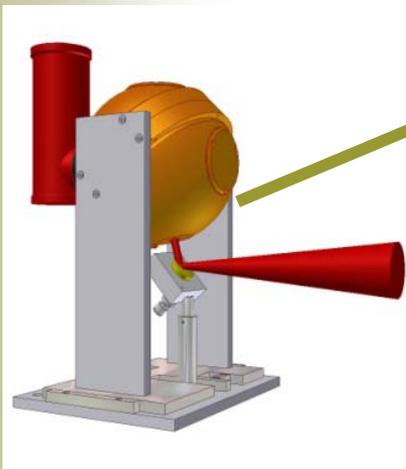
Spectromètre d'émission infrarouge

**Bruker Vertex 70
(FT-IR)**

**Enceinte porte
échantillon**

**Bruker Vertex 80v
(FT-IR)**

A. Canizares



P. Melin

Reflectance
Transmittance
directionnelle hémisphérique
300K – 1300K

Emittance directionnelle (ϵ): 500K – 3000K
Réflectance (ρ) et transmittance (τ) bidirectionnelle: 4K – 1300K



$\sigma \bullet 10 - 17500 \text{ cm}^{-1}$

Protocole de mesure

Fonction de réponse du dispositif ← Emissivité ↑ Réflectivité ↑ Rayonnement à l'intérieur du spectromètre

Echantillon $S_e = f[\varepsilon_e L_e + \rho_e L_a] + S_0$

Corps noir $S_{cn} = f[\varepsilon_{cn} L_{cn} + \rho_{cn} L_a] + S_0$

Ambiance $S_a = fL_a + S_0$

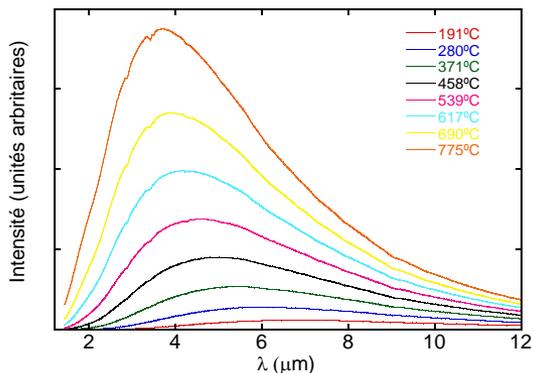
$$T_{cn} = 1280 \text{ K}$$

$$T_a = 297 \text{ K}$$

$$L_i = L(\cdot, T_i) = \frac{C_1}{\lambda^5 (e^{C_2/\lambda T_i} - 1)}$$



Loi de Planck



Protocole de mesure

Fonction de réponse du dispositif

Emissivité

Réfectivité

Rayonnement a l'intérieur du spectromètre

Echantillon $S_e = f[\varepsilon_e L_e + \rho_e L_a] + S_0$

Corps noir $S_{cn} = f[\varepsilon_{cn} L_{cn} + \rho_{cn} L_a] + S_0$

Ambiance $S_a = fL_a + S_0$

$T_{cn} = 1280 K$

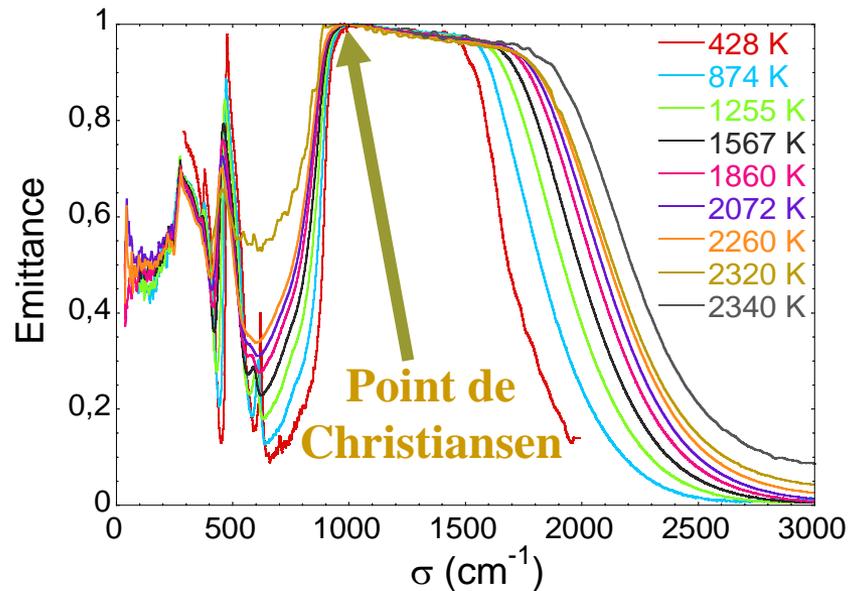
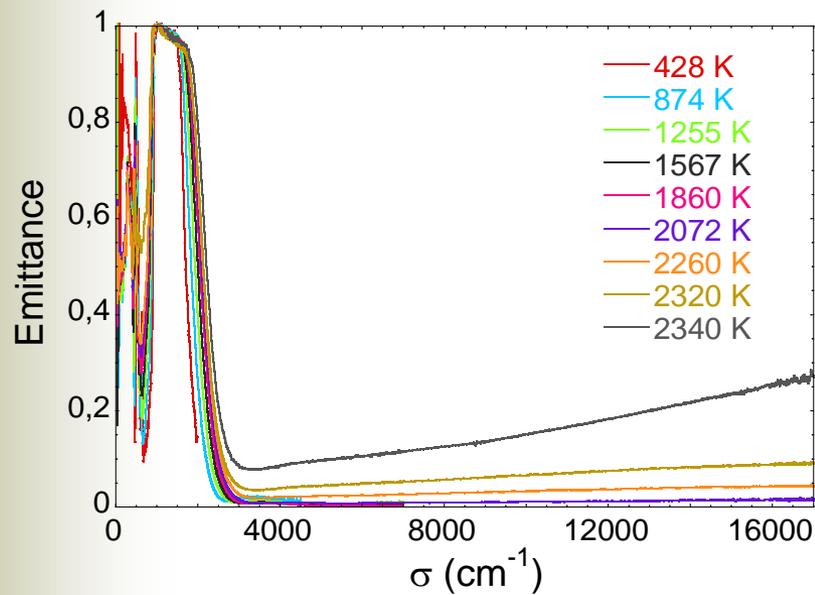
$T_a = 297 K$

$$\varepsilon_e = \frac{S_e - S_a}{S_{cn} - S_a} \frac{L_{cn} - L_a}{L_e - L_a} \varepsilon_{cn}$$

$$\varepsilon_e = \frac{\text{FT}(I_e - I_a)}{\text{FT}(I_{cn} - I_a)} \frac{L_{cn} - L_a}{L_e - L_a} \varepsilon_{cn}$$

Point de Christiansen

Alumina – Al_2O_3 $d = 1$ mm



$$\rho(\sigma_{Chris}) = 0$$

$$\tau_{Chris} = 0$$

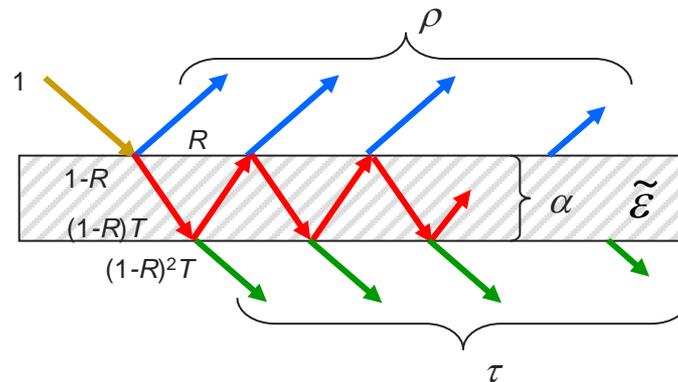


$$\varepsilon_{Chris} = 1 - \rho_{Chris} - \tau_{Chris} = 1$$

Résumé

- Introduction
- Le spectromètre
- **Matériaux homogènes**
- Matériaux hétérogènes
 - Optique géométrique
 - Théories des milieux effectifs
 - Cas hybride
- Conclusions

Modélisation des spectres



$$\varepsilon = \frac{(1-R)(1-T)}{1-RT}$$



- ε : emittance
- R : coef. de réflexion
- T : coef. de transmission

$$T = e^{-4\pi(\text{Im}\sqrt{\tilde{\varepsilon}})\sigma d}$$

$$R = \left| \frac{\sqrt{\tilde{\varepsilon}} - 1}{\sqrt{\tilde{\varepsilon}} + 1} \right|^2$$



- $\tilde{\varepsilon}$: fonction diélectrique
- σ : nombre d'onde
- d : épaisseur

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{\varepsilon}(\omega, \omega_{TO}, \gamma_{TO}, \omega_{LO}, \gamma_{LO}, \Delta\varepsilon, \dots)$$



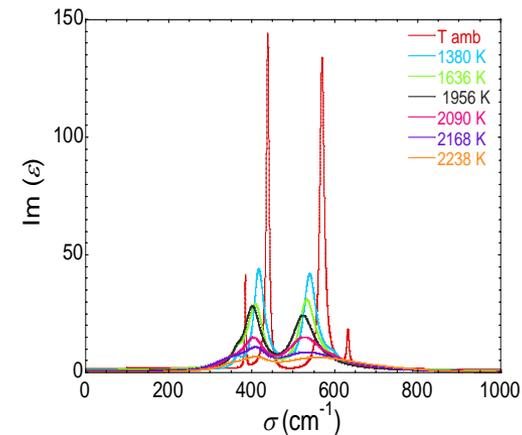
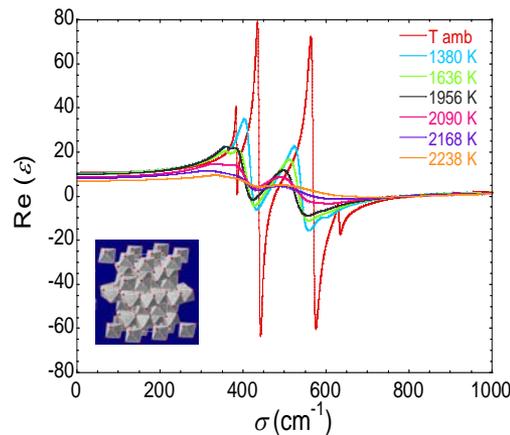
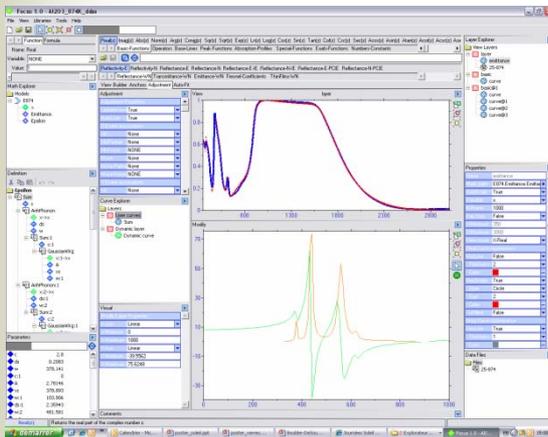
- ω_0 : fréquence TO
- $\chi(\omega)$: amortissement
- $\Delta\varepsilon$: force diélectrique

Modélisation des spectres

Alumina – Al_2O_3 $d = 1 \text{ mm}$



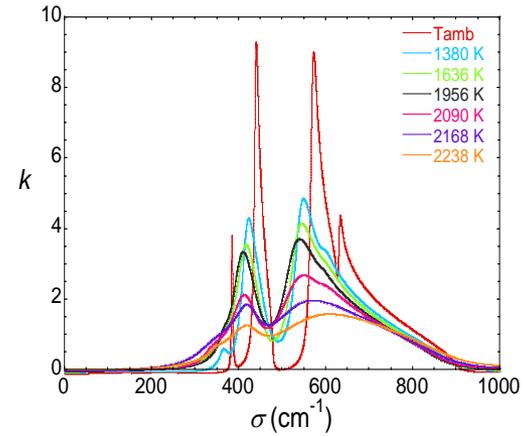
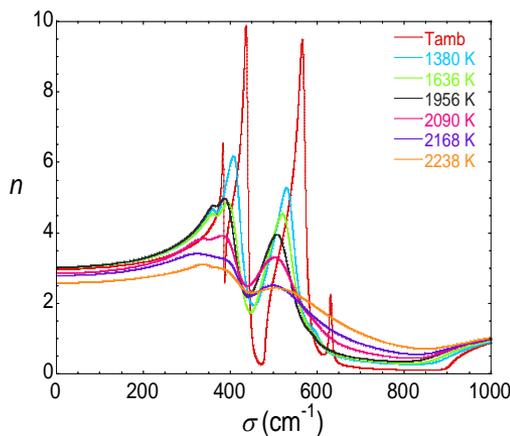
<http://www.cemhti.cnrs-orleans.fr/pot/software/focus.html>



coefficient d'extinction

$$N = n + ik = \sqrt{\tilde{\epsilon}}$$

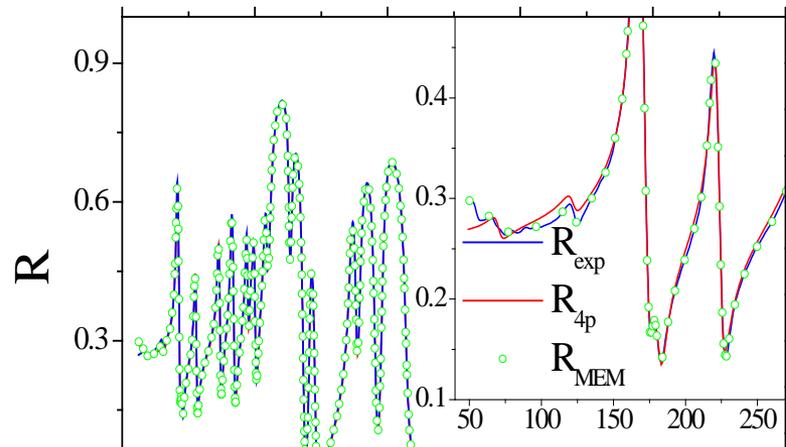
indice de réfraction



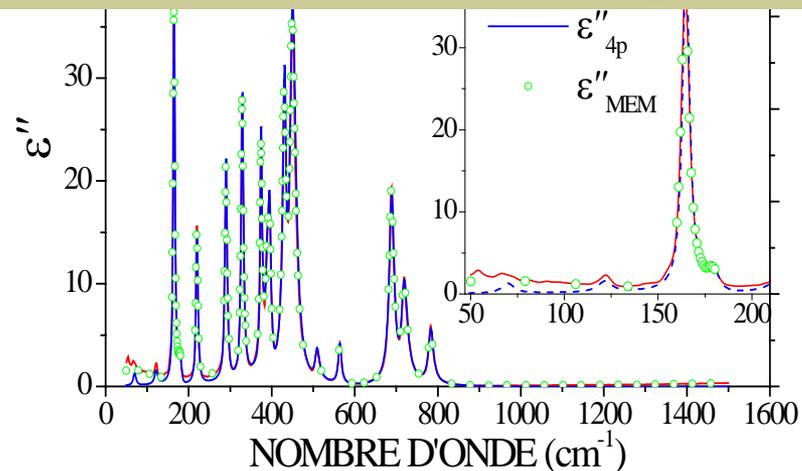
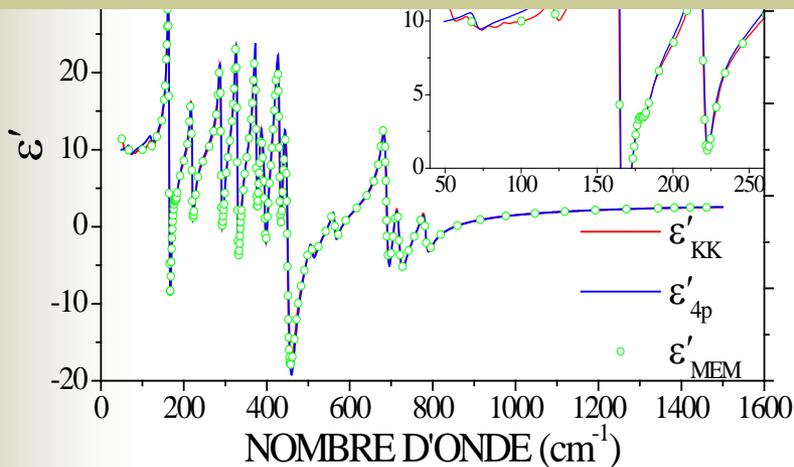
Modèle classique a quatre paramètres

YAG - $Y_3Al_5O_{12}$

$$\frac{\tilde{\varepsilon}(\omega)}{\varepsilon_\infty} = \prod_j \left(\frac{\Omega_{jLO}^2 - \omega^2 - i\gamma_{jLO}\omega}{\Omega_{jTO}^2 - \omega^2 - i\gamma_{jTO}\omega} \right)$$

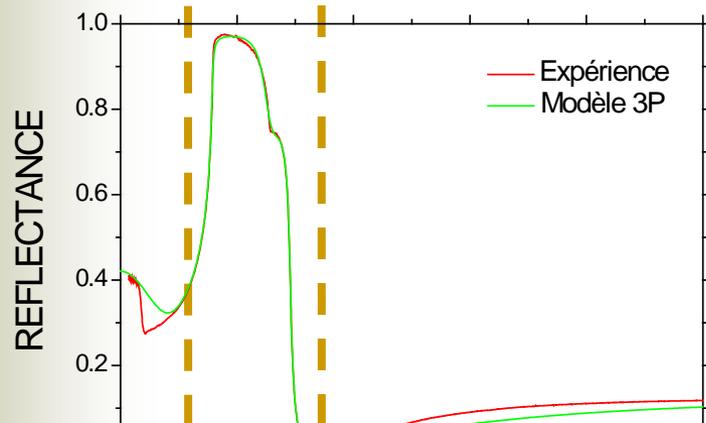


Bon comportement des modèles classiques dans les zones de fort coefficient d'absorption



Limite des modèles classiques

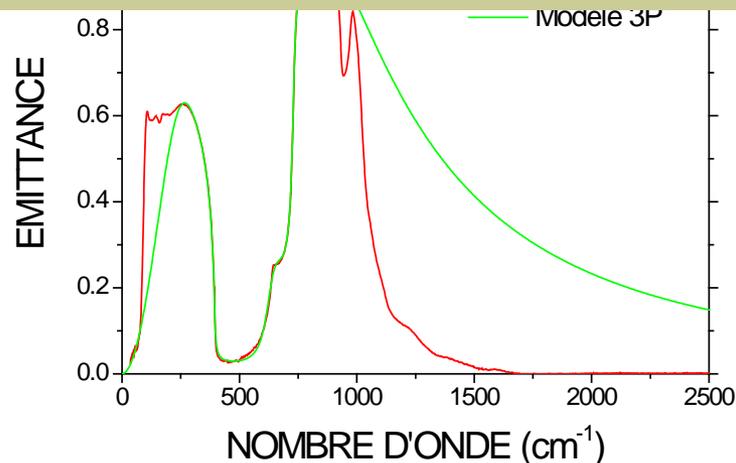
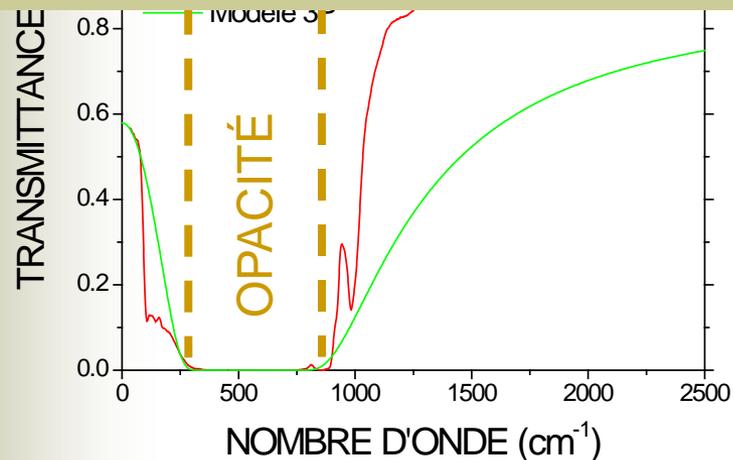
MgO $d = 0.3$ mm



Modèle classique à trois paramètres

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_j \Delta\varepsilon_j \frac{\Omega_{jTO}^2}{\Omega_{jTO}^2 - \omega^2 - i\gamma_{jTO}\omega}$$

Surestimation du coefficient d'absorption dans la zone de semi transparence du cristal



Modèle semi-quantique

MgO $d = 0.3$ mm

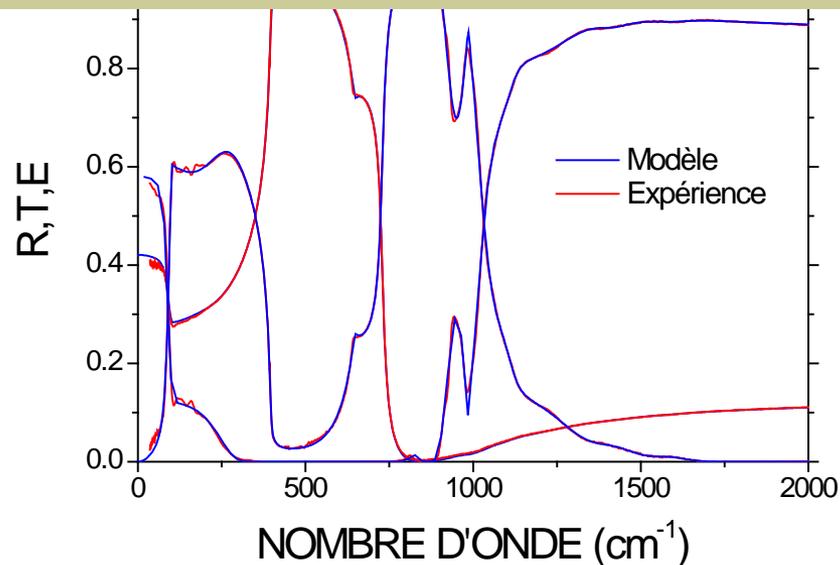
$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \sum_j \Delta\varepsilon_j \frac{\Omega_{jTO}^2}{\Omega_{jTO\omega}^2 - \omega^2 - i\gamma_{jTO}(\omega)}$$

$$\Omega_{TO\omega}^2 = \Omega_{TO}^2 - 2\Omega_{TO}\Delta\Omega_{TO}(\omega)$$

$$\gamma_{TO}(\omega) = 2\Omega_{TO}\Gamma_{TO}(\omega)$$



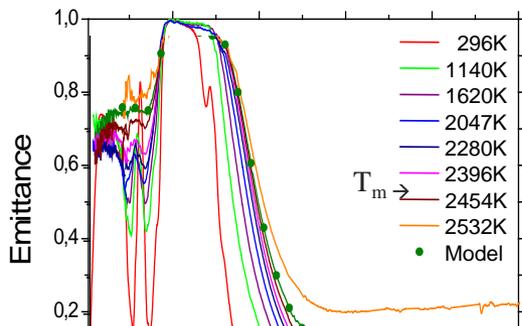
Information sur les processus multiphonons



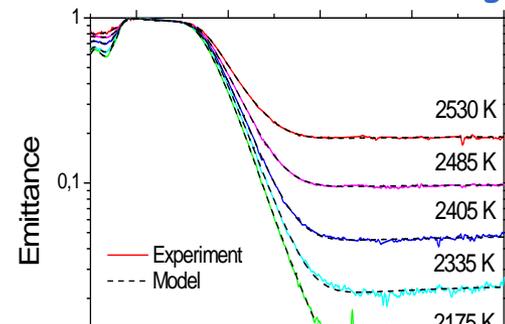
Relaxation de Debye

Spinnelle - MgAl_2O_4

Emittance en fonction de la température



Emittance échelle log



Modélisation de la partie semi-transparente à haute température

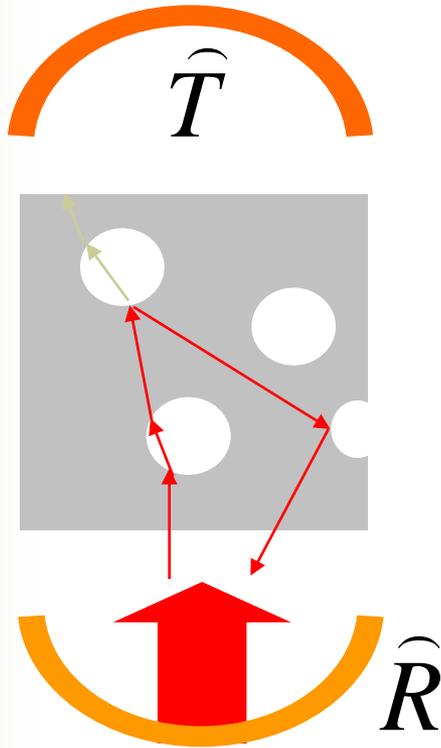
$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \underbrace{\sum_j \Delta\varepsilon_j \frac{\Omega_{jTO}^2}{\Omega_{jTO\omega}^2 - \omega^2 - i\gamma_{jTO}(\omega)}}_{\text{Phonons et multiphonons}} + \underbrace{\frac{ds}{1-i\sigma\tau}}_{\text{Relaxation de Debye}}$$

Résumé

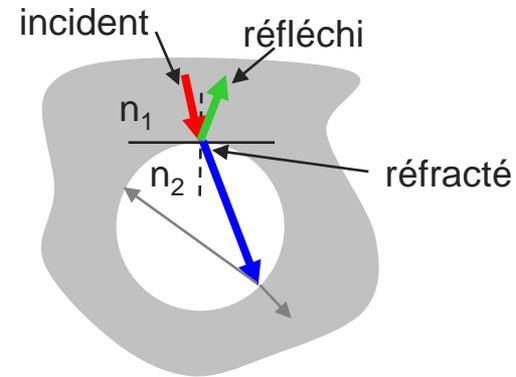
- Introduction
- Le spectromètre
- Matériaux homogènes
- **Matériaux hétérogènes**
 - Optique géométrique
 - Théories des milieux effectifs
 - Cas hybride
- Conclusions

Optique géométrique (MCRT)

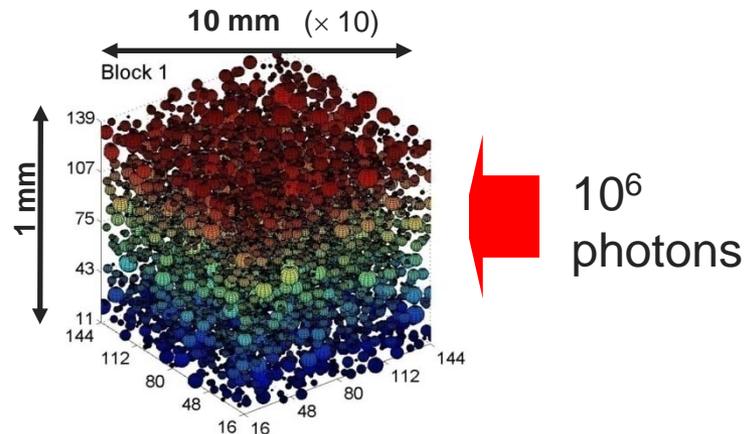
Pour $d > \lambda$ Le rayonnement est diffusé par des hétérogénéités



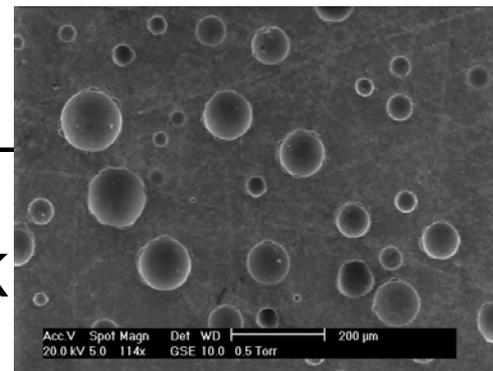
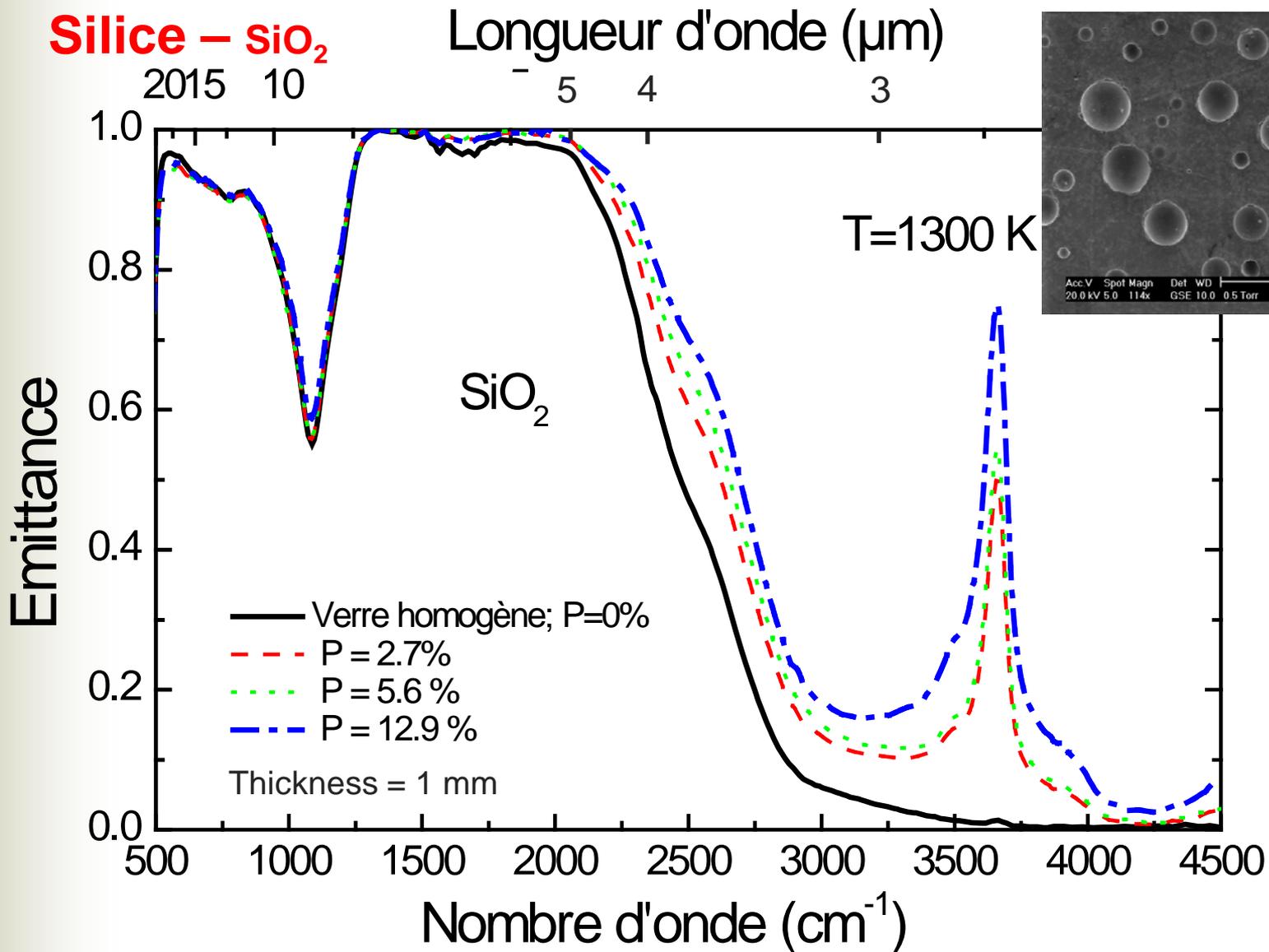
On applique l'optique géométrique à chaque interface



On lance un grand nombre de rayons sur une reproduction numérique de l'ensemble des hétérogénéités sur le matériau

