



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA de Béjaïa
Faculté des Sciences Exactes
Département de physique

Mémoire de Master
présenté par

ZAABAR Foudil

En vue de l'obtention du diplôme de master en physique
Spécialité : Physique des Matériaux et Nano – Composites

Intitulé

**Les propriétés optiques des nanostructures du
carbones et spectroscopie Raman des suies**

Soutenu le 29 /06/2013 devant le jury composé de :

Mr : K. Belkhir	Président	Professeur	UAMB
Mr : T.A. Mostefaoui	Rapporteur	Maitre de conférence	UAMB
Mr : A.H.Souici	Examineur	Maitre de conférence	UAMB



2012 – 2013

remerciement

Je tiens à exprimer ma gratitude et mes remerciements au BON DIEU qui m'a donné la force et le pouvoir pour effectuer ce travail.

Je remercie mon promoteur Mr T.A.MOSTEFAOUI de m'avoir encadré, aidé et orienté par ses conseils fructueux.

Je remercie tous les enseignants qui ont contribué à ma formation à l'université.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin, que cela soit par leur apport en information, par leurs orientations ou par la pertinence de leurs questions.

Je remercie les membres de jury d'avoir accepté, de juger mon travail.

Dédicaces

j'ai le plaisir de dédier ce modeste travail, en premier lieu a la mémoire de mes défunts parents que le bon Dieu accueille dans son vaste paradis.

Je Dédie ce Modeste Travail :

A mes frères : ameur, abd el moumen, abd el rahman et saadi.

A mes sœurs et leurs enfants.

Ainsi qu'à tout mes amis en particulier : D.Nabil, M.fayssel, B.Youcef, A.Wahib,B.fares, K.Habib, Z.Amina, B.Samira, Assia,...

Table des matières

1 Propriétés optiques du carbone	10
1.1 Les différentes formes de Carbone	10
1.1.1 La structure du diamant	10
1.1.2 la structure du graphite	11
1.1.3 Le carbone amorphe	12
1.2 Structure de bande du graphite	14
1.2.1 Les propriétés optiques du graphite	15
1.3 Le carbone amorphe	17
1.3.1 Propriétés optiques du carbone	17
1.3.2 Structure électronique de carbone amorphe	17
2 interaction rayonnement-suies	19
2.1 Production et formation des particules de suies dans une flamme	19
2.1.1 Pyrolyse	19
2.1.2 nucléation	20
2.1.3 coagulation et l'agglomération	21
2.1.4 oxydation	21
2.2 Les propriétés optiques des suies	22
2.2.1 La structure des suies	22
2.2.2 Morphologie et structure cristalline des particules des suies	22
2.2.3 Indice de réfraction des suies	23
2.3 L'effet de taille sur les propriétés optiques des suies	26

2.3.1	domaines d'utilisation des théories de Rayleigh et de Mie	26
2.3.2	La loi de Beer – Lambert	28
2.4	Caractéristiques des suies	30
2.4.1	Modèle d'agrégat	30
2.4.2	Dimension fractale	31
3	Interprétation des spectres Raman des carbones graphite et amorphe	33
3.1	principes de diffusion Raman	33
3.2	Spectres Raman des graphites désordonnés	35
3.3	interprétation des spectres Raman des carbones non hydrogénés	37
4	Méthodes et conditions expérimentales	41
4.1	Méthodes de dépôt des suies	41
4.1.1	Suies déposées par le CAST	41
4.1.2	Les suies issues de la bougie	43
4.2	Méthodes de caractérisation des particules des suies	43
4.2.1	Caractérisation par DRX (diffraction des rayons X)	44
4.2.2	Spectroscopie Raman	45
4.3	Résultats	46
4.3.1	Spectres et résultats obtenus par la spectroscopie Raman	46
4.4	Discussion	53
4.4.1	Propriétés optiques des suies	56
	CONCLUSION	59
	bibliographie	63

Table des figures

1.1	la structure du graphite[3]	11
1.2	Diagramme des phases ternaire proposé par Robertson[4]	12
1.3	La structure de bande du graphite [7]	14
1.4	a) la réflectivité b) indice de réfraction, c) la fonction diélectrique [7]	15
2.1	Principales étapes de la formation des particules de suies [21]	20
2.2	Processus de formation et d'évolution des agrégats de suie dans une flamme.[21]	21
2.3	Sphérule contenant des cristallites[21]	23
2.4	Evolution spectrale de l'indice de réfraction donnée par différentes études[25] . .	24
2.5	Morphologie des agrégats de dimensions fractales différentes [32]	31
3.1	Diagramme de Jablonski : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome Stimulé par un laser	34
3.2	spectre Ramant de graphite monocristal[33]	36
3.3	Modes et différentes fréquences de vibrations du graphite de la 1ère zone de Brillouin[1.2]	37
3.4	Trajectoire d'amorphisation d'après Ferrari and Robertson [38]	38
3.5	L'évolution du pic G et du rapport I(D)/I(G) des intensités des pics D et G en fonction la trajectoire d'amorphisation (donc en fonction du groupe sp^3) [38] . .	38
3.6	Variation de I(D)/I(G) on fonction de $1/(\text{gap optique})^2$ [38]	40
4.1	Système de combustion dans la CAST [32].	43
4.2	Spectre Raman d'échantillon CAST (0.8)	47

4.3	Spectre Raman d'échantillon CAST(1)	48
4.4	Spectre Raman d'échantillon CAST(1.5)	50
4.5	spectre Raman de la suie de bougie	51
4.6	Spectre DRX de suie d'une bougie	52

Liste des tableaux

1.1	les principales propriétés de différentes formes de carbone	13
2.1	Constantes du modèle de dispersion[21]	25
4.1	Tableau représentant les conditions expérimentales	42
4.2	Caractéristiques des modes vibrationnels de CAST (0.8)	48
4.3	les Caractéristiques des modes vibrationnels de CAST (1)	49
4.4	les Caractéristiques des modes vibrationnels de CAST (1.5)	49
4.5	Les caractéristiques des modes vibrationnels	50
4.6	Les caractéristiques des pics résultants du spectre DRX	52
4.7	les différentes caractéristiques spectrales des échantillons de CAST	53
4.8	variation de la taille des cristallites pour les différentes suies.	55
4.9	la variation de l'énergie de gap en fonction la taille des amas.	56

introduction

Les suies sont des particules qui proviennent de la réaction incomplète de la combustion de matériaux combustibles (essence, bois, arbres...). Ces particules contiennent du carbone en plus de traces d'autres éléments, à savoir l'hydrogène, l'oxygène et l'azote. Généralement une particule de suie est de couleur noir et a une efficacité d'absorption et de diffusion de la lumière très élevée. Il a été montré d'une manière claire et sans appel que les suies sont des particules polluantes et contribuent au phénomène du réchauffement climatique vu leur propriétés optiques et de leur impact considérable sur la composition chimique de l'atmosphère terrestre, donc, sur la santé publique.

Il a été montré dans des centaines d'articles publiés que les particules de suies en particulier et les aérosols en général, ont une influence sur le bilan radiatif de l'atmosphère. Ceci malgré que la quantité de ces particules est très faible et leurs tailles qui vont de l'ordre du nanomètre à quelques micromètres. Cette petite fraction de grains solides est très importante parce que les solides interagissent fortement avec la lumière contrairement aux gaz qui sont souvent très transparents. Par contre, ces petits grains absorbent et diffusent la lumière avec une grande efficacité de la même manière une petite quantité de fumée peut rendre une salle très sombre. Par leurs interactions avec la radiation, elles chauffent l'atmosphère par la diffusion de la lumière et le refroidissent par l'absorption. Leur surface sont aussi des endroits où des réactions chimiques peuvent se dérouler.

Il faut noter que les suies sont des particules très dangereuses pour la santé des êtres vivants, elles ont une influence sur le métabolisme de l'organisme humain conduisant à des maladies chroniques comme le cancer.

Bien entendu, le changement de climat ou, se qu'on appelle le réchauffement climatique résul-

tant entre autre de la présence des ces particules polluantes a causé beaucoup des dégâts, les glaciers fondent, conduisant ainsi à l'augmentation du niveaux des océans et des mers. Ce qui a poussé beaucoup des chercheurs depuis des décennies s'intéresser à ce danger qui guette notre planète.

Mon travail de fin de cycle en Master 2 de physique concere alors les propriétés optiques des nanostructures de carbone en général et des suies en particulier. Mon mémoire est structuré de quatre chapitres en plus de l'introduction générale et de la conclusion finale :

Premier chapitre : Consiste en un rappel rapide des différentes formes allotropiques et amorphes du carbone, j'ai aussi discuté les structures électroniques et des propriétés optiques du carbone graphitique et du carbone amorphe.

Deuxième chapitre : Nous présentons brièvement les déférentes étapes de formation de la suie, mais cette partie est réservée plutôt à l'interaction rayonnements-suies, à savoir :

l'indice de réfraction complexe, les deux théories de mie et Rayleigh, la loi de Beer-Lambert et finalement le modèle d'agrégat pour calculer le coefficient d'extinction des suies.

Troisième chapitre : Dans ce chapitre nous montrons comment l'étude des spectres Raman des carbones graphite et amorphe peut nous informer sur la structure des nanoparticules de carbone.

Quatrième chapitre : Nous présentons nos conditions expérimentales et nos résultats de caractérisation des suies que nous discuterons.

Notre travail finira par une conclusion générale.

Chapitre 1

Propriétés optiques du carbone

1.1 Les différentes formes de Carbone

L'atome de carbone représente le premier élément de la colonne IV du tableau périodique son numéro atomique est $Z=6$. La forme isotopique la plus stable du carbone est le C_{12} qui contient 6 protons et 6 neutrons. La configuration électronique de cet atome est $1s^2 2s^2 2p^2$, les électrons de couches périphériques, c'est-à-dire S et P, sont distribués sur des orbitales atomiques appelées hybrides sp. Il peut créer quatre liaisons chimiques, donc c'est un atome tétravalent. Mais aussi, il existe trois états d'hybridation de ces orbitales de valence : sp^1, sp^2, sp^3 , menant à la formation des liaisons covalentes et Van Der Waals de type σ et π respectivement liantes et antiliantes. Ceci génère des structures allotropiques différentes dont des propriétés physiques et chimiques différentes aussi (diamant, graphite, graphène, nanotubes ...). En plus de ces formes allotropiques le carbone peut se trouver sous forme amorphe ce qui conduit à une autre famille de carbone très vaste qui a aussi des propriétés physiques et chimiques différentes.[1]

1.1.1 La structure du diamant

Le diamant est constitué d'un assemblage d'atomes de carbone en hybridation sp^3 , où chaque atome est lié à quatre autres atomes de carbone par des liaisons covalentes fortes σ , ceci donne une forme finale tétraédrique. Cet assemblage tridimensionnel définit une maille cubique à faces

centrées contenant huit atomes. Quatre de ces atomes se placent aux centres de quatre petits cubes de volume égal au huitième de la maille élémentaire, on dit que le diamant possède une structure de type blende.[1.2]

1.1.2 la structure du graphite

C'est la forme la plus courante du carbone qui est thermodynamiquement stable (à température et à pression normales). On le trouve dans les sédiments métamorphiques, souvent à proximité du charbon organique. Le graphite est constitué de feuillets où chaque atome de carbone se trouve au sommet d'un hexagone régulier. Ces feuillets, nommés « graphènes », sont superposés les uns par rapport aux autres laissant un espace de environ 0,34 nm entre eux.

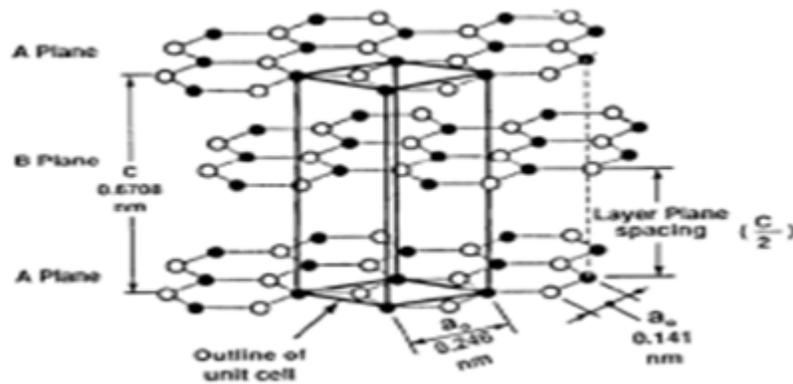


FIGURE 1.1 – la structure du graphite[3]

Au sein d'un feuillet, chaque atome de carbone est relié à trois autres par des liaisons covalentes σ , l'angle entre ces liaisons est 120° . Les électrons qui ne sont pas mobilisés par ces liaisons (un par atome de carbone) sont engagés dans des liaisons de type Van Der Waals (liaisons π délocalisées) perpendiculaires aux liaisons σ , bien plus fragiles que les précédentes, qui lient les feuillets entre eux. (Figure 1.1) [3]

1.1.3 Le carbone amorphe

Il existe de nombreuses phases de carbone amorphe caractérisées par différentes proportions d'atomes en états d'hybridation sp^1, sp^2, sp^3 et des teneurs en hydrogène variables.

On distingue différentes phases, parmi elles le carbone amorphe (a-C), le carbone amorphe hydrogéné (a-C-H), le carbone amorphe tétraédrique (ta-C) et le carbone amorphe tétraédrique hydrogéné (ta-C :H) [1]. Pour mieux connaître les différentes phases possibles, Robertson a proposé un diagramme des phases ternaire présenté dans la figure suivante (1.2). Ce diagramme montre des zones spécifiques correspondent à des matériaux connus très bien caractérisés, et d'autres zones qui ne sont pas complètement caractérisées et qui sont le sujet de recherches intenses à présent. En plus de ce diagramme ternaire, Ferrary et Robertson ont rajouté un autre paramètre au diagramme des phases appelé le degré de claustration de la phase sp^2 . Dans ce qui suit, nous allons citer quelques matériaux et représenter leurs différentes propriétés dans un tableau (tableau 1.1) pour bien comprendre l'histoire et l'importance du diagramme des phases.[1.4]

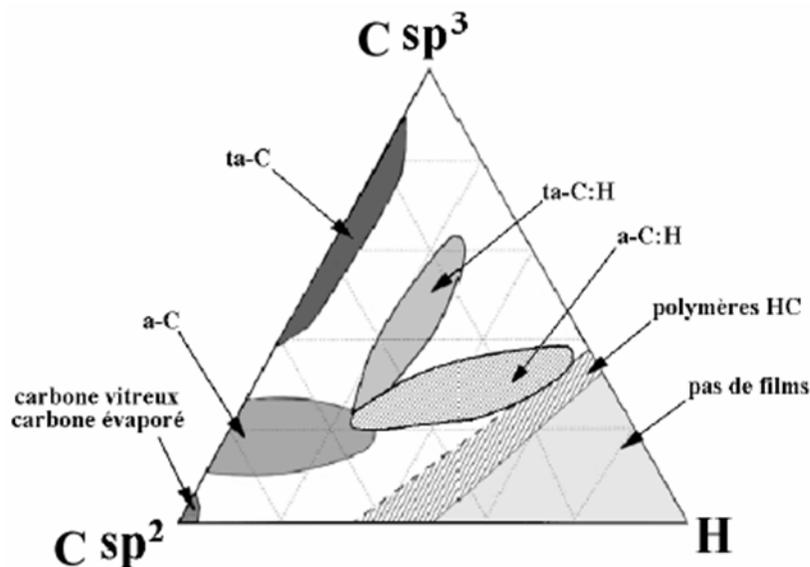


FIGURE 1.2 – Diagramme des phases ternaire proposé par Robertson[4]

Le carbone amorphe (a-C)

le symbole a-C vient de carbone amorphe en anglais, ce type ne contient pas des atomes d'hydrogène. Il est constitué du mélange d'hybridation sp^2 et sp^3 , ces états d'hybridation peuvent avoir des proportions variables. Bien entendu, leur densité atomique est inférieure à celle du graphite, ce qui génère des propriétés physiques différentes.

Le a-C se compose d'agrégats d'atomes d'hybridation sp^2 formant ce que on appelle des claustrés (agrégats). Ces derniers contiennent des cycles aromatiques et ont un gap optique situé aux environs de 0,5 eV et qui dépend du nombre des noyaux aromatiques [1.5.6].

Le carbone amorphe hydrogéné (a-C-H)

Le symbole a-C-H vient de carbone amorphe hydrogéné, cette famille contient des matériaux allant des PLC (Polymer-Like-Carbon) aux DLC (Diamond-Like-Carbon). Notant que les PLC contiennent une proportion en hydrogène d'environ 35%, elle est constituée aussi de mélanges variables d'hybridations sp_2 et sp^3 . Les liaisons résultantes de l'hybridation sp^3 étant saturées par de l'hydrogène, elles sont alors instables et de faible durée de vie, leur gap optique varie de 1,5 à 2,7 eV [1.3.4]. Le tableau suivant montre certaines propriétés physiques des différentes formes de carbone [1.4] :

	Sp ³ (%)	H (%)	Densité (g cm ⁻³)	Gap (eV)	Dureté (GPa)
Diamant	100	0	3,515	5,5	100
Graphite	0	0	2,267	0	
C ₆₀	0	0		1,6	
C vitreux	0	0	1,3-1,55	0,01	3
C évaporé	0	0	1,9	0,4-0,7	3
C pulvérisé	5	0	2,2	0,5	
ta-C	80-88	0	3,1	2,5	80
a-C:H dur	40	30-40	1,6-2,2	1,1-1,7	10-20
a-C:H mou	60	40-50	1,2-1,6	1,7-4	< 10
ta-C:H	70	30	2,4	2,0-2,5	50

TABLE 1.1 – les principales propriétés de différentes formes de carbone

1.2 Structure de bande du graphite

La structure de bande de graphite dans la figure (1.3) représente les liaisons σ et π (liantes et anti-liantes) correspondant aux couches sp^3 et sp^2 respectivement. Le gap d'énergie issue des liaisons σ et σ^* est de l'ordre de 5 eV (absorption dans l'UV). Comme les liaisons π (liantes et anti-liantes) se croisent dans la zone de Brillouin au point k avec le niveau d'énergie de fermi, leurs bande d'énergies deviennent partiellement remplies. Les électrons de ces couches absorbent des petites énergies qui leurs permettent de faire des transitions intra bandes. Et comme ces électrons (leurs densités d'états très faibles) sont libre de se déplacer dans tout le cristal, ils génèrent un courant électrique, ce qui explique ainsi le caractère semi métallique du graphite[7].

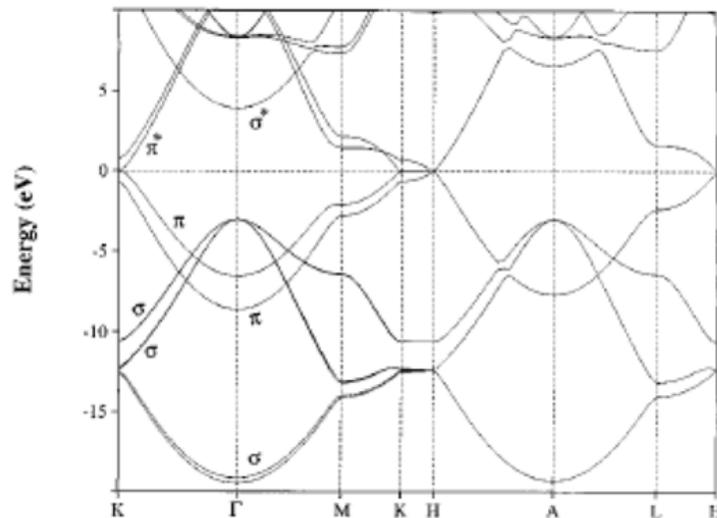


FIGURE 1.3 – La structure de bande du graphite [7]

Au point M on remarque l'apparition d'un petit gap d'énergie, qui explique les transitions inter bandes (transition entre deux bandes différentes), cette dernière justifie la bonne absorption du graphite.

1.2.1 Les propriétés optiques du graphite

Due à l'anisotropie du cristal (graphite), les propriétés optiques varient fortement avec la polarisation des rayons lumineux. Les règles de sélection s'appliquent différemment pour la lumière polarisée le long des plans-ab et des axes-c, laissant différentes transitions électroniques. Plusieurs études théoriques et expérimentales sont réalisées pour expliquer les propriétés optiques issues de cette anisotropie [7.8.9.10].

Nous proposons ici d'étudier les propriétés optiques suivant les deux directions mentionnées, à savoir le plan-ab et l'axe c.

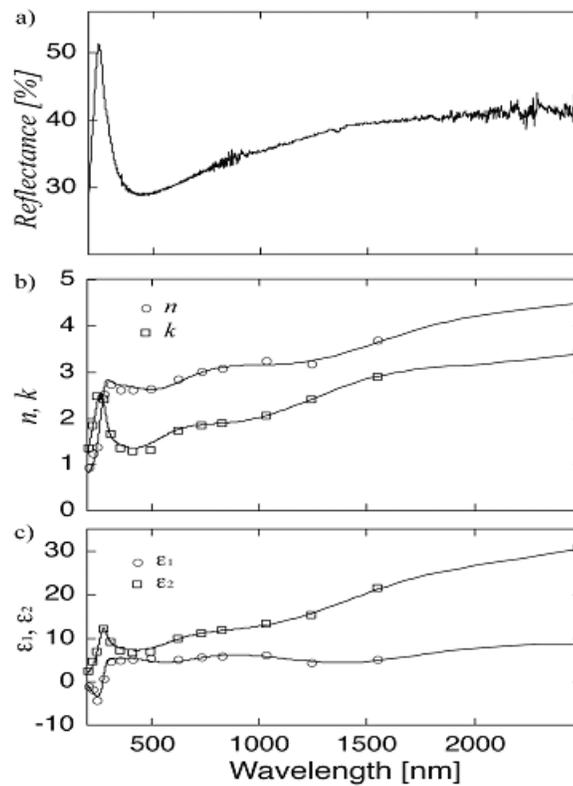


FIGURE 1.4 – a) la réflectivité b) indice de réfraction, c) la fonction diélectrique [7]

Cette figure montre le spectre optique en fonction des longueurs d'onde dans l'intervalle 2500 – 200 nm (0,5 – 6,2 eV). Pour cette polarisation ordinaire, les règles de sélection sont en accord avec les transitions optiques entre les états de symétries (π - π^* et σ - σ^*).

La polarisation parallèle aux plans-ab

Comme σ et σ^* ont un large gap, les transitions optiques dominantes sont de types π - π^* dont les longueurs d'onde sont supérieures à 200 nm. Les énergies plus basses (inférieur à $\sim 1\text{eV}$) ont deux transitions intra-bande (électrons libres) et inter-bande qui jouent un rôle très important dans les propriétés optiques. Dans la Figure (a) ci dessus, on voit bien comment la réflectivité du graphite diminue brutalement dans le domaine UV puis augmente avec la longueur d'onde jusqu'à atteindre 40% dans le visible et l'infrarouge.

Les transitions (π - π^*) nous montrent que le graphite absorbe et réfléchit la lumière dans le visible et l'infrarouge à cause des transition inter-bande et intra-bande. L'indice de réfraction complexe $n_r = n + ik$ et la réflectivité peuvent être calculés à partir du spectre de la fonction diélectrique $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ Figure (1.4 (b)) . Les parties imaginaires k et ε_2 sont les résultats des fortes absorptions optiques issues des transitions inter-bandes [7. 9.11.12]

Il faut citer qu'en plus des deux transitions inter-bandes et intra-bandes, ils existent trois Plasmons (trois longueurs d'ondes différentes) différents qui correspondent aux oscillations collectives des électrons libres des différents états π et σ , qui sont à l'origine des valeurs négatives de ε_1 à ~ 273 nm.

La polarisation parallèle à l'axe C

on obtient dans ce cas les mêmes résultats que ceux exposés dans le cas des plans-ab dans l'intervalle 2500 – 200 nm. Cette polarisation lumineuse extraordinaire est favorable aux transitions optiques entre les états asymétriques π - σ^* . On obtient les mêmes spectres de l'indice de réfraction et de la fonction diélectrique avec de petites valeurs pour les parties réelles et les parties imaginaires.

1.3 Le carbone amorphe

1.3.1 Propriétés optiques du carbone

Le carbone amorphe est considéré comme l'un des matériaux le plus en vogue et prometteur pour ses applications dans différents domaines. Ainsi plusieurs travaux de recherche ont conduit les scientifiques et les ingénieurs à exploiter leurs propriétés optiques en développant de nouveaux matériaux pour des applications d'optique guidée, de couches de protection, des couches antireflets...

Bien entendu, toutes les études qui ont été faites sont basées sur la connaissance (et estimation) de la structure, donc de l'indice de réfraction. Parmi les travaux réalisés dans ce sujet on cite celle de Lifshitz et al. [13] et Joo et al. [14] qui ont montré qu'il est possible de disposer de couches de type a-CH transparentes dans l'infrarouge avec des indices de réfraction compris entre 1,6 et 2 à 1,55 μm .

Néanmoins, ces études basées sur la transparence de couches minces, ou bien sur l'analyse du coefficient d'absorption dans des gammes différentes ont montré qu'il existe des pertes optiques non détectables en ellipsométrie ou en spectrophotométrie [15].

1.3.2 Structure électronique de carbone amorphe

Les propriétés optiques du carbone amorphe varient fortement avec sa structure électronique. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, le carbone peut contenir les différents états d'hybridation sp^1 , sp^2 , et sp^3 , menant à la formation de liaison σ ou π . La bande interdite des matériaux carbonés amorphes dépend donc de deux contributions principales :

La largeur de la bande interdite entre les bandes σ et σ^* due aux liaisons sp^3 , de l'ordre de 5 eV [16], par contre la largeur de la bande interdite entre les bandes π et π^* est très petite et variable, due aux liaisons sp^2 . Ces liaisons peuvent apparaître dans des espèces isolées, qui forment alors des défauts de type p, ou bien forment des paires, créant alors des états π . Enfin, elles peuvent être présentes sous formes d'amas dont la bande interdite varie alors en fonction de la taille [17, 18]

Caractéristiques des liaisons π

Le carbone amorphe présente des structures graphitiques partiellement cristallisées. Il est constitué d'amas graphitiques sp^2 plongés dans les zones désordonnées sp^3 , le degré de cristallisation ou d'amorphisation est défini à partir la taille de ces amas. Ainsi la bande interdite due aux liaisons π et π^* dépend alors de la taille de ces amas sp^2 . Plusieurs auteurs ont démontré que la bande interdite des amas aromatiques dépend largement de la taille de cette dernière, elle diminue avec celle ci, jusqu'à arriver à zéro pour le graphite pur.

Elle est donnée par l'expression :

$$E_g = \frac{2\gamma}{M^{1/2}}.$$

Où γ est l'énergie d'interaction avec les premiers voisins, et M le nombre de cycles aromatiques [18].

La bande interdite optique globale est de ce fait la moyenne des bandes interdites des amas. La distribution de la taille des amas donne alors lieu à une large queue d'absorption, confirmée expérimentalement [18].

Note : il a été démontré que les liaisons sp^2 ne tendent pas à se regrouper en amas constitués de noyaux aromatiques reliés entre eux, mais plutôt en structures un peu plus complexes de type oléfinique (C_nH_{2n+2}) reliées entre elles, qui ne se situent plus seulement dans un plan [19]. Néanmoins, la diminution de la bande interdite locale avec la taille de ces amas est toujours vraie, et ce modèle schématique peut toujours être utilisé.

Chapitre 2

interaction rayonnement-suies

2.1 Production et formation des particules de suies dans une flamme

Les suies sont produites par la combustion incomplète de combustibles. Elles sont composées principalement de carbone. Des traces d'hydrogène, d'oxygène et d'azote sont aussi présentes dans les particules de suies [20]. La description des étapes menant de l'hydrocarbure initial (carburant) à l'agrégat final sont données par les transformations suivantes :

Pyrolyse, nucléation, croissance de surface, coalescence, agrégation et oxydation. Le schéma suivant représente ces différentes étapes de formation (figure 2.1).

2.1.1 Pyrolyse

Sous l'effet de la température élevée, les liaisons moléculaires se cassent formant ainsi des hydrocarbures moins saturés et légers et qui finissent par former des hydrocarbures polycycliques aromatiques (HPA). Une réaction de pyrolyse nécessite la chaleur (endothermique) ce qui rend sa vitesse très dépendante de la température.

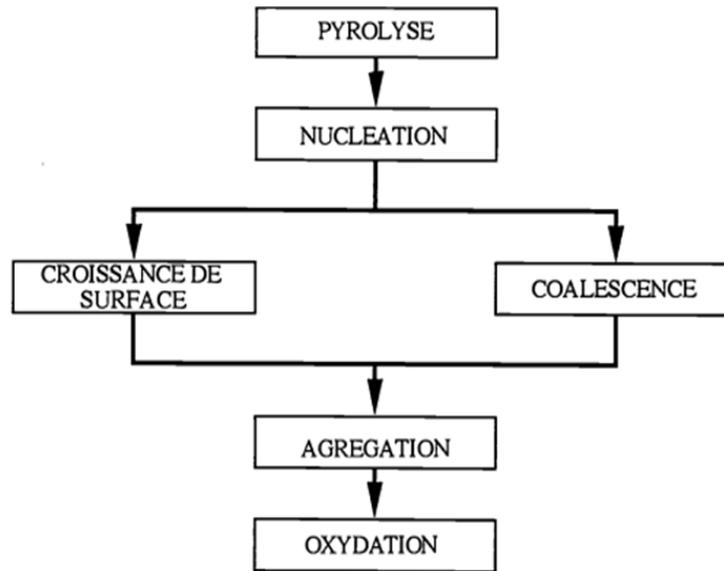


FIGURE 2.1 – Principales étapes de la formation des particules de suies [21]

2.1.2 nucléation

La nucléation a lieu dans la zone la plus réactive de la flamme, les produits issus de l'oxydation et de la pyrolyse du combustible (généralement des HAP et hydrocarbures insaturés lourds tel que l'acétylène) s'y condensent jusqu'à la sursaturation et forment les premières noyaux de suie : les nucléons, de diamètre inférieur à 2 nm. Ces nucléons de très petite taille sont produits en grande quantité.

Grossissement de surface des nucléons

Désigne l'augmentation de la taille des nucléons à travers les réactions de surface. Dans ce cas, le nucléon adsorbe des espèces en phase gazeuse présent dans cette atmosphère (HAP, acétylène ...), ce phénomène d'absorption et d'incorporation des espèces gazeuses se répète jusqu'à ce que les particules deviennent quasiment sphériques avec un diamètre proche de 10 nm, appelées grains ou sphérules.

2.1.3 coagulation et l'agglomération

Due à la température très élevée, les particules les plus jeunes, donc de petits diamètres (inférieure à 10 nm), entrent en collision. Du fait de la forte concentration et des mouvements browniens, ces particules peuvent fusionner. Il s'agit du phénomène de coagulation ou la coalescence, dans ce cas les particules résultantes ont un rayon compris entre 10 et 40 nm.

En revanche lorsque les particules sont moins jeunes (diamètre supérieur à 10 nm et moins mobiles) entrent en collision. mais cette fois ci elles se collent sans fusionner, ceci leur imposent la forme des agrégats (morphologie). C'est le phénomène d'agrégation ou d'agglomération. Ces agrégats constituent la brique secondaire des suies, ils sont caractérisés par un rayon de giration de dimension fractale que nous allons détailler dans la section suivante[21].

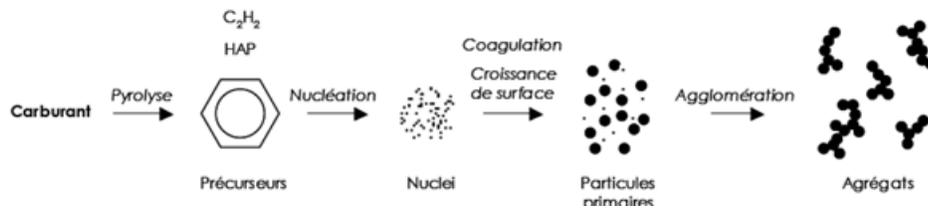


FIGURE 2.2 – Processus de formation et d'évolution des agrégats de suie dans une flamme.[21]

2.1.4 oxydation

L'oxydation de la suie peu avoir lieu dans la zone peut réactive de la flamme sous l'action de différentes espèces : CO_2 , NO , H_2O , O_2 , OH . Pour caractériser l'oxydation, on définit l'efficacité de collision comme étant la probabilité d'arracher un atome de carbone lors d'une collision entre une particule de suie et une molécule ou un radical oxydant. En fait, il a été démontré que l'oxydation peut avoir lieu pour des propriétés mécaniques déférentes [21].

Deux phénomènes d'oxydation peuvent avoir lieu : oxydation à partir de l'oxygène et oxydation à partir du radical OH . L'oxygène a une efficacité de collision faible, il peut donc pénétrer à l'intérieur des agrégats et effectuer une oxydation interne qui peut provoquer la brisure de la particule.

L'oxydation qui résulte du radicale OH se passe à la surface des particules, et peut donc conduire

à la diminution de leurs masses. Il faut noter que l'oxydation peut accompagner toutes les étapes de la production. Lorsque la température devient suffisamment basse (entre 750 et 850 K), différents composants viennent s'adsorber à la surface des particules : hydrocarbures lourds venant du carburant, hydrocarbures oxygénés...

2.2 Les propriétés optiques des suies

Les propriétés optiques des suies sont très importantes pour différents domaines et aussi dépendent de beaucoup de paramètres tels que la taille des particules, la concentration, la structure électronique et l'indice de réfraction, Nous, dans notre manuscrit, nous allons nous intéresser à l'étude de l'absorption et la diffusion de la lumière, quand celle-ci traverse une particule de suie ; c'est-à-dire l'extinction.

2.2.1 La structure des suies

Une particule de suie a généralement une structure intermédiaire entre amorphe et graphitique, ce qui génère deux structures hybrides sp^2 et sp^3 . Ces dernières sont à l'origine des bandes d'énergie donc de l'apparition du gap optique considéré comme le centre des transitions optiques.

2.2.2 Morphologie et structure cristalline des particules des suies

Due aux différentes étapes de formation mentionnées dans la section précédente, nous avons montré comment et pourquoi les suies se présentent sous forme d'agrégats contenant des dizaines des sphérules. Le développement des techniques de caractérisation et les différents travaux de recherche accomplis ont montré que les sphérules contiennent environ 10^5 atomes de carbone et des traces d'hydrogène [21.22] avec un rapport H/C proche de 0,1. La caractérisation par la diffraction des rayons X a montré que chaque sphérule peut contenir jusqu'à 10^3 de cristallites ayant une structure très proche de celle du graphite. Ces dernières sont arrangées aléatoirement et sont formées de 2 à 5 plans de graphène (appelés platelettes) distants de 0,34 à 0,36 nm (voir

figure 2.3). Il a été observé que les hexagones ces cristallites sont aussi orientés aléatoirement contrairement au cas de graphite. Cette structure appelés "turbostratique" [21.22].



FIGURE 2.3 – Sphérule contenant des cristallites[21]

2.2.3 Indice de réfraction des suies

L'indice de réfraction complexe est un paramètre très important dans l'étude des propriétés optiques des matériaux. Il est une caractéristique de matériau à partir de la quelle on peut prédire la structure de matériau, leurs propriétés optiques et électriques. La partie réelle de l'indice de réfraction relie la vitesse de la lumière à l'intérieur de la particule à celle mesurée dans le vide, tandis que sa partie imaginaire décrit l'absorption de la lumière par cette particule. Ainsi, on peut remonter aux autres paramètres comme la fonction diélectrique, la transmission, la réflectivité juste en connaissant cet indice.

L'indice de réfraction est calculé à partir de la théorie classique de l'interaction rayonnement-matière. Dans ce cas le solide est représenté par des atomes liés aux électrons formant des oscillateurs linéaires de Lorenz, ces derniers oscillent au tour de leur positions initiales avec une fréquence propre bien déterminée. Après l'application du principe fondamentale de la dynamique (PFD) et en tenant compte de toutes les forces existantes on arrive à déterminer un indice de réfraction complexe $m = n - ik$ qui satisfait alors les relations suivantes dites "de dispersion" [22] :

$$n^2 - k^2 = 1 + \frac{e^2}{\epsilon_0 m_0} \sum_{j=1}^2 \frac{N_j (w_j^2 w^2)}{(w_j^2 - w^2) - w_j g_j^2} - \frac{e^2}{m^* \epsilon_0} \frac{N_f}{w^2 + g_f^2} \quad (2.1)$$

$$2nk = \frac{e}{\varepsilon_0 m_0} \sum_{j=1}^2 \frac{N_j w g_j}{(w_j^2 - w^2)^2 + w^2 g_j^2} + \frac{e^2}{m^* \varepsilon_0} \frac{N_f g_f}{w(w^2 + g_f^2)} \quad (2.2)$$

Dans ces expressions

m_0 : Masse de l'électron.

e : Charge de l'électron.

ε_0 : Permittivité du vide.

N : densité des électrons.

w_j : fréquences propres.

g_j : facteurs d'amortissement.

w : fréquence de la lumière incidente.

m^* : masse effective des électrons libres qui tient compte du fait que leur déplacement ne s'effectue pas dans le vide, $m^* = m_0/18$.

Dans ces équations, l'indice j correspond aux électrons liés, $j = 1$ correspond aux 3 électrons de la liaison σ , $j = 2$ à celui de la liaison π et l'indice f correspond aux électrons libres [21.23].

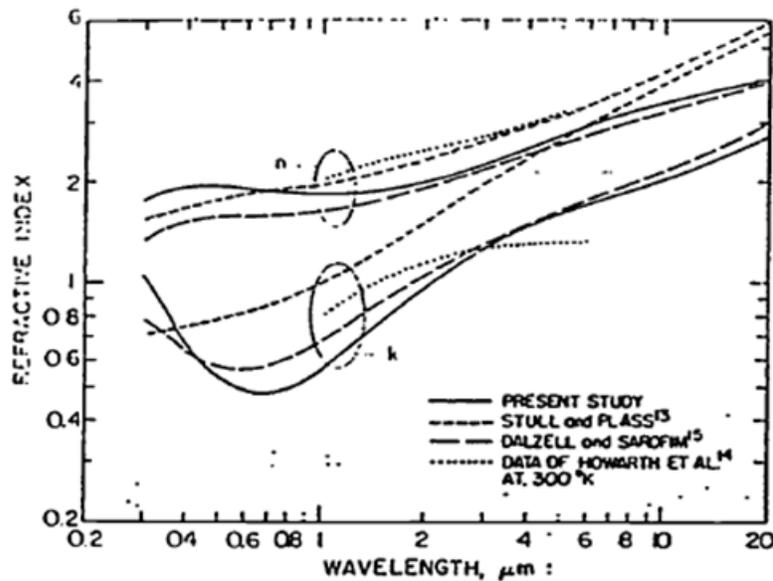


FIGURE 2.4 – Evolution spectrale de l'indice de réfraction donnée par différentes études[25]

Dans le but d'étudier l'évolution de l'indice de réfraction, plusieurs auteurs ont fait des études

basées sur le modèle de dispersion pour des particules des suies issues de combustibles différentes : particules de suie prélevées dans des flammes de diffusion d'acétylène et de propane [25], celles provenant de la combustion de polystyrène, de plexiglas ou d'iso-octane et dans le cas d'un pré-mélange de méthane, d'éthylène ou de propane avec de l'oxygène [25].

Le tableau suivant donne les constantes utilisées dans les trois études mentionnées précédemment tandis que les évolutions spectrales de l'indice de réfraction données par ces auteurs sont présentées sur la figure précédente (figure 2.4).

L'analyse des spectres obtenus [21.24] a montré que l'indice de réfraction est fortement lié à la nature des combustibles, ils montre aussi qu'une portion de l'hydrogène réduit le nombre d'électrons libres intervenant dans les relations (1) et (2). Donc on peut dire que la petite déviation des spectres obtenus est due à la déférence des combustibles.

La première valeur de l'indice de réfraction est donnée par Dalzell et col. [24]

Pour le propane et l'acétylène est : $m=1,57-0,56i$

L'autre valeur est donnée par Lee et col. [21.25] :

$m=1,9-0,55i$ dans ce cas du modèle dispersion [21.26].

Il faut noter que le modèle proposé par Lee et col. [23] tient compte de l'effet de la température, contrairement au modèle de dispersion.

Enfin on peut observer sur la figure 2.4 une concordance relativement bonne entre les résultats des études expérimentales de Howarth [26] et ceux donnés par le modèle de dispersion [21.26].

$$w_1 = 1,25 \cdot 10^{-15} s^{-1}; w_2 = 7,25 \cdot 10^{-15} s^{-1}$$

Auteurs	$N_f(m^{-3})$	$N_1(m^{-3})$	$N_2(m^3)$	$g_f(10^{-15}s^{-1})$	$g_1(10^{-15}s^{-1})$	$g_2(10^{-15}s^{-1})$
DAZell et col.[1969]	$4 \cdot 10^{27}$	$2,69 \cdot 10^{27}$	$2,86 \cdot 10^{27}$	1,2	5,9	5,6
Lee et col.[1981]	$4 \cdot 10^{25}$	$4,07 \cdot 10^{27}$	$4 \cdot 10^{27}$	1,2	5,9	5,6
Habib et col.[1988]	$7,0 \cdot 10^{24}$	$1,67 \cdot 10^{27}$	$1,67 \cdot 10^{28}$	1,2	7,0	5,6

TABLE 2.1 – Constantes du modèle de dispersion[21]

2.3 L'effet de taille sur les propriétés optiques des suies

Depuis le début des années soixante dix, les techniques de mesure basées sur la diffusion de la lumière sont de plus en plus employées pour la caractérisation optique de la taille des particules. Il existe plusieurs techniques de mesure de la taille et de la concentration des particules, toutes basées sur les théories de Mie et de Rayleigh, parmi les méthodes les plus utilisées on cite la méthode du coefficient d'extinction.

2.3.1 domaines d'utilisation des théories de Rayleigh et de Mie

Il est nécessaire de citer brièvement les résultats finaux de ces théories parce qu'elles assurent le passage entre le coefficient d'extinction et les diamètres des particules (la loi de Beer-Lambert) :

Théorie de Rayleigh

cette théorie est basée sur l'hypothèse suivante : les particules sont des sphères diélectriques homogènes et isotropes. Bien entendu, cette théorie ne s'applique que dans le cas où les particules ont un diamètre D inférieure à la longueur d'onde incidente λ , dont la polarisation est linéaire. Cette onde est caractérisée par un paramètre de taille tel que :

$$X_p = \frac{\pi D}{\lambda} \ll 1 \quad (2.3)$$

Cette dernière hypothèse permet de dire que le champ électrique instantané est uniforme à travers la particule. Celle-ci se polarise alors dans la même direction que le champ électrique de la radiation incidente. Ainsi la particule constitue un dipôle oscillant qui rayonnera à son tour une onde électromagnétique, l'onde diffusée, qui présente la même polarisation que l'onde incidente.

La section efficace globale de diffusion :

$$C_{diff} = \frac{8\pi}{3} \frac{\pi^4 D^6}{4\lambda^4} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2 \quad (2.4)$$

Où

λ est la longueur d'onde de la lumière incidente, m est défini par :

$$m = \frac{m_2}{m_1}$$

Avec

m_2 : indice de réfraction de la sphère.

m_1 : indice de réfraction du milieu ambiant.

La section efficace globale d'absorption s'écrit quant à elle :

$$C_{abs} = \frac{\pi^2 D^3}{4\lambda} \text{Im} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right| \quad (2.5)$$

La comparaison de ces expressions fait ressortir que le flux diffusé est très inférieure au flux absorbé par les petites particules.

On remarque en effet que le rapport de l'intensité diffusée sur l'intensité absorbée :

$\frac{C_{diff}}{C_{abs}}$ est proportionnel à $\left(\frac{D}{\lambda}\right)^3$ qui est, dans le domaine de Rayleigh, très petit. on a donc dans

ce cas : $C_{abs} = C_{ext}$.

Où C_{ext} : coefficient d'extinction [21].

Théorie de Mie

Comme pour le cas de la théorie de Rayleigh, nous considérons encore une sphère homogène et isotrope, mais cette fois ci de taille et de conductivité quelconques. Donc, cette théorie s'applique pour toutes les valeurs du paramètre de taille x_p et généralise donc celle de Rayleigh.

Les sections efficaces globales sont données par les relations suivantes :

$$C_{diff} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{+\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2)^2 \quad (2.6)$$

$$C_{ext} = \frac{\lambda^2}{2\pi} \sum_{n=1}^{+\infty} (2n+1) \operatorname{Re}(a_n + b_n) \quad (2.7)$$

où a_n et b_n sont des fonctions de λ , D et m , elles s'expriment à l'aide des polynômes de Legendre et des fonctions de Ricatti-Bessel[21].

2.3.2 La loi de Beer – Lambert

On considère un milieu contenant des particules dont les rayons r sont très proches (mono-dispersées).

On définit l'intensité de la lumière transmise par la relation suivante :

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp^{-\tau L} \quad (2.8)$$

Où

I_0 : l'intensité de la lumière incidente.

$I(\lambda)$: l'intensité de la lumière transmise.

L : longueur traversée.

τ : Turbidité (ou le coefficient d'absorption pour le cas des particules mono-dispersé), défini par :

$$\tau = N(r) C_{ext} \quad (2.9)$$

$$\tau = N(r) Q_{ext} r^2 \pi \quad (2.10)$$

Q_{ext} : Coefficient d'extinction.

$N(r)$: la concentration des particules.

Si les particules sont poly-dispersées, alors la turbidité est donné par :

$$\tau = \pi \int_a^b n(r) r^2 Q_{ext} dr \quad (2.11)$$

Où

$n(r) dr$: est la concentration en nombre des particules de rayon compris entre r et $r + dr$.

Nous en déduisons alors l'extinction du milieu :

$$E(\lambda) = \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (2.12)$$

$$E(\lambda) = \exp(-L\pi \int_a^b n(r)r^2 Q_{ext} dr) \quad (2.13)$$

A partir de la relation précédente, nous pouvons trouver la distribution en tailles des particules $n(r)$ et par la mesure du spectre d'extinction $E(\lambda)$ [27].

Coefficient d'extinction

Il dépend de la taille des particules, de l'indice de réfraction complexe $m=n+ik$ et de leur forme. Il est la somme des deux contributions de diffusion et d'absorption.

$$Q_{ext} = Q_{diff} + Q_{abs} \quad (2.14)$$

sachant que :

$$C_{diff} = S.Q_{diff} \quad (2.15)$$

$$C_{abs} = S.Q_{abs} \quad (2.16)$$

$$C_{ext} = C_{diff} + C_{abs} \quad (2.17)$$

Où

C_{diff} est la section de diffusion.

C_{abs} section d'absorption.

S section projective de particule.

Note :

C_{abs} et C_{diff} représentent respectivement la probabilité de diffusion et d'absorption, ils sont liés à la nature des liaisons chimiques des atomes diffuseurs.[27]

Donc si la particule n'est pas absorbante (partie imaginaire d'indice de réfraction nulle), nous aurons : $Q_{abs} = 0$ et $Q_{ext} = Q_{diff}$

2.4 Caractéristiques des suies

Comme nous avons vu plus haut, tous les modèles reposent sur l'hypothèse suivante : les sphérules constituant les agrégats des suies sont sphériques et ont une taille uniforme. Le développement des techniques de spectroscopies a montré la validité de cette hypothèse à travers des images obtenues par microscope à balayage. Il a été confirmé que la distribution des diamètres (d inférieure ou égale à 60 nm) des particules primaires a une déviation de 15% à 25% autour du diamètre moyen. Odele Hofmann a montré dans ces résultats expérimentaux que la taille moyenne des sphérules est constante pour une flamme donnée, mais varie d'une flamme à une autre . Ceci est justifié par la différence des conditions physiques de leur formation comme le temps de séjour et la température par exemple.[28]

2.4.1 Modèle d'agrégat

Ce modèle est utilisé pour mesurer ou calculer l'extinction des grains des aérosols. Il est fondé sur l'hypothèse suivante : les sphères primaires sont sphériques et ont le même diamètre et le même indice de réfraction. Elles sont suffisamment petites pour utiliser l'approximation de Rayleigh ($d_p \ll \lambda$) et la RDG (Rayleigh-Debye-Gan) requiert :

Où

$$2x_p|m - 1| \ll 1 \quad (2.18)$$

x_p : Paramètre de taille

λ : la longueur d'onde de la radiation incidente.

Le calcul basé sur cette hypothèse s'appelle l'approche agglomérats de type fractal. L'extinction peut être calculée selon la théorie de Rayleigh-Debye-Ganz (RDG-FA). Les agrégats sont décrits par une dimension fractale D_f [29.30.31].

2.4.2 Dimension fractale

La dimension fractale du point de vue géométrique permet de quantifier l'aspect plus ou moins tortueux d'un objet fractal. En ce qui concerne les suies, elle montre le degré de compacité et d'aération d'une particule. Plus la dimension fractale est importante plus la particule est compacte et moins aérée[32] (voir figure (2.5)).

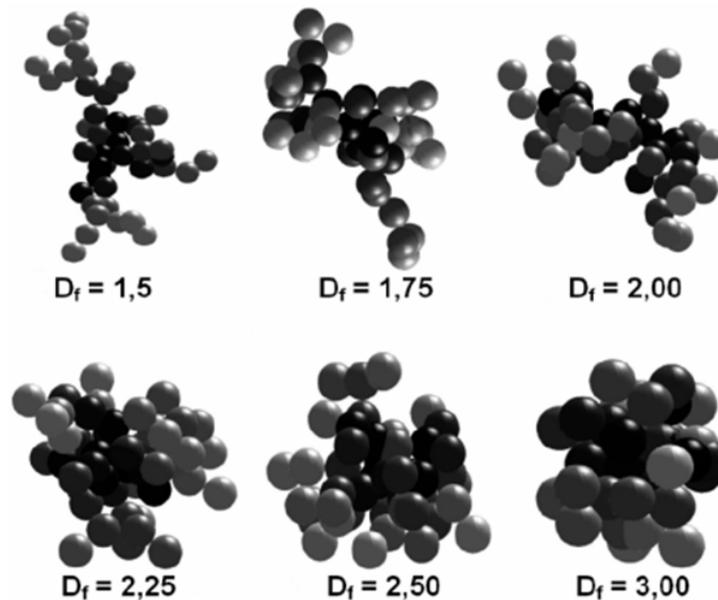


FIGURE 2.5 – Morphologie des agrégats de dimensions fractales différentes [32]

Il varie théoriquement entre deux extrêmes : $D_f = 1$ pour une chaîne mince de particules et $D_f = 3$ pour une sphère homogène

Le nombre des sphères primaires dans un agglomérat est donné alors par cette équation :

$$N = C \left(\frac{R_g}{d_p} \right)^{D_f} \quad (2.19)$$

d_p : diamètre des sphères primaires

D_f : dimension fractale

R_g : est le rayon de giration qui est considéré comme le moment de la distribution en masse défini par :

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_i r_i^2 \quad (2.20)$$

r_i : Distance entre de la particule primaire i et le centre de la masse de l'agglomérat.

Les sections efficaces d'absorption et de diffusion d'une sphérule s'écrivent :

$$C_a^p = \frac{4\pi x_p^3 E(m)}{k^2}$$

$$C_s^p = \frac{8\pi x_p^6 F(m)}{3k^2}$$

Où

$$k = \frac{2\pi}{\lambda}$$

$$\text{et } E(m) = \text{Im} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right), \quad F(m) = \text{Im} \left| \frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right|^2$$

Pour les agrégats, les sections d'absorption et de diffusion sont données par :

$$C_a^a = N C_a^p$$

$$C_s^a = N^2 C_s^p g(k, R_g, D_f)$$

Alors :

$$C_{ext}^a = C_a^a + C_s^a$$

Le coefficient g dépend des caractéristiques des agrégats fractals [28] :

$$g(k, R_g, D_f) = \left(1 + \frac{4}{3D_f} k^2 R_g^2 \right)^{-\frac{D_f}{2}}$$

Le coefficient d'extinction Q_{ext} est défini par [28] :

$$Q_{ext} = C_e^a / S.$$

$$Q_{ext} = C_e^a / (\pi R_g^2)$$

Nous rappelons que pour utiliser ce modèle de particules des suies, il faut connaître l'indice de réfraction, le diamètre des sphérules et la dimension fractal (D_f).

Chapitre 3

Interprétation des spectres Raman des carbones graphite et amorphe

3.1 principes de diffusion Raman

L'une des techniques les plus utilisées pour caractériser les matériaux en générale et les matériaux carbonés en particulier est la spectroscopie de diffusion Raman. Cette dernière est non destructive ce qui la rend extrêmement utile et efficace, on peut faire et refaire l'analyse plusieurs de fois ce qui fait baisser le niveau de bruit et les erreurs statistiques et permet ainsi d'obtenir bons spectres donc des bonne résultats. C'est une technique qui sonde la matière à très petite échelle, et nous livre la structure du matériau au niveau moléculaire ; elle consiste à analyser des modes des vibrations des différentes liaisons chimiques. La spectrométrie Raman est basée sur le principe de diffusion inélastique des photons du laser incident sur les phonons résultants des vibrations de réseaux d'atome de l'échantillon.

Une onde électromagnétique incidente peut interagir avec la matière de quatre manières (phénomènes physiques) différentes, à savoir : l'absorption, la réflexion, la transmission et la diffusion. La probabilité de diffusion est très faible (I_{diff}/I_{incid} est de l'ordre de 10^{-3}) en plus la lumière est diffusée préférentiellement de manière élastique (diffusion Rayleigh). La partie des photons diffusés inélastiquement (diffusion Raman) est de l'ordre de 10^{-7} par rapport au faisceau incident, ce qui nécessite donc un faisceau laser de forte intensité [1].

Pour expliquer la diffusion Raman de manière très schématique, nous pouvons dire que lorsqu'une structure est excitée par un photon d'énergie $h\nu$, cette structure moléculaire transite par un état d'énergie élevé non défini, dit virtuel, et redescend après sur un niveau réel.

Dans ce cas-ci, Il y a trois transitions énergétiques possibles $h\nu$, $h(\nu - 1)$ et $h(\nu + 1)$, correspondant respectivement à :

- Diffusion Rayleigh(le plus probable).
- Diffusion Raman stockes.
- Diffusion Raman anti-stockes.

Dans un spectre Raman, généralement, les raies stockes dominent à température ambiante ou basse car les transitions anti-stockes nécessitent un peuplement des états excités élevés sous l'effet de la température.

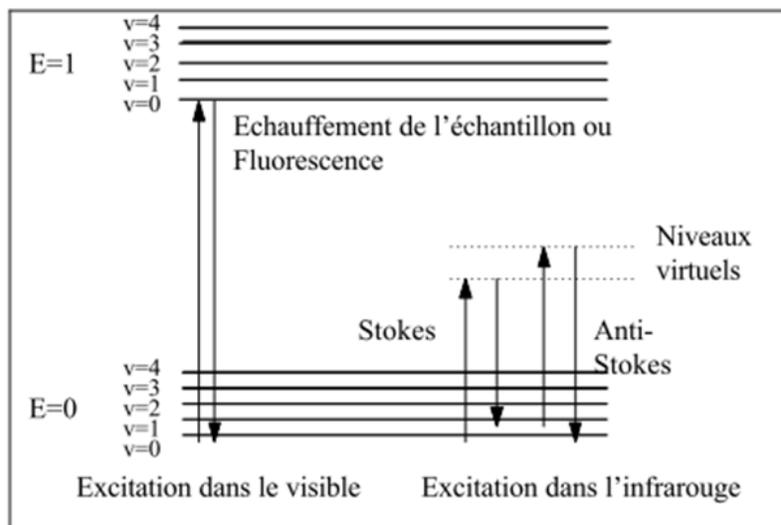


FIGURE 3.1 – Diagramme de Jablonski : Evolution de l'énergie de vibration d'un atome Stimulé par un laser .

Le spectre Raman nous donne des informations diverses à partir des pics ou les bandes obtenues qui sont caractérisés par :

- La position de pic dans le spectre informe sur la fréquence propre du mode de vibration
- L'intensité donne des informations sur le nombre de molécules diffusantes et la probabilité de diffusion (la section efficace) de ce mode de vibration.
- Son état de polarisation, qui renseigne sur la symétrie du mode correspondant.
- Son profil, qui permet de comprendre ou de suivre les distributions d'interaction interatomiques possibles et la qualité de cristallinité. [1]

3.2 Spectres Raman des graphites désordonnés

Le graphite est un cristal composé de l'empilement de plans de graphène de type ABAB, ce qui nous donne un cristal hexagonal de groupe d'espace $p6_3/mmc$. Il existe six différents modes de vibration de phonons au point Γ de la première zone de Brillouin, elles sont décrites par [34] :

$$2B_{2g} + 2E_{2g} + A_{2u} + E_{1u}$$

Parmi les modes fondamentaux actifs en spectrométrie Raman figurent les 2 modes E_{2g} . Le premier correspond à des vibrations de cisaillement des feuillets composés de liaisons covalentes C-C et apparaît à une fréquence basse ($\sim 42 \text{ cm}^{-1}$). Le second, correspondant à un mode de respiration du cycle dans la couche (mode de vibrations des atomes de carbone à l'intérieur des feuillets (mode E_{2g2}), à une position de l'ordre de $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$, appelée bande G pour Graphite (voire la figure 3.2). De plus, au second ordre, on peut observer deux pics à 2690 et $\sim 2725 \text{ cm}^{-1}$ et un à 3240 cm^{-1} , qui représentent les harmoniques des modes du bord de la zone de Brillouin.

L'introduction du désordre dans le graphite conduit à l'apparition des nouvelles bandes dans le spectre Raman [34, 35]. Ces nouvelles bandes sont dites D pour désordre (vers 1350 cm^{-1}) et D' (vers 1620 cm^{-1}).

La bande D a été initialement interprétée par un mode de symétrie A_{1g} qui devient actif en spectrométrie Raman sous l'effet de la taille limitée des cristallites [34]. Mais après l'exploitation et le développement des modèles des densités d'états vibrationnels pour les cristallites de

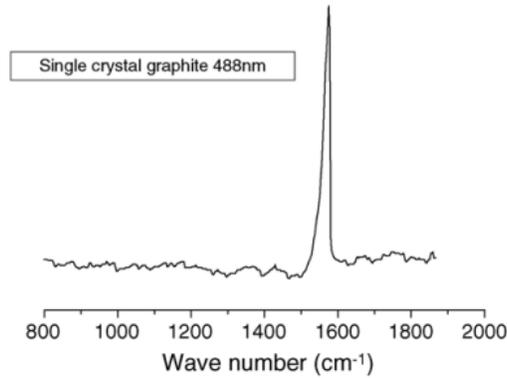


FIGURE 3.2 – spectre Ramant de graphite monocristal[33]

graphite, cette bande a été interprétée par la contribution des phonons situés entre les points K et M de la première zone de Brillouin, du fait de maxima dans la densité d'états [34].

Plusieurs travaux réalisés ont montré que la position de la bande D dépend fortement de la longueur d'onde excitatrice (le caractère dispersif), sachant que la variation de la position est proportionnelle à l'intensité de la longueur d'onde excitatrice [36,37]. Cette propriété a alors été interprétée par le caractère résonnant des bandes, et la mise en place d'une règle de quasi-sélection $\vec{k} = \vec{q}$, où \vec{k} est le vecteur d'onde électronique et \vec{q} est le vecteur d'onde du phonon, qui se substitue à la condition $\vec{k} = \vec{0}$ valable dans le cas d'un cristal parfait [36].

L'interprétation de cette propriété est expliquée par le modèle alternatif de double-résonance [18]. La première résonance se fait lors de l'absorption d'un photon incident par l'électron dont le vecteur d'onde électronique \vec{k} et la deuxième résonance se fait par la collision inélastique entre l'électron excité et le phonon dont la longueur d'onde est \vec{q} , d'où vient la relation de quasi sélection, qu'on a cité précédemment. Ce processus permet à l'électron de reprendre sa position initiale.[39]

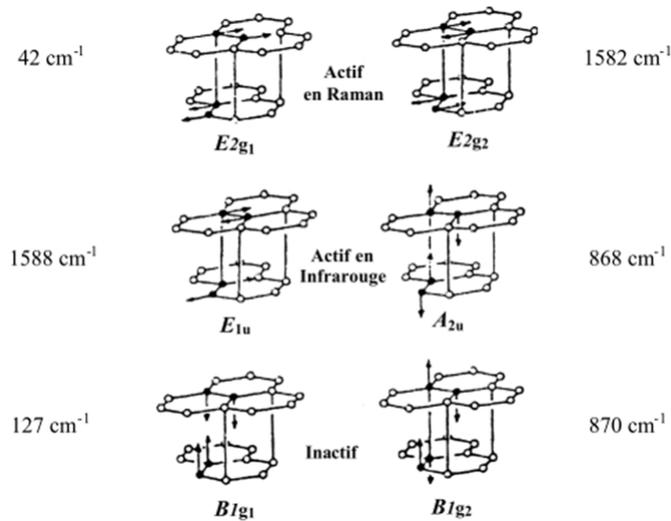


FIGURE 3.3 – Modes et différentes fréquences de vibrations du graphite de la 1ère zone de Brillouin[1.2]

3.3 interprétation des spectres Raman des carbones non hydrogénés

Le spectre Raman pour tous les types de carbone non hydrogénés est interprété par le modèle à trois étapes proposé par Ferrari et Robertson [38]. Pour expliquer ces derniers, il faut rappeler les différentes étapes menant du graphite au carbone amorphe, c'est-à-dire la trajectoire d'amorphisation. La figure (3.4) montre que le graphite ordonné se transforme en premier lieu en graphite nanocristallin, au carbone amorphe et finalement au carbone amorphe tétraédrique (ta-C). Nous avons dit dans la section précédente que le graphite ne contient que les liaisons sp^2 , le passage au graphite nanocristallin (N-C) veut dire que les groupes sp^2 deviennent très petits, la distorsion des cycles aromatiques constituant le graphite N-c nous donne le carbone amorphe (a-C), et par la suite le ta-C qui ne contient que les groupe sp^3 .

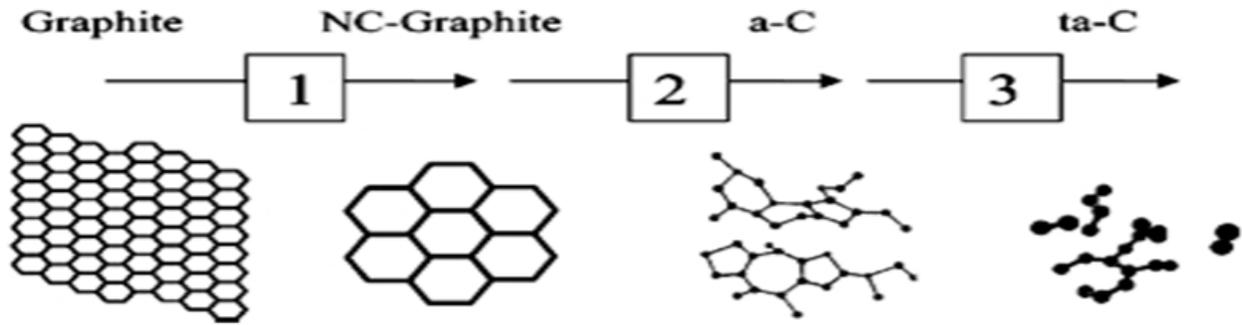
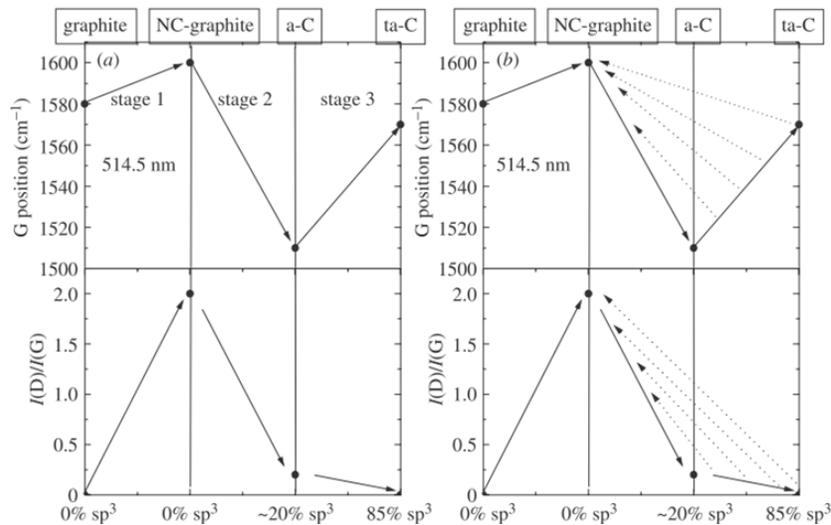


FIGURE 3.4 – Trajectoire d’amorphisation d’après Ferrari and Robertson [38]

Un spectre Raman de carbone dépend de ;

- degré d’agrégation de la phase sp^2 .
- longueur de liaisons et la distorsion des angles issue de désordre.
- présence des rangés sp^2 ou de chaînes.
- rapport sp^2/sp^3 .

Dans un spectre Raman visible, la section efficace de diffusion par la phase sp^2 est beaucoup plus grande que celle de la phase sp^3 (50 à 250 fois), en plus le spectre dépend directement de la configuration de la phase sp^2 , c’est-à-dire du nombre de plans, de la taille et du nombre des cycles aromatiques constituant la phase, mais il dépend aussi de la quantité de la phase sp^2 .

FIGURE 3.5 – L’évolution du pic G et du rapport $I(D)/I(G)$ des intensités des pics D et G en fonction la trajectoire d’amorphisation (donc en fonction du groupe sp^3) [38]

Généralement, la première étape dans cette amorphisation correspond à la réduction de la taille des plans de graphite L_a . En conséquence, la position de pic G se déplace de 1581cm^{-1} à 1600cm^{-1} . Ceci conduit aussi à l'apparition de la bande D et à l'augmentation de son intensité à cause l'augmentation de nombre des cristallites de petites tailles qui est traduit par la relation de Tuinstra et Koenig [34] suivante :

$$I(D)/I(G) = C(\lambda)/L_a$$

Où :

$$C_{514.5\text{nm}} \sim 44A^\circ$$

L_a : taille des cristallites.

$I(D)$ et $I(G)$: intensités des pics D et G respectivement.

La deuxième étape de l'amorphisation correspond à l'introduction du désordre topologique dans les plans du graphite, ce qui traduit la décroissance de l'intensité de la bande G jusque' à 1510cm^{-1} . Il faut noter que dans cette étape la structure globale reste toujours dominée par les liaisons sp^2 , Tuinstra et Koenig ont établi la relation suivante :

$$I(D)/I(G) = C'(\lambda)L_a \text{ (Ferrari et Robertson2000)}.$$

Bien entendu cette relation n'est pas largement validée, mais elle explique la proportionnalité des rangés aromatiques. Aussi ils ont montré dans une autre relation [38] que la largeur du gap varie inversement avec le rapport des intensités la taille $I(D)/I(G)$ (voire la figure 3.6), elle est donnée par :

$$I(D)/I(G) = C''(\lambda)/Eg^2.$$

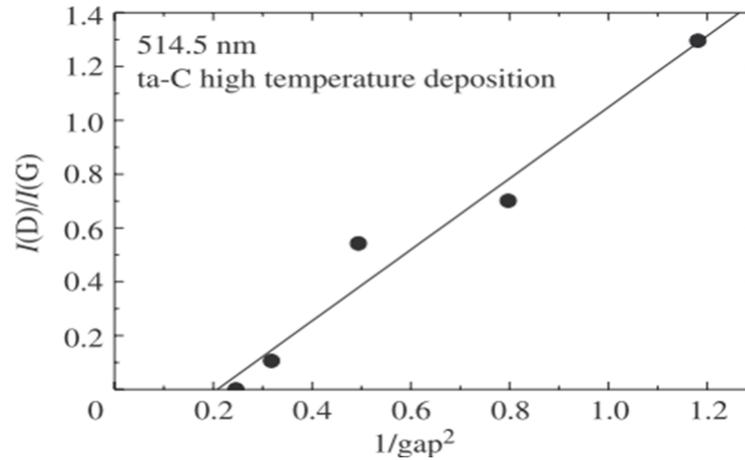


FIGURE 3.6 – Variation de $I(D)/I(G)$ on fonction de $1/(\text{gap optique})^2$ [38]

La troisième étape est la conversion de liaisons sp^2 en liaisons sp^3 . Comme conséquence, les liaisons sp^2 se transforment de rangés aromatiques à des chaînes oléfiniques. La position de la bande G se déplace alors vers 1570 cm^{-1} , due au confinement des électrons des états π dans les chaînes oléfiniques. Finalement le rapport $I(D)/I(G)$ devient nul due à l'absence des rangés aromatiques.

Par contre, le fait que $1/Eg^2$ est différent de 0 peut être expliqué par la structure de bande d'énergie ; comme les électrons contribuant à la transition intra-bande sont confinés, leurs densités d'états devient nulle, ce qui justifie la présence d'un gap variant entre 2,5 et 3,5eV.

La largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande G donne aussi des informations sur le degré du désordre. Par exemple, la présence de l'hydrogène ou de l'oxygène dans une matrice sp^3 de carbone ta-C change la liaison C-C de ce dernier par une liaison C-H ou C-O dont des fréquences de vibrations sont différentes. Aussi, leur présence (H et O) contribue à la déformation des angles et la taille des liaisons chimiques de la phase mère sp^3 (apparition des autres modes des vibrations). Donc, la signature Raman sera la somme de tous les modes de vibrations présents, et comme conséquence la largeur de la bande augmente avec l'augmentation du désordre.

Chapitre 4

Méthodes et conditions expérimentales

Pour mieux comprendre les propriétés optiques des carbones amorphes (les suies) et leurs évolutions en fonction la structure électronique, nous avons suivi une démarche qui nous permettra de remonter à ces dernières.

Dans ce cadre, différents échantillons des suies ont été synthétisés et provenant de la combustion de propane dans des atmosphères contenant des quantités d'air différentes. Ainsi nous avons analysé ces échantillons par la fameuse technique Raman, grâce à laquelle nous sommes arrivés à remonter à la structure des suies et donc à leurs propriétés optiques.

Dans le but d'avoir une idée sur la taille des suies et leurs structures, nous avons aussi analysé un échantillon de suie venant de la combustion d'une bougie. Nous avons analysé cette suie par le diffractomètre des rayons x. Le choix de la suie de bougie revient à la possibilité d'avoir une quantité de suie satisfaisante pour une bonne analyse par la DRX.

4.1 Méthodes de dépôt des suies

4.1.1 Suies déposées par le CAST

Les échantillons sont élaborés au CEA (Centre d'études Atomique) à Orsay-France par mon promoteur. Nous avons choisi de travailler sur ces échantillons pour pouvoir mettre en évidence l'évolution structurale des suies en fonction du degré d'oxydation et ceci par la spectrométrie

Raman.

Le CAST Est un acronyme de Combustion d'aérosols Standard, c'est un générateur des suies issues de la combustion de propane, bien entendu les particules émises ont des caractéristiques similaires que celles qui proviennent des moteurs diesels. Le principe de fonctionnement du CAST est illustré dans la figure 4.1 suivante[32].

Pour obtenir des particules de différentes tailles on collecte la suie à des hauteurs de flamme différentes pour ainsi faire varier leur temps de séjours. On contrôle la hauteur de la flamme par l'injection de l'azote. Aussi, pour arrêter la combustion (interrompre la flamme de diffusion) on utilise un grand flux d'azote. Le tableau suivant montre les résultats de mesure in situ (la richesse de CAST, diamètre en nm, CE/CO) pour chaque échantillon (condition d'utilisation) :

(propane /azote/air) (ml.mn ⁻¹ /ml.mn ⁻¹ /L.mn ⁻¹)	Référence de l'échantillon	Richesse de la Flamme	Diamètre des suies	Rapport CE /CO
60/0/1.5	CAST (1.5)	0,95	120	96
60/0/1	CAST (1)	1,43	63	13
60/0/0.8	CAST (0.8)	1,79	26	4

TABLE 4.1 – Tableau représentant les conditions expérimentales

Le carbone élémentaire (CE) et le carbone organique (CO) Une particule de suie est composée de carbone élémentaire (CE), composé exclusivement d'atomes de carbone. Elle contient aussi une fraction plus ou moins importante de matière organique (CO) adsorbée lors du refroidissement des produits de combustion. Le CO est constitué d'une multitude de composés organiques différents, principalement les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP).

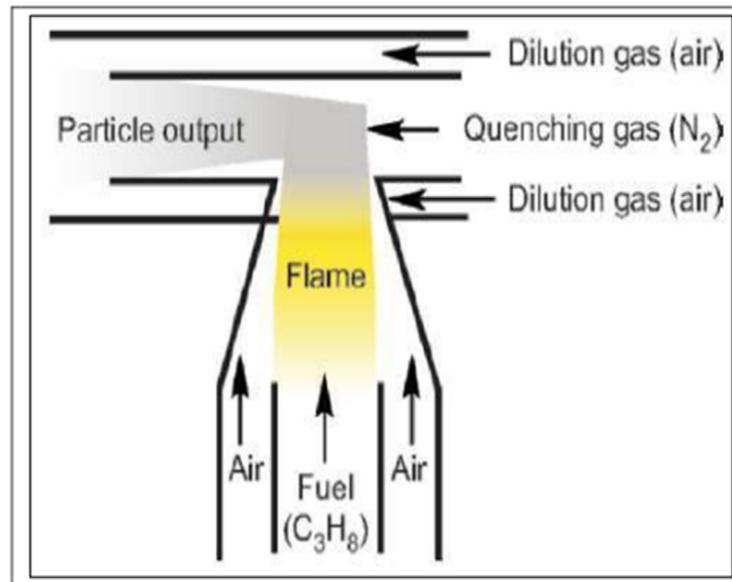


FIGURE 4.1 – Système de combustion dans la CAST [32].

4.1.2 Les suies issues de la bougie

Pour collecter les particules de suie, nous avons fixé une lame de verre en dessus de la flamme d'une bougie à une distance suffisante et fixe. Nous avons laissé la lame de verre noircir par la suie jusqu'à l'obtention d'une quantité de suie suffisante pour nos analyses. Après, nous avons gratté la lame et récupéré la suie collectée avec une spatule.

4.2 Méthodes de caractérisation des particules des suies

Plusieurs méthodes expérimentales ont été développées pour la caractérisation des matériaux en général et les suies en particulier. Il faut noter que chaque méthode est basée sur un principe différent par rapport aux autres, ce qui permet de cibler des caractéristiques bien spécifiques avec chacune des méthodes. Les méthodes les plus utilisées pour caractériser la microstructure des suies sont : la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique à balayage (MEB), la spectroscopie électronique, la diffraction des rayons X, la spectroscopie à électron Auger, la microscopie électronique à transmission...

Due à la courte durée de mon stage et à l'absence des ces moyennes au niveau de notre uni-

versité, nous nous sommes limités à la technique de diffraction de rayons X et à la spectroscopie Raman.

4.2.1 Caractérisation par DRX (diffraction des rayons X)

L'appareil utilisé est un diffractomètre de poudre de marque X Pert Pro Panalytical équipé d'un tube à rayons X à anticathode en cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Les diffractogrammes ont été enregistrés de $2\theta = 1^\circ$ à 120° , avec un pas de $0,01^\circ$.

La méthode consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X diffusés selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ "deux-thêta" du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le «diffractogramme». La diffractométrie de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique .Elle permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans l'échantillon à analyser.

Le principe de la diffraction des rayons x est donné par la relation de Bragg suivante :

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

Où

λ : longueur d'onde des rayons x utilisés.

d : la distance entre les plans articulaires.

θ : l'angle du faisceau incident et n l'ordre de diffraction (nombre entier).

Bien entendu la relation de Bragg nous permet de calculer les paramètres de mailles à partir de la distance interarticulaire d. Il existe une autre relation utile, mais cette fois ci pour le calcul de la taille moyenne des particules nommée $D(hkl)$, c'est la relation de Scherrer, elle est donnée par :

$$D(hkl) = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\theta)}$$

Où

θ : Angle de Bragg pour la réflexion hkl (en radian).

β : Elargissement à mi-hauteur des raies de diffraction.

k : constante de Scherrer, égale à 0,9 lorsque la largeur est mesurée à mi-hauteur du pic de diffraction.

4.2.2 Spectroscopie Raman

Nous avons déjà expliqué dans la partie bibliographique le principe physique derrière la spectroscopie Raman et comment extraire les différentes informations à partir des spectres obtenus. Il existe plusieurs types de spectromètres Raman et dont des caractéristiques différent, nous avons travaillé sur un spectromètre Raman utilisant un laser de longueur d'onde $\lambda=532\text{nm}$. Le faisceau laser est conduit par une fibre optique de la source vers la sonde qui focalise alors la lumière avec son objectif de 7,5 mm de distance focale sur l'échantillon à analyser. Les rayons diffusés par l'échantillon sont collectés par la même sonde et sont transportés par une autre fibre optique vers un détecteur à base semi-conducteur. Ce dernier transforme les rayons lumineux en des signaux électriques, ensuite les signaux obtenus sont envoyés à l'ordinateur par le biais d'un câble USB pour un traitement informatique. Finalement on obtient les spectres Raman en utilisant un logiciel spéciale AvaSoft 7.5, ce logiciel enregistre l'intensité en fonction le nombre d'onde (décalage Raman en cm^{-1}).

Note : Le logiciel Avasoft 7.5 n'enregistre que la parti du spectre correspondant aux transitions stock, donc celles des raies de Rayleigh et de raies anti-stock seront omises.

Pour obtenir de bons spectres Raman, c'est-à-dire éliminer l'effet de la saturation tout en ayant un bon signal, nous avons fait plusieurs tests pour chaque échantillon avant de faire nos acquisition (des centaines des spectres). Chaque fois on fait varier les paramètres d'acquisition (le temps d'acquisition et le nombre de spectres à moyenner). Le temps d'acquisition désigne le temps nécessaire pour enregistrer un spectre, généralement il est de l'ordre de 4 à 6 seconde, il dépend aussi de l'échantillon à analyser. Par contre nombre de spectres à moyenner correspond au nombre de fois que le diaphragme du détecteur doit s'ouvrir pour enregistrer et acquérir le signal. Pour normaliser les conditions d'acquisition et avoir des spectres comparables, nous avons utilisé le logiciel Panorama de la société LabCognition qui nous permet de multiplier chaque spectre par une constante de correction (de pondération) égale au produit du nombre de

spectres moyennés par le temps d'acquisition de chacun. Finalement nous calculons la moyenne des tout ces spectres corrigés pour chaque échantillon. Ce logiciel nous a permit aussi de corriger la ligne de base des spectres obtenus. Bien entendu, la ligne de base doit être bien corrigée non pas pour obtenir de jolis spectres, mais elle est nécessaire pour obtenir la forme des bandes spectrales correcte et de pouvoir ainsi bien les approximer ou de les deconvoluer (et aussi pour obtenir des surfaces précises de différentes bandes).

Nous avons réalisé trois spectres, chacun correspondant à un échantillon. Nous avons utilisé après un autre logiciel, Igor de la société Wavemetrics, qui nous permet de faire apparaitre des pics cachés (deconvolution et approximation). Nous avons fais plusieurs tests, car les résultats dépendent un peu des conditions initiales qu'on donne au logiciel. Ce logiciel donne comme résultats un graphe et un tableau où figurent toutes les informations concernant le spectre (la position des différentes bandes spectrales, leur amplitude, leur surface ...)

4.3 Résultats

4.3.1 Spectres et résultats obtenus par la spectroscopie Raman

Comme dit plus haut, nous avons utilisé le logiciel Igor de la société Wavemetrics pour traiter nos spectres expérimentaux. Un exemple de résultats est montré sur la figure 4.2. Sur chaque fenêtre de spectre analysé on voit trois parties : le spectre principal au milieu et représenté en bleu, le spectre en-dessous représente les différents pics cachés qu'on a obtenu après déconvolution. Les bandes spectrales sont de type Lorentzien ou Gaussien, par contre le spectre en-dessus représente l'erreur (la différence entre le spectre Raman réel en couleur rouge et le spectre assimilé en bleu).

Les tableaux qui suivent les spectres nous donnent tous les paramètres et les erreurs associées concernant les spectres qui les précèdent.

Nous trouvons dans ces tableaux Peak type : le type de pic, dans notre cas ce sont des lorentziens ou Gaussiens.

Location : la position de pic, elle est donnée en cm^{-1} .

Amplitude : la hauteur de pic.

Area : la surface de pic ou l'intensité de pic, FWHM : la largeur de pic à mi-hauteur.

L'échantillon CAST 0.8 Cet échantillon a été obtenu dans les conditions mentionnées dans le tableau 4.1. Il a été réalisé avec la présence de 0.8 L d'air lors la combustion. Comme expliqué plus haut, ce spectre est une moyenne de 120 spectres acquis pendant des durées temps différents.

Nous avons utilisé le logiciel Panorama pour découper la partie du spectre qui nous intéresse et puis corriger la ligne de base du spectre moyen.

Pour faire apparaître les différentes contributions des modes vibrationnels du carbone, nous avons utilisé le logiciel Igor pour approximer notre spectre expérimental par des gaussiennes ou lorentziennes adéquates. Le spectre obtenu est représenté sur la figure 4.2.

Les caractéristiques des bandes vibrationnelles sont représentées dans le tableau 4.2 .

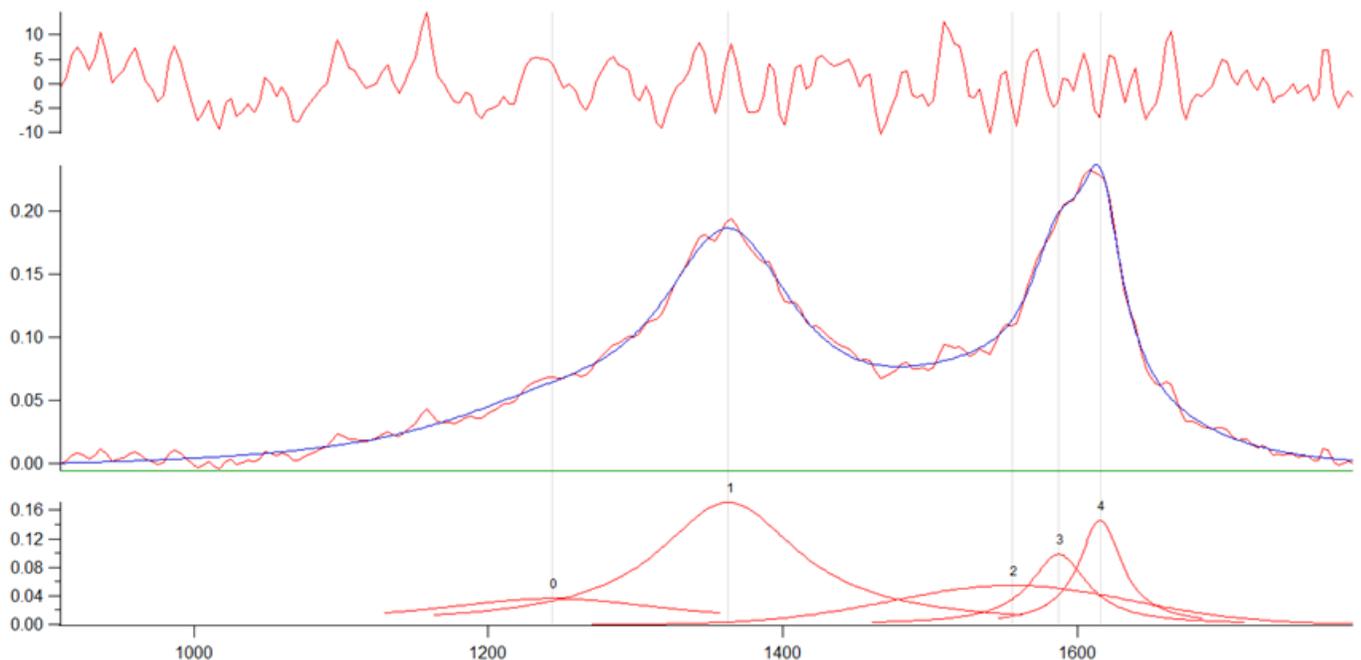


FIGURE 4.2 – Spectre Raman d'échantillon CAST (0.8)

▲	Peak Type	Location	Amplitude	Area	FWHM	Params									
Peak 0	Lorentzian	1243.7	+/- 9.7668	0.036313	+/- 0.0036976	11.642	+/- 2.4846	204.1	+/- 26.263	Location=1243.7	+/- 9.7668	FWHM=204.1	+/- 26.263	Area=11.642	+/- 2.4846
Peak 1	Lorentzian	1363	+/- 0.85798	0.17081	+/- 0.0043335	31.37	+/- 1.7043	116.92	+/- 3.9586	Location=1363	+/- 0.85798	FWHM=116.92	+/- 3.9586	Area=31.37	+/- 1.7043
Peak 2	Gauss	1555.9	+/- 0	0.054606	+/- 0.0029263	-11.199	+/- 0.73228	-192.67	+/- 9.02	Location=1555.9	+/- 0	Width=115.71	+/- 5.4171	Height=0.054606	+/- 0.0029263
Peak 3	Lorentzian	1587.5	+/- 1.8311	0.098274	+/- 0.0094622	7.2655	+/- 1.3657	47.066	+/- 4.9028	Location=1587.5	+/- 1.8311	FWHM=47.066	+/- 4.9028	Area=7.2655	+/- 1.3657
Peak 4	Lorentzian	1615.7	+/- 0.79557	0.14541	+/- 0.010046	8.1152	+/- 1.0097	35.53	+/- 2.3213	Location=1615.7	+/- 0.79557	FWHM=35.53	+/- 2.3213	Area=8.1152	+/- 1.0097

TABLE 4.2 – Caractéristiques des modes vibrationnels de CAST (0.8)

L'échantillon CAST (1) Cet échantillon a été obtenu dans les conditions représentées sur le tableau 4.1. Il a été réalisé avec la présence de 1L d'air lors la réaction de combustion. Ce spectre est une moyenne de 140 spectres acquis pendant des durées variant de 7s à 15s. Le spectre moyen obtenu est représenté sur la figure 4.3. Les caractéristiques des bandes vibrationnelles sont représentées dans le tableau 4.3.

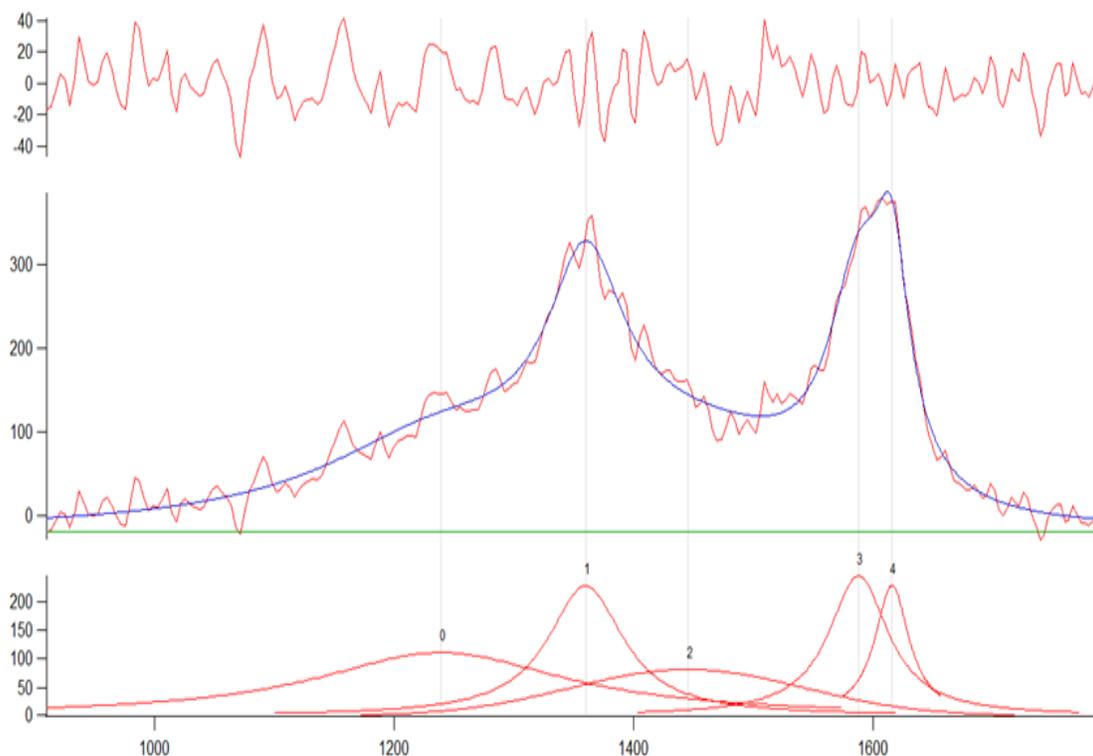


FIGURE 4.3 – Spectre Raman d'échantillon CAST(1)

▲	Peak Type	Location	Amplitude	Area	FwHM	Params									
Peak 0	Lorentzian	1239.1	+/- 27.513	110.85	+/- 26.925	44178	+/- 12377	253.71	+/- 31.227	Location=1239.1	+/- 27.513	FWHM=253.71	+/- 31.227	Area=44178	+/- 12377
Peak 1	Lorentzian	1360	+/- 1.3838	226.89	+/- 40.482	27550	+/- 8991.7	77.301	+/- 12.161	Location=1360	+/- 1.3838	FWHM=77.301	+/- 12.161	Area=27550	+/- 8991.7
Peak 2	Gauss	1445.5	+/- 48.635	81.45	+/- 28.328	19840	+/- 17026	228.83	+/- 121.21	Location=1445.5	+/- 48.635	Width=137.43	+/- 72.796	Height=81.45	+/- 28.328
Peak 3	Lorentzian	1588	+/- 0	245.16	+/- 19.727	23391	+/- 4288.6	60.739	+/- 7.3647	Location=1588	+/- 0	FWHM=60.739	+/- 7.3647	Area=23391	+/- 4288.6
Peak 4	Lorentzian	1616	+/- 0.86907	228.4	+/- 11.757	12462	+/- 1293.9	34.735	+/- 3.2931	Location=1616	+/- 0.86907	FWHM=34.735	+/- 3.2931	Area=12462	+/- 1293.9

TABLE 4.3 – les Caractéristiques des modes vibrationnels de CAST (1)

L'échantillon CAST (1.5) Cet échantillon a été obtenu dans les conditions représentées sur le tableau 4.1. Il a été réalisé avec la présence de 1.5L d'air lors la réaction de combustion. Ce spectre est une moyenne de 110 spectres acquis en temps différents variant entre 7s et 15s. Le spectre obtenu est représenté sur la figure 4.4. Les caractéristiques des bandes vibrationnelles sont représentées dans le tableau 4.4 .

▲	Peak Type	Location	Amplitude	Area	FwHM	Location	Width	Height							
Peak 0	Gauss	1353.4	+/- 4.1244	75885	+/- 5841.7	2.0846e+07	+/- 9.3615e+05	258.07	+/- 18.465	1353.4	+/- 4.1244	154.99	+/- 11.089	75885	+/- 5841.7
Peak 1	Gauss	1347.1	+/- 2.1979	54318	+/- 6199.7	4.3528e+06	+/- 8.6739e+05	75.282	+/- 8.3073	1347.1	+/- 2.1979	45.212	+/- 4.989	54318	+/- 6199.7
Peak 2	Gauss	1487	+/- 1.1454	36456	+/- 7137.1	4.7425e+05	+/- 1.0965e+05	12.221	+/- 2.8814	1487	+/- 1.1454	7.3395	+/- 1.7305	36456	+/- 7137.1
Peak 3	Gauss	1583	+/- 1.3494	1.0032e+05	+/- 5912.9	8.67e+06	+/- 4.3131e+05	81.192	+/- 4.1783	1583	+/- 1.3494	48.761	+/- 2.5093	1.0032e+05	+/- 5912.9
Peak 4	Gauss	1587.3	+/- 2.6385	20149	+/- 7457.2	3.9603e+05	+/- 2.4699e+05	18.465	+/- 8.3192	1587.3	+/- 2.6385	11.089	+/- 4.9962	20149	+/- 7457.2

TABLE 4.4 – les Caractéristiques des modes vibrationnels de CAST (1.5)

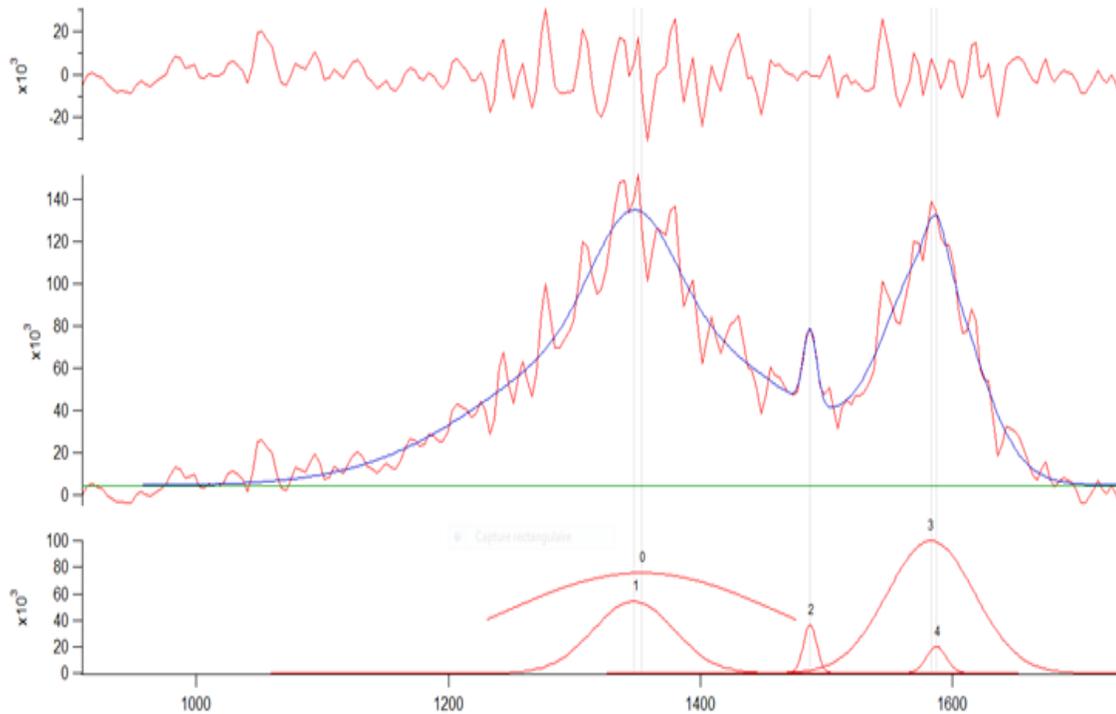


FIGURE 4.4 – Spectre Raman d'échantillon CAST(1.5)

Le spectre Raman de la suie de bougie : Ce spectre a été réalisé à partir d'un échantillon de suie issue de la combustion d'une bougie. Il représente la moyenne de 45 spectres dont le temps d'acquisition varie entre 10s et 15s. Ces spectres ont été obtenus de la même manière de ceux des échantillons du CAST.

Le tableau qui suit représente les caractéristiques des modes des vibrations déduits de ce spectre

▲	Peak Type	Location	Amplitude	Area	FwHM	Location	FwHM	Area
Peak 0	Lorentzian	1151.8 +/- 0	40.739 +/- 5.7416	22629 +/- 5870.3	353.62 +/- 62.804	1151.8 +/- 0	353.62 +/- 62.804	22629 +/- 5870.3
Peak 1	Lorentzian	1351.2 +/- 0	288.36 +/- 4.0702	88426 +/- 3224.6	195.22 +/- 6.3133	1351.2 +/- 0	195.22 +/- 6.3133	88426 +/- 3224.6
Peak 2	Lorentzian	1539.5 +/- 0	109.71 +/- 7.4423	23204 +/- 2987.2	134.65 +/- 13.654	1539.5 +/- 0	134.65 +/- 13.654	23204 +/- 2987.2
Peak 3	Lorentzian	1596 +/- 1.3143	211.81 +/- 7.1603	21348 +/- 1883.6	64.166 +/- 4.7285	1596 +/- 1.3143	64.166 +/- 4.7285	21348 +/- 1883.6
Peak 4	Lorentzian	1628.6 +/- 2.0787	34.792 +/- 12.178	719.34 +/- 556.37	13.162 +/- 9.1261	1628.6 +/- 2.0787	13.162 +/- 9.1261	719.34 +/- 556.37

TABLE 4.5 – Les caractéristiques des modes vibrationnels

Le tableau 4.5 montre que la suie de la bougie a des caractéristiques des modes vibration-

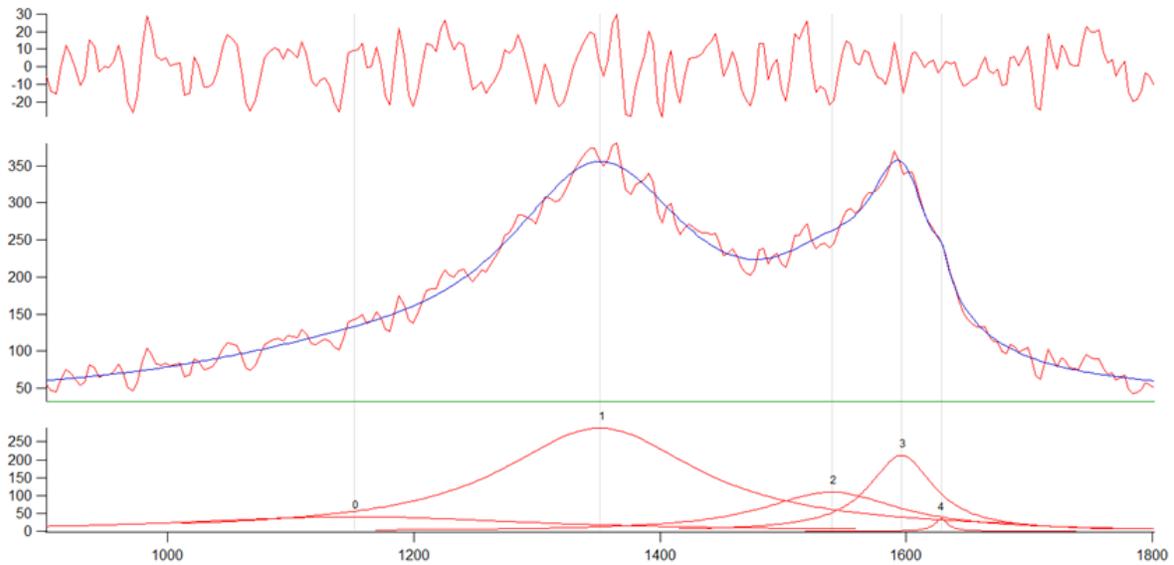


FIGURE 4.5 – spectre Raman de la suie de bougie

nels très proches de celle des suies de Cast. Après l'application de la relation de Tuinstra et Koenig, (cette relation sera expliquer dans la partie de Discussion qui suit), nous avons obtenu un rapport des intensités D/G supérieure à celle de cast ~ 4.14 , donc la structure de la suie de bougie est très désordonné par rapport à celles de Cast, ainsi la taille moyenne des cristallites est de l'ordre ~ 1.06 nm. Cet résultat confirme le résultat obtenu par la DRX.

Duscussion des Résultats de l'analyses du spectre DRX obtenu à partir la suie de bougie :

Le diffractogramme DRX de la suie issue d'une bougie déposée sur un monocristal de silicium est représenté sur la (Figure 4.6). Après la déconvolution par le logiciel Igor, nous avons remarqué la présence de trois bandes de diffraction situées aux angles 2θ égaux 24.685° , 43.279° et 49.697° correspondant respectivement aux plans $[002]$, $[101]$ et $[102]$, ce qui nous donne une structure dit turbostatique. Les caractéristiques des ces bandes sont données dans le tableau 4.6 qui suit le spectre de DRX.

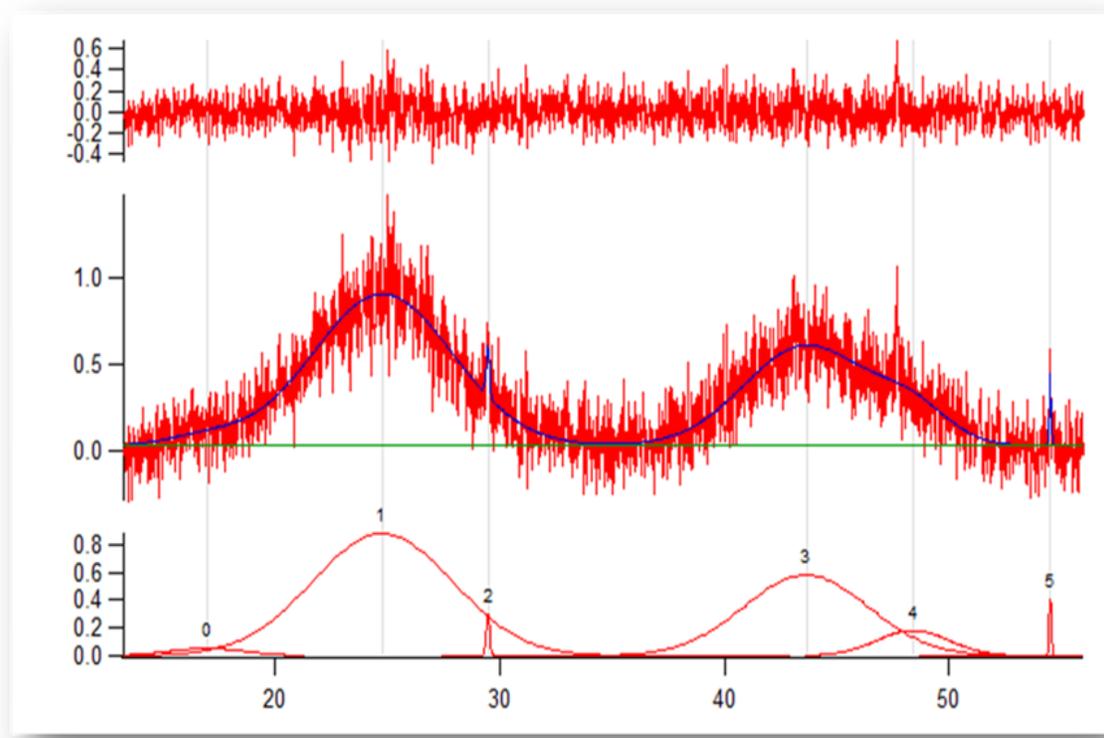


FIGURE 4.6 – Spectre DRX de suie d'une bougie

▲	Peak Type	Location	Amplitude	Area	FWHM	Location	Width	Height
Peak 0	Gauss	16.99 +/- 0.58825	0.053126 +/- 0.013813	0.22581 +/- 0.082699	3.9931 +/- 1.3905	16.99 +/- 0.58825	2.3981 +/- 0.83508	0.053126 +/- 0.013813
Peak 1	Gauss	24.8 +/- 0.047502	0.87711 +/- 0.011218	6.8604 +/- 0.14162	7.3479 +/- 0.14233	24.8 +/- 0.047502	4.4129 +/- 0.085479	0.87711 +/- 0.011218
Peak 2	Gauss	29.486 +/- 0.018068	0.29703 +/- 0.059545	0.058489 +/- 0.012305	0.18499 +/- 0.043357	29.486 +/- 0.018068	0.1111 +/- 0.026039	0.29703 +/- 0.059545
Peak 3	Gauss	43.65 +/- 0.20388	0.57964 +/- 0.014154	4.023 +/- 0.28566	6.5201 +/- 0.38214	43.65 +/- 0.20388	3.9157 +/- 0.2295	0.57964 +/- 0.014154
Peak 4	Gauss	48.386 +/- 0.2994	0.18195 +/- 0.039045	0.73372 +/- 0.24395	3.7883 +/- 0.58682	48.386 +/- 0.2994	2.2751 +/- 0.35248	0.18195 +/- 0.039045
Peak 5	Gauss	54.493 +/- 0.0087638	0.43587 +/- 0.083254	0.043484 +/- 0.0084129	0.093721 +/- 0.020737	54.493 +/- 0.0087638	0.056285 +/- 0.012454	0.43587 +/- 0.083254

TABLE 4.6 – Les caractéristiques des pics résultants du spectre DRX

Détermination de la taille des cristallites : Pour calculer la taille moyenne des cristallites présents dans la suie à partir le spectre de diffraction de rayon X, nous avons utilisé la relation de Debye-Scherrer :

$$\langle Dhkl \rangle = \frac{k\lambda}{\beta \cos(\Theta)}$$

Nous avons :

$$2\theta = 24.685^\circ$$

$$\Theta = 12.3425^\circ$$

$$\beta = 5.702 \text{ (la largeur a mi-hauteur de pic).}$$

$k=0.9$, $\lambda=0.154$ nm.

β (radians) = $5.702 \times 3.14 / 180 = 0.1$.

Ce qui donne alors pour la bande correspondant au plan [002]

$\langle D002 \rangle = 0.9 \times 0.154 / (0.05974 \cos(12.3425)) = 1.42$ nm.

Pour identifier la distance entre les plans des de graphènes, on utilise la relation suivant de Bragg :

$$d_{002} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$$

$$d_{002} = \frac{0.154}{2 \sin 12.3425}$$

$$d_{002} = 0.36022 \text{ nm.}$$

Sachant que le graphite pur montre un pic à une position $2\theta=25^\circ$, et une distance entre les plans $d \sim 3,5 \text{ \AA}$. On peut déduire que la structure de la suie est désordonnée vu l'élargissement des pics. Le décalage de 25° à 24.685° du plan [002] indique une distance inter-plane qui a changée de 3.5 \AA à 3.60 \AA . Cette augmentation reflète l'insertion d'autres éléments chimiques (oxygène, hydrogène...) dans la maille élémentaire du graphite.

4.4 Discussion

Les résultats précédents montrent que les spectres obtenus ont des profils similaires, Ils montrent aussi la présence des bandes D et G dans les spectres déconvolués qui correspondent aux bandes 1 et 3 respectivement.

Dans le but d'étudier l'évolution structurale des échantillons précédents en fonction des différents flux d'air (oxydation), nous avons réalisé le tableau suivant à partir des résultats obtenus. Ce tableau donne la surface, la position, le rapport des surfaces entre les bandes D et G et la largeur à mi-hauteur de pic D (FWHM) pour les différents échantillons.

Nous avons vu dans la section précédente que les spectres Raman des carbones graphitiques désordonnés sont caractérisés par les deux bandes, la bande G à une position 1581 cm^{-1} correspondant aux vibrations des atomes des plans de graphite, la bande D à une position 1350 cm^{-1} correspondant aux vibrations résultants de la taille limitée de cristallites de graphite.

Commençons par la position des bandes G et D, le tableau précédent montre la dispersion de

échantillon	La surface de pic D	La surface de pic G	La position de pic D	La position de pic G	Le rapport de pic D/G	FWHM de pic D
CAST(0.8)	3.13	0.72	1363	1587.5	4.34	116.92
CAST(1.0)	2.7	2.3	1360	1588	1.17	77.301
CAST(1.5)	4.35	8.67	1347.1	1583	0.50	75.282

TABLE 4.7 – les différentes caractéristiques spectrales des échantillons de CAST

la bande G en fonction du degré d'oxydation (flux d'air). Si en tenant compte l'erreur (résolution du spectromètre n'est que de 4 cm^{-1}) sur la position de cette bande pour l'échantillon CAST(0.8) qui doit être supérieur à celle de CAST(1.00), on obtient une dispersion décroissante pour la bande G. cette décroissance de 1588 cm^{-1} à 1583 cm^{-1} nous informe que l'augmentations de l'oxygène lors la combustion de propane favorise la formation des carbones graphitiques dont la position de la bande G $\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$, ainsi la bande D dans le même tableau montre un caractère dispersive décroissant comme celle de la bande G, nous avons vu que la position de la bande D au tour 1350 cm^{-1} pour le graphite désordonné, et comme la position de cette bande diminue de 1363 cm^{-1} vers une position très proche de 1350 cm^{-1} , ceci confirme que la formation des cristallites est proportionnel à l'oxygène introduit lors la combustion.

D'un autre coté les rapports des surfaces des bandes D et G sont en accord avec les mesures faites antérieurement sur des échantillons analogue fournis par le groupe d'Orsay relatives au rapport de carbone élémentaire et le carbone organique (voir tableau 4.1). Donc la présence d'une quantité très élevé d'oxygène favorise la formation de carbone élémentaire qui fait partis des cristallites de graphite.

Pour comprendre l'évolution structurel d'échantillon précédents en fonction le degré d'oxydation, on doit rappeler le processus de la combustion des combustibles en général pour montrer l'effet de l'oxygène. Il est évident que lors une réaction de combustion, les liaisons des molécules se cassent sous l'effet de la chaleur, le cassement des ces liaisons produisent aussi une chaleur suffisante pour casser les autres liaisons moléculaires, bien entendu la couleur de la flamme correspond aux rayonnements émises par les atomes ou les molécules pour qu'ils soient stables (les niveaux d'énergie des atomes ou les molécules doivent être minimums), nous savons que l'atome

d'oxygène très électronégative, donc il va attirer les atomes les électropositives résultants de la réaction comme l'hydrogène, en suite les atomes moins électropositives comme le carbone, donc l'augmentation de l'oxygène réduit le nombre des atomes d'hydrogènes avant celles du carbone, ce qui favorise l'apparition de carbone élémentaire ou les liaisons sp^2 qui forment les cristallites. Le tableau montre aussi que la largeur à mi-hauteur de la bande D qui décrit le désordre en accord avec tous ce qu'on a dit, alors si l'oxydation diminue, la largeur à mi-hauteur de la bande augmente, le désordre augmente aussi, par contre si l'oxydation augmente la largeur du bande et le désordre diminuent.

Comme nous l'avons dit, la largeur à mi-hauteur de la bande G décrit le désordre. L'origine de ce désordre est due à la présence des impuretés comme hydrogène et l'oxygène dans les plans de graphite. La présence de ces derniers conduit à la réduction des liaisons chimiques C-C d'un coté et la distorsion des angles d'un autre. Les résultats précédents montrent aussi l'existence de bandes correspondant aux autres modes de vibration des liaisons moléculaires tel que C-H et C-O. L'interprétation des ces bandes est difficile car elles n'ont pas des positions bien définies. En exploitant la relation de (Tuinstra et Koenig) concernant la taille des cristallites

$$I(D)/I(G) = C(\lambda)/La$$

Ou

$$C(532nm) = 4.4nm$$

On obtient le tableau suivant :

Echantillon	Rapport I(D)/I(G)	La(nm)
CAST (0.8)	4.34	1.01
CAST(1.00)	1.17	3.76
CAST(1.5)	0.50	8.8

TABLE 4.8 – variation de la taille des cristallites pour les différentes suies.

Il apparait bien dans ce tableau que la taille moyenne des cristallites augmente avec l'augmentation de degré d'oxydation, ce qui justifie tous ce que nous avons dit concernant l'évolution structurale et le degré de désordre.

4.4.1 Propriétés optiques des suies

Les propriétés optiques des suies dépendent généralement des contributions suivantes :

La morphologie des suies (agrégats), et la taille des sphérules qui les constituent, et les états d'hybridation sp^3 (diamant hydrogéné) et sp^2 (cristallites ne contenant que du graphite).

Les clusters ou les amas sont des structures complexes résultant de l'introduction des impuretés par substitution ou insertion dans les cristallites (déformation de la maille de graphite). Bien entendu le gap optique des cristallites de graphite montre une gamme d'absorption s'étendant de l'infrarouge jusqu'à l'ultraviolet (voir la partie précédente). En plus, le gap optique des amas dépend de la taille des amas, il est donné par la relation obtenue par le modèle des liaisons fortes pour le graphite :

$$E_g = \frac{2\gamma}{M^{1/2}} \quad (4.1)$$

$$E_g \approx 2\gamma \frac{a}{La} \quad (4.2)$$

Ou

$\gamma=3$ eV : énergie d'interaction entre les premiers voisins des plans de graphite (graphène).

$a=0.246$ nm ; paramètre de maille.

E_g : énergie de gap.

La : diamètre moyenne des clusters (nm).

M : nombre des cycles aromatiques.

On utilisant la relation 4.2 en obtient le tableau suivant :

Le tableau 4.9 montre que l'énergie de la bande interdite (le gap optique) est inversement proportionnelle à la taille des amas et du degré d'oxydation. Le gap diminue avec l'augmentation de la taille des amas (augmentation des cycles aromatique) jusqu'à zéro. A partir de ce compor-

L'échantillon	La taille d'amas (La)	Energie de gap (eV)
CAST (0.8)	1.01	1.46
CAST(1)	3.76	0.39
CAST (1.5)	8	0.18

TABLE 4.9 – la variation de l'énergie de gap en fonction la taille des amas.

tement de la bande interdite de graphite et celles des amas, on conclue que la section efficace d'extinction des liaisons sp^2 dans un amas est très élevée même s'il existe des liaisons sp^3 .

CONCLUSION

Notre travail a porté sur l'étude des propriétés optiques des nanoparticules des suies. Comme l'étude de ces propriétés nécessite la caractérisation de la structure des particules des suies, nous avons utilisé deux techniques de caractérisation pour collecter le maximum d'information et cerner la problématique. Ces techniques sont la spectroscopie Raman, la diffraction des rayons X (DRX).

Nous avons pris deux types d'échantillons des suies, la première est celle des suies provenant du CAST et l'autre celles collectées de la combustion de bougie. Les deux techniques sont appliquées pour la suie de la bougie, par contre nous n'avons utilisé que la spectroscopie Raman pour les suies issues de CAST.

Bien entendu, nous avons utilisé la suie de la bougie juste pour confirmer ce que nous avons dit dans la partie théorique concernant la structure des suies.

la diffraction des rayons X (DRX) a montré que les nanoparticules des suies contiennent des cristallites contenant aussi des hexagones arrangés aléatoirement sous l'effet de désordre formant une structure dite turbostatique ou des amas. Ceci est confirmé par la spectroscopie Raman, qui nous a permis d'affirmer l'existence d'un désordre considérable et des tailles des cristallites comparables à celles obtenu par la DRX.

Comme les propriétés optiques des suies dépendent des conditions de formation, nous avons montré que l'effet des conditions de formation évolution est considérable. Bien sur, la condition de formation dans notre cas est le degré d'oxydation (les suies provenant du CAST). Nous avons conclu que la présence de l'oxygène avec une proportion très élevé favorise la structure graphitique, en exploitant les relations obtenues à partir des travaux expérimentaux de Ferrary et Robertson nous sommes remontés au gap optique en fonction du degré d'oxydation. Nous

avons montré que ce dernier correspond à une absorption et à une diffusion s'étendant de l'UV jusqu'à l'infrarouge. Si on tient compte des autres facteurs tels que la réactivité du surface des suie et la nature des combustibles, ainsi que les conditions de formation dans la flamme (la température et la pression), on peu affirmer que les suies ont une influence importante sur la bilan radiatif de l'atmosphère terrestre.

Bibliographie

- [1] N . HELLALA .in « Synthèse et Caractérisation chimique de cristaux et films de diamant par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-ondes » Thèse de Docteur de (l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006)
- [2]T. R. Anthony, « Metastable synthesis of diamond », Vacuum, vol 41, (1990) 1356
- [3] Ahuja R, Auluck S, Wills JM, Alouani M, Johansson B, Eriksson O. Optical properties of graphite from firstprinciples calculations. Phys Rev B.1997 ;55(8) :49995005.
- [4]A.C.Ferrariri and J.Robertson,Physical Review B 61, 14095 (2000)
- [5]Y. Liou, A. Inspektor, R. Weimer, D. Knight,and R. Messier, "The effect of oxygen in diamond deposition by microwave plasma enhanced chemical vapour deposition", Journal of Materials Research, vol 5 (11), (1990) 2305
- [6] : F. Silva, "Maîtrise de la croissance et de la texture de films de diamant polycristallins réalisés par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma micro-onde", Thèse de doctorat, Université Paris XIII, 1998
- [7] Ahuja R, Auluck S, Wills JM, Alouani M, Johansson B, Eriksson O. Optical properties of graphite from firstprinciples calculations. Phys Rev B. 1997 ;55(8) :49995005
- [8]JohnsonLG,Dresselh.G.Optical properties of Graphite. PhysRevB.1973 ;7(6) :227584.
- [9]Djurisic AB, Li EH. Optical properties of graphite. J Appl Phys. 1999 ;85(10) :740410.
- [10] Saito R, Gruneis A, Samsonidze GG, Dresselhaus G, Dresselhaus MS, Jorio A, et al. Optical absorption of graphite and singlewall carbon nanotubes. Appl Phys AMater Sci Process.2004 ;78(8) :1099105.
- [11]Jellison GE, Hunn JD, Lee HN. Measurement of optical functions of highly oriented pyrolytic graphite in the visible. Phys Rev B. 2007 ;76(8) :085125.
-

-
- [12] Gleeson M, Kasemo B, Chakarov D. Thermal and adsorbate induced plasmon energy shifts in graphite. Surf Sci. 2003 ;524(13) :L77L83.
- [13] Y.Lifshitz, G.D,lempert,Hoffman.Optical and photoemission studies of DLC films prepared with a systematic variation of the sp^3 . sp^2 composition diamond and materials 1997,Vol,6,pp,687-693.
- [14] J.Joo.C Quan,Optical properties of polymer- like organic,1999,Vol,38,pp,2150-2151
- [15] N.D.Baydogan Evaluation of optical properties of the amorphous carbon film on fused silica Materials Science Engineering B, 2004, vol,107.N1,PP,70-7
- [16] J,Robertson, Amorphous carbon Advances in physics,1986,Vol,35,pp317-53
- [17] J.Robertson,E,P,OReilly,Electronic and atomic structure of amorphous carbon Physical Review B, 1987, Vol, 35, pp 2946-53
- [18] J.Robertson,cluster model in amorphous carbon material Science Frum 1990,Vol,52,pp,125-32
- [19] T.Fruuanheim, P. Blaudeck, U.Stephan, G.jungnickel, Atomic structure and physical proprieties Of amorphous carbon and hydrogenated analogs Physical Review B, 1993,Vol,PP, 4823-29.
- [20] BITTNER J. D., HOWARD J. B., Composition Profiles and Reaction Mechanisms in a NearSooting Premixed Benzene/Oxygen/Argon Flame, 18th Symposium (International) on Combustion, (1977)
- [21] M. Naceur AYACHI «Contribution a l'étude de la formation de la suie dans les milieux en combustion par les méthodes optiques basées sur la diffusion de la lumière» Thèse de docteur (L'ECOLE CENTRALE DE LYON .1991)
- [22] SMITH O. I., Fundamentals of Soot Formation in Flames with Application to Diesel Engine Particulate Emissions, Progress in Energy and Combustion Science, Vol, 7, N4, (1981)
- [23] HABIB Z. G., VERVISCH P., Propriétés Radiatives des Suies de Combustion, Revue Générale de Thermiques, No 315-3 16, pp. 206-212, (1998)
- [24] HOWARTH C. R., FOSTER P. J., THRING M. W., The Effect of Temperature on the
-

- Extinction of Radiation by Soot Particles, Proceedings of the Third International Heat Transfer Conference, Vol, 5, pp. 122-128, (1986)
- [25] DALZELL W, H., SAROFIM A. F., Political Constants of Soot and Their Application to Heat Flux Calculations, Transaction of the ASME, Vol.91, N1, pp. 100-104, Février (1969)
- [26] I. pocsik, M. Hunhausen, M. Koos, and L. Ley, Journal of Non-Crystalline Solids 227-230(1998).
- [27]Xiaoshu Cai”The technology of measuring particules” sizes by the xay of extinction” in”The yechniques of optical measurement of partical size”,Atomic Energy press(Naining Wang),10/1999
- [28]Odel Hofmann”Comparing aerosol optcal depths for sphere vs. cluster traitement”, 2003
- [29]Pascal Van-hulle, marc-emmanuel well, martine talbaut and coppalle, “Comparison of numerical studies characterizing optical propreties of soot aggregates for improved EXASCA Measurements”, part part, syst, charact, 19(2002) 1-11
- [30]M.Min,J.W.Hovenier, C, DominiK , A, de Koter, M,A, Yurkin, “Absorption and scattering properties of arbitrarily shped particles in the Reyleigh domain “Elsevier Science 2005
- [31] T.L.Farias,M.G.Carvalho, and U.O.Koylu, “range of validity of the RDG theory for optics of fractal aggregates” Optical Sosiety of America,Vol.N.33.20 Novembre 1996
- [32]M. FRANCIS,in « Contribution à la caractérisation des propriétés optiques des sables et des suies atmosphériques avec les instruments PROGRA2 » Thèse de Docteur (l’université d’Orléans .2011)
- [33]P.K. Chu, L. Li, Materials Chemistry and Physics 96 (2006) 253–277
- [34] F.Tuinstr and j.Koenig,journal of chemical physics 53,1126 (1970)
- [35] Juan Yguerabide and Evangelina "Light-scattering submicorscopic particles as hitly fluorescent analogs and their use as tracer labels in clinical and biological application",1998 BYAcademk press
- [36] I. Pocsik, M, Hunhausen,Koos.and L, LEY.journal of Non-crYstalline Solids 227-
-

2301(998)

[37] M.J.Matthews, M.A.Pimenta,G.Dresselhaus, M, Endo physical Review B 59.6585.(1999)

[38]A.C. Ferrari,and,J.Robertson, Phil.trans.Soc. Lond. A (2004) 362,2477-251

[39] E. Quirico « Spectrométrie Raman de matériaux carbonés désordonnés d'intérêt astrophysique. Matière organique et processus astéroïdaux.» Thèse d'Habilitation 'Université Joseph Fourier (2006)