



HAL
open science

Structure et propriétés physiques des matériaux polyaromatiques par MET, EELS, et RX

Lydia Laffont

► **To cite this version:**

Lydia Laffont. Structure et propriétés physiques des matériaux polyaromatiques par MET, EELS, et RX. Physique [physics]. Université Paul Sabatier (Toulouse 3), 2002. Français. NNT : 2002TOU30129 . tel-01822493

HAL Id: tel-01822493

<https://hal.science/tel-01822493>

Submitted on 25 Jun 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE
Présentée devant
L'UNIVERSITE PAUL SABATIER
(SCIENCES)
pour l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PAUL SABATIER
Spécialité : Physique de la Matière
par
Lydia Laffont

STRUCTURE ET PROPRIETES PHYSIQUES DES MATERIAUX
POLYAROMATIQUES PAR MET, EELS et DRX

Date de soutenance : 30 septembre 2002
devant la commission d'examen :

Mme Sylvie Bonnamy
M. Thierry Epicier
M. Pierre Delhaes
M. Wolfgang Basca
Mme Virginie Serin
M. Marc Monthioux

rapporteur
rapporteur
examinateur
Président du jury
Directrice de thèse
Directeur de thèse

CEMES-CNRS
29 rue Jeanne Marvig
31055 Toulouse



Merci à Sylvie Bonnamy et Thierry Epicier pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en tant que rapporteurs et pour les échanges enrichissants que nous avons eus. Je remercie également Wolfgang Basca d'avoir présidé mon jury. Merci à Pierre Delhaès pour avoir accepté d'examiner cette thèse et pour la perspicacité de ces remarques et commentaires.

J'adresse mes sincères remerciements à Virginie Serin et Marc Monthieux qui ont codirigé ma thèse. Chacun dans leurs spécialités, ils m'ont permis de mener à bien ce travail par leurs conseils, leur patience et leur disponibilité. A Virginie, avec qui j'ai partagé le bureau pendant 3 ans, je dois une ambiance de travail joyeuse et animée. A Marc, je dois l'esprit critique du microscopiste.

Un grand merci à tous les membres de l'équipe : Yoyo pour sa bonne humeur communicative, Sylvie pour son aide dans le spectre de faibles pertes d'énergie d'électrons, ainsi que Gérard et Lionel et Peter Hawkes pour sa gentillesse.

Je tiens aussi à exprimer toute mon amitié à Claude pour sa patience durant les mois avant la thèse, pour son aide pour la thèse et la fête après la thèse.

Merci à tous ceux qui ont rendu cette thèse agréable : Sonia pour ses talents artistiques, Greg, Christophe et Sam pour leur petit coin de paradis et Cécile pour son joli sourire ainsi que tous les doctorants et permanents que j'ai côtoyé durant cette thèse.

Mais je n'oublie pas Cathy et Jacques pour leur aide à la préparation des échantillons ainsi que Robert, Yannick et Bruno pour son expérience en DRX.

Enfin je remercie mes amis : Max qui me fera toujours rire et Alain (fous de sport) que je côtoie depuis le DEA ainsi que Manu, Sophie, Fanny, Mika et Nathalie. Une pensée plus tendre ira vers Eric et Dany.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	5
CHAPITRE I MATERIAUX CARBONES	8
I. STRUCTURE	9
<i>I-1. Structure cristalline.....</i>	<i>9</i>
I-1-1. Graphite.....	9
I-1-2. Diamant.....	10
<i>I-2. Structure turbostratique.....</i>	<i>10</i>
<i>I-3. Structure amorphe.....</i>	<i>11</i>
II. NANOTEXTURE : ORIGINE, EVOLUTION.....	12
<i>II-1. Les carbones 'ex-thermoplastiques'</i>	<i>13</i>
II-1-1. Comportement thermique général.....	13
II-1-2. Rôle des hétéroatomes	15
<i>II-2. Les carbones 'ex-gaz'</i>	<i>17</i>
II-2-1. Comportement thermique	17
II-2-2. Rôle des hétéroatomes	18
III. TEXTURE.....	18
<i>III-1. Texture isotrope aléatoire</i>	<i>19</i>
III-1-1. Carbone vitreux	19
III-1-2. Cokes d'anthracène.....	19
<i>III-2. Texture isotrope concentrique.....</i>	<i>19</i>
III-2-1. Noirs de carbone.....	19
<i>III-3. Texture anisotrope planaire</i>	<i>21</i>
III-3-1. Carbones pyrolytiques	21
<i>III-4. Texture anisotrope fibreuse.....</i>	<i>21</i>
III-4-1. Fibres de carbone.....	21
III-4-1-1 Fibres ex-PAN	22
III-4-1-2 Fibres ex-Brai	24
III-4-2. Nanotubes	26
CHAPITRE II TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	28
I. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION ANALYTIQUE	29
<i>I-1. Instrumentation</i>	<i>29</i>
I-1-1. Microscopie électronique en transmission conventionnelle	29
I-1-2. Microscopie STEM sur un TEM	30
I-1-3. Spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons.....	31
I-1-3-1 Principe.....	31
I-1-3-2 Détecteur parallèle.....	33
I-1-3-3 Spectre EELS	34
I-1-4. Résolution en énergie.....	35
I-1-4-1 Source électronique	35