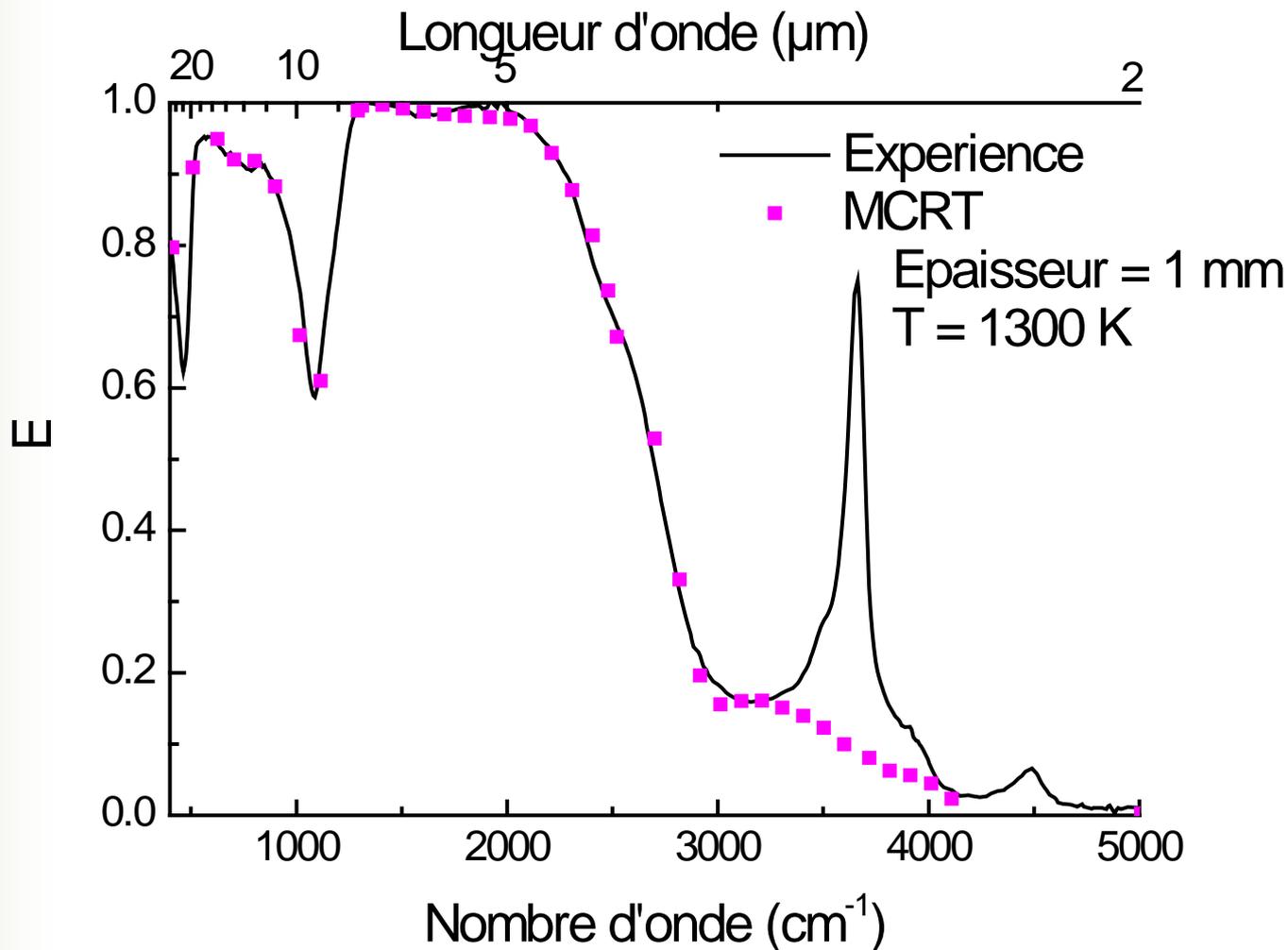


Porosité micrométrique



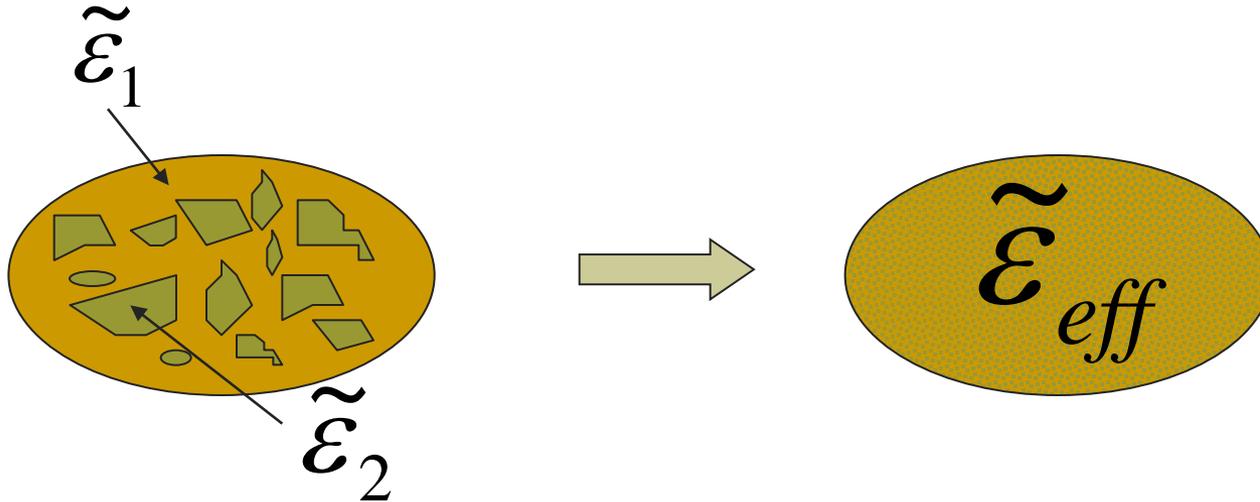
Porosité micrométrique

Silice – SiO_2



Théories de milieux effectifs (TME)

Pour $d \ll \lambda$ on applique des théories de milieux effectifs



Maxwell-Garnett

ε_1 matrix

ε_2 inclusions

$$\frac{\tilde{\varepsilon}_{eff} - \tilde{\varepsilon}_1}{\tilde{\varepsilon}_1 + A(\tilde{\varepsilon}_{eff} - \tilde{\varepsilon}_1)} = p \frac{\tilde{\varepsilon}_2 - \tilde{\varepsilon}_1}{\tilde{\varepsilon}_1 + A(\tilde{\varepsilon}_2 - \tilde{\varepsilon}_1)}$$

Bruggeman

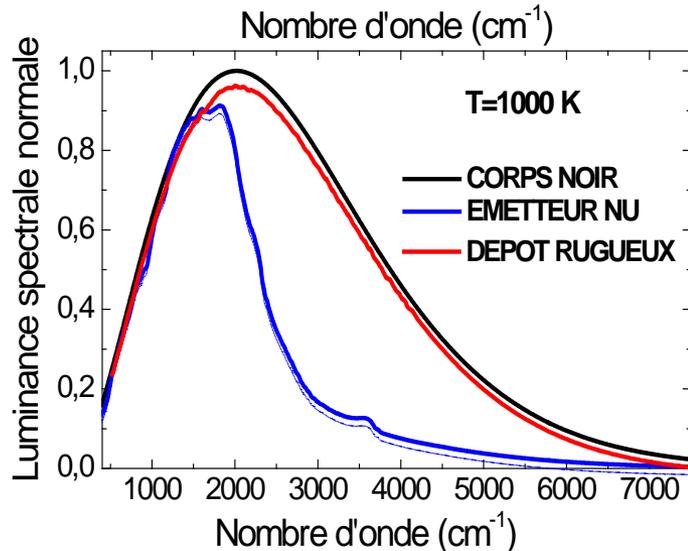
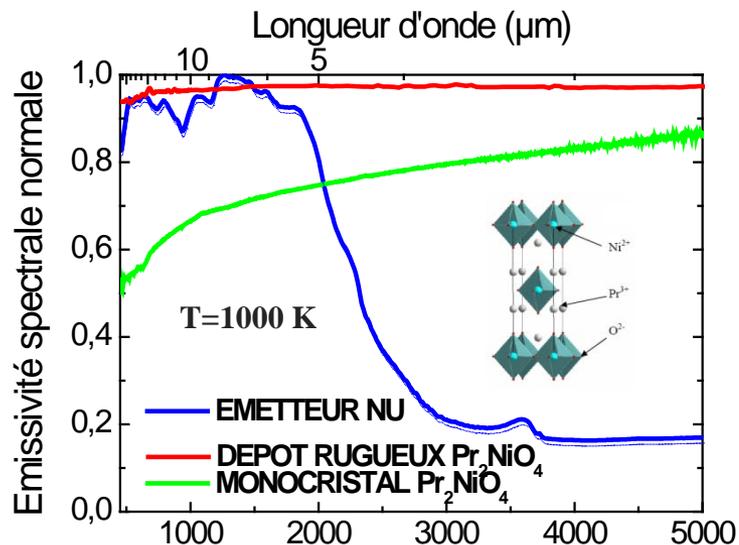
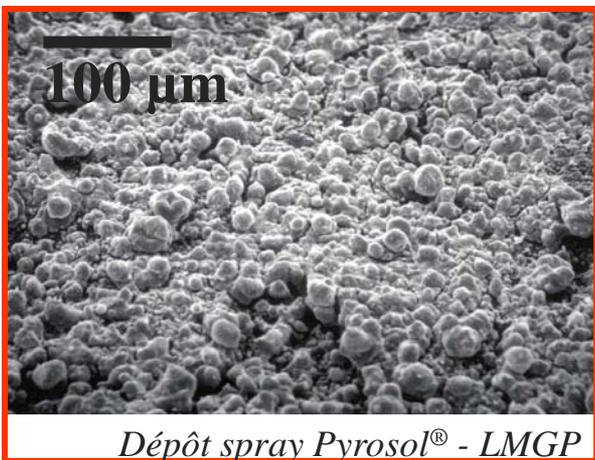
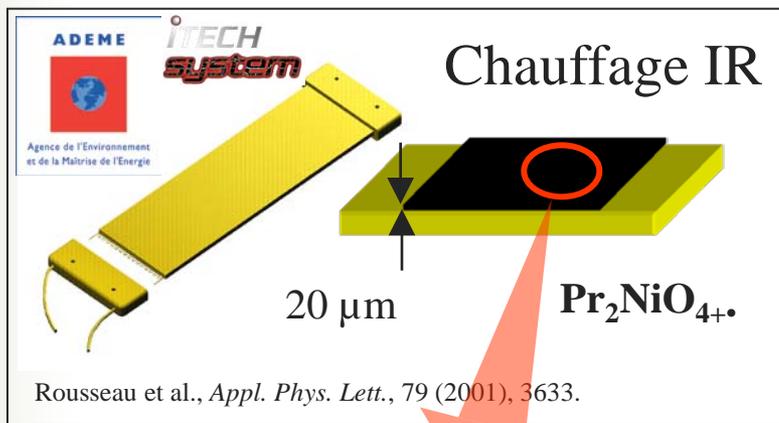
Symétrique

$$p \frac{\tilde{\varepsilon}_1 - \tilde{\varepsilon}_{eff}}{\tilde{\varepsilon}_{eff} + A(\tilde{\varepsilon}_1 - \tilde{\varepsilon}_{eff})} + (1-p) \frac{\tilde{\varepsilon}_2 - \tilde{\varepsilon}_{eff}}{\tilde{\varepsilon}_{eff} + A(\tilde{\varepsilon}_2 - \tilde{\varepsilon}_{eff})} = 0$$

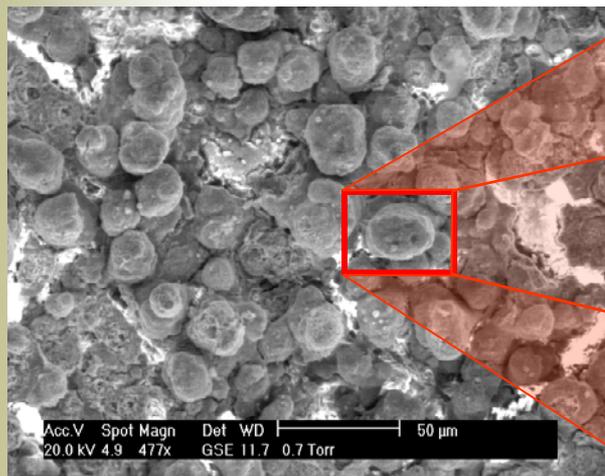
Efficacité énergétique



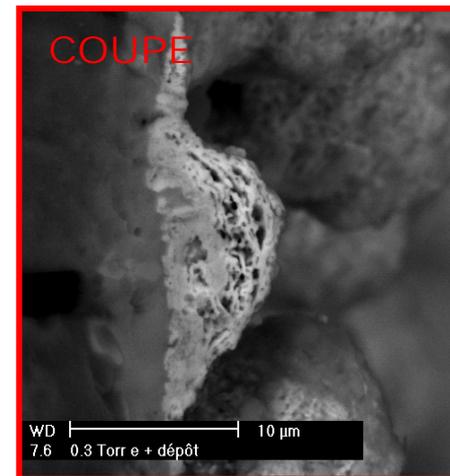
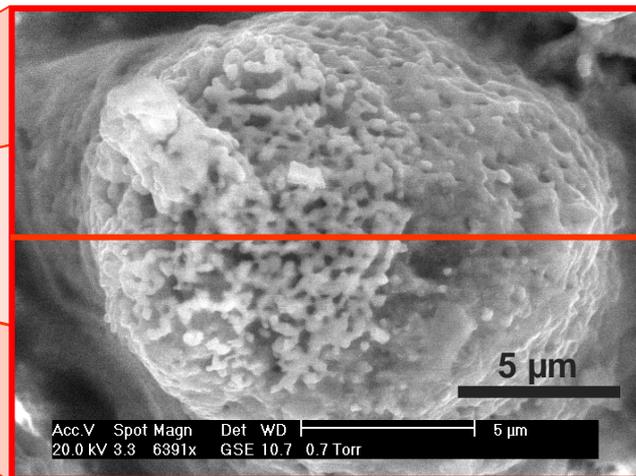
Thèse Hector Gomart, Nov 2008



Analyse texturale: MEB



E. Véron – CEMHTI Orléans



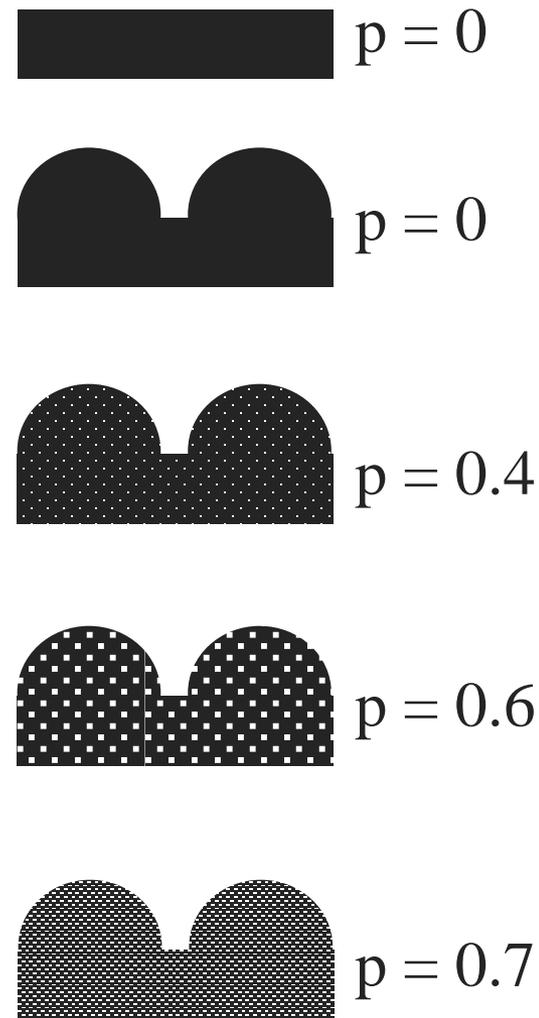
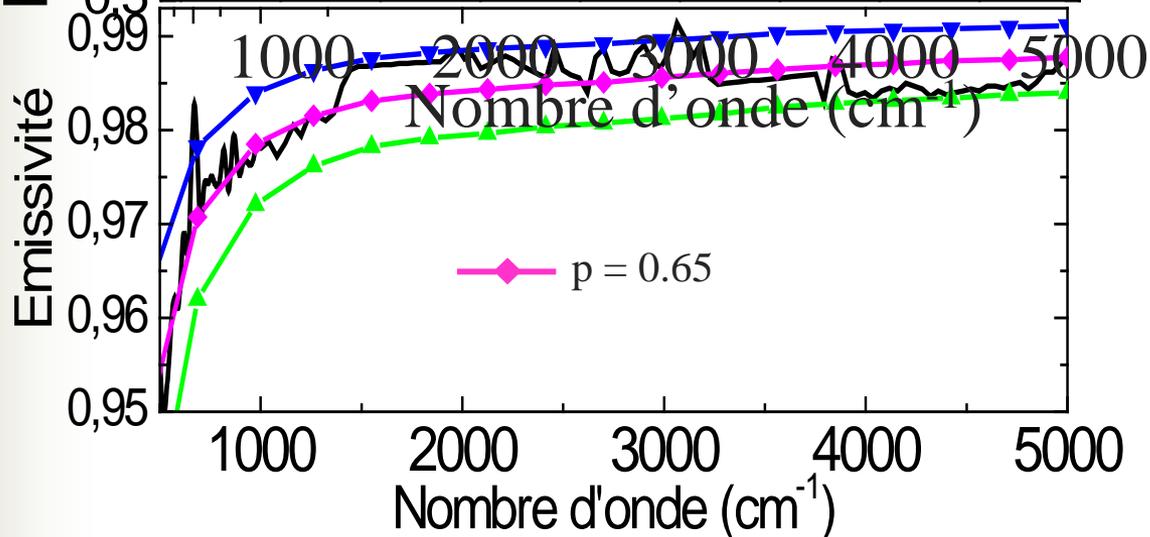
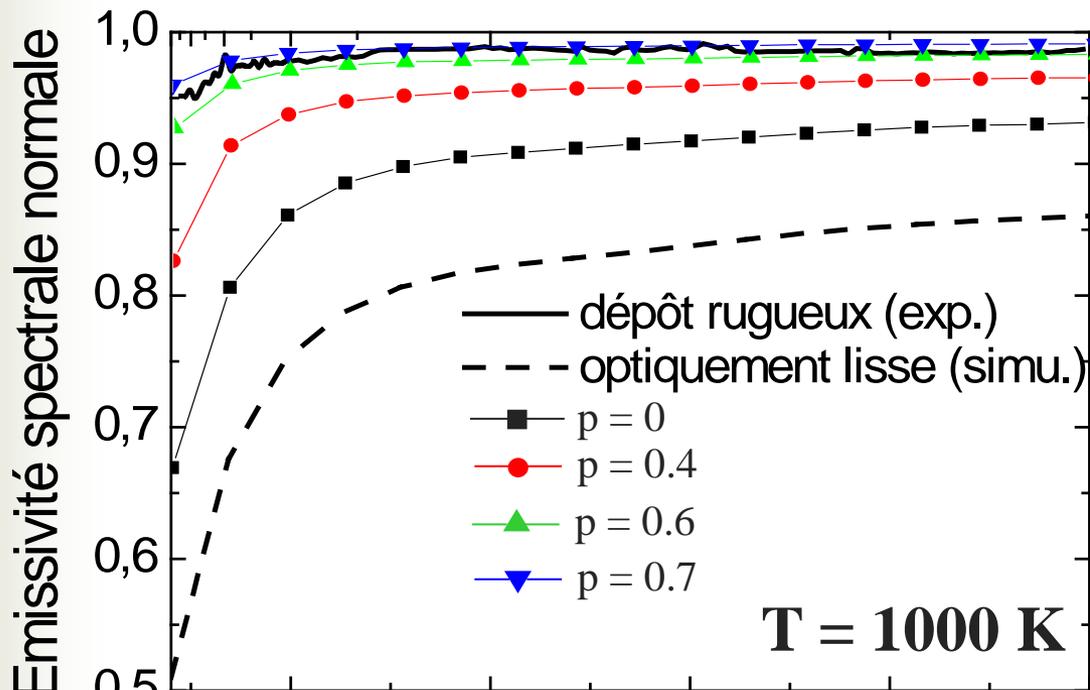
- Sphères $\text{\O} \sim 20 \mu\text{m}$
- Distribution aléatoire et homogène
- Sphères non connectées

- Surface: 2nd échelle de rugosité
taille des grains $\sim 100 \text{ nm}$
- Volume: porosité
 $\rho \sim 41 \pm 5 \%$
taille des pores $\sim 100 \text{ nm}$

Cadre de l'optique géométrique

Théories des milieux effectifs

Modèle hybride

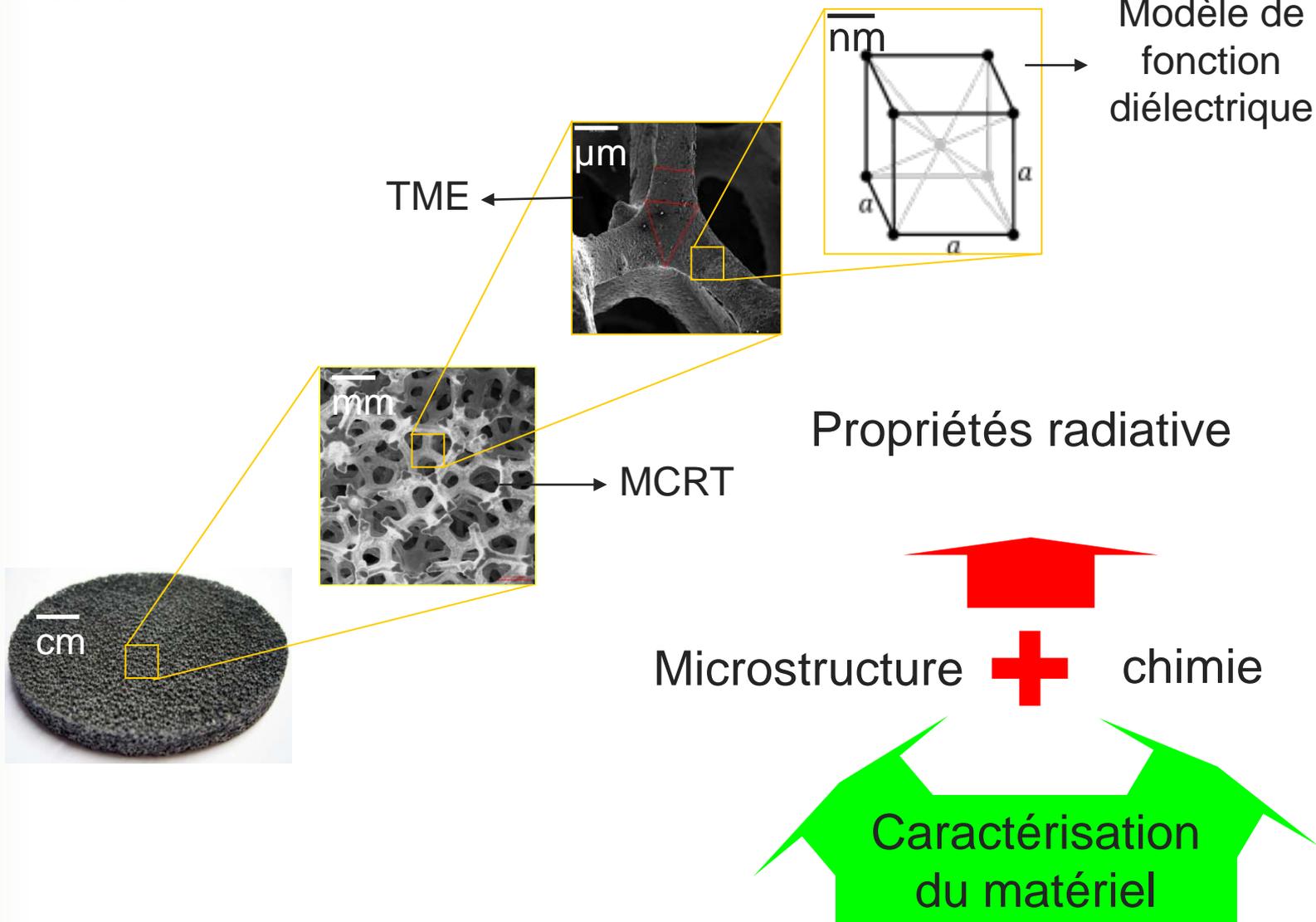


Résumé

- Introduction
- Le spectromètre
- Matériaux homogènes
- Matériaux hétérogènes
 - Optique géométrique
 - Théories des milieux effectifs
 - Cas hybride
- **Conclusions**

Prédiction des propriétés radiatifs

Metallic Foam



Vers le design de matériaux...