I-1-4-2 Couplage TEM / EELS.....	36
<i>I-2. Exploitation TEM-EELS.....</i>	<i>38</i>
I-2-1. Diffraction électronique	38
I-2-2. Imagerie	39
I-2-3. EELS	40
I-2-3-1 Section efficace	40
I-2-3-2 Analyse plasmon	41
I-2-3-3 Analyse quantitative de la composition chimique par EELS	42
I-2-3-4 Structure électronique.....	43
I-2-4. Le mode spectre-ligne ou spectre-image	45
I-2-5. Quelques limitations et comment les contourner.....	46
I-2-4-1 Dégâts d'irradiation	46
I-2-4-2 Correction de gain	47
I-2-4-3 Analyse multivariée.....	48
II. SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS	49
<i>II-1. Principe.....</i>	<i>49</i>
<i>II-2. Dispositif expérimental</i>	<i>50</i>
<i>II-3. Analyse des spectres XPS.....</i>	<i>51</i>
II-3-1. Forme des bandes XPS	51
II-3-2. Analyse quantitative et élémentaire	52
II-3-3. Traitement informatique des spectres	52
III. DIFFRACTION DES RAYONS X.....	53
<i>III-1. Diffraction par les poudres.....</i>	<i>53</i>
III-1-1. Principe.....	53
III-1-2. Dispositif expérimental.....	54
III-1-3. Application aux carbones polyaromatiques	55
<i>III-2. Diffraction par transmission</i>	<i>56</i>
III-2-1. Méthode expérimentale	56
III-2-2. Traitement informatique	57
IV. CONCLUSION	58
CHAPITRE III ETUDE DU ROLE DES HETEROATOMES ET DES CONTRAINTES DANS	
L'ELABORATION DES FIBRES PAN	59
I. PROBLEMATIQUE	60
II. CONDITIONS EXPERIMENTALES	61
<i>II-1. Echantillonnage.....</i>	<i>61</i>
<i>II-2. Méthodes d'investigation.....</i>	<i>62</i>
III. ANALYSE STRUCTURALE, TEXTURALE ET NANOTEXTURALE.....	63
<i>III-1. Structure</i>	<i>63</i>
<i>III-2. Texture.....</i>	<i>64</i>
<i>III-3. Nanotexture</i>	<i>65</i>
IV. ANALYSE CHIMIQUE	65
<i>IV-1. Perte de poids.....</i>	<i>65</i>

IV-2. Analyse chimique par EELS	66
IV-3. Analyse chimique par XPS.....	70
IV-4. Apport EELS/XPS.....	71
V. ETUDE DES LIAISONS CHIMIQUES	73
V-1. EELS.....	73
V-1-1. Carbone.....	73
V-1-2. Azote	76
V-1-3. Oxygène.....	79
V-2. XPS.....	80
V-2-1. Carbone.....	80
V-2-2. Azote	81
V-2-3. Oxygène.....	83
VI. DISCUSSION	85
VII. CONCLUSION	86
CHAPITRE IV CARACTERISATION NANOTEXTURALE ET STRUCTURALE DES CARBONES	
POLYAROMATIQUES.....	87
I. PROBLEMATIQUE	87
II. CONDITIONS EXPERIMENTALES	88
II-1. Echantillonnage.....	88
II-2. Méthode expérimentale.....	89
III. DONNEES EXPERIMENTALES	90
III-1. Diffraction X par réflexion sur poudre.....	90
III-2. Diffraction X par transmission.....	93
III-3. Microscopie électronique à transmission.....	94
IV. DISCUSSION	97
IV-1. Nanotexture	98
IV-1-1. Techniques de diffraction : réflexion / transmission.....	98
IV-1-2. Diffraction RX / microscopie électronique en transmission.....	100
IV-2. Degré de graphitisation P	105
IV-3. Nanotexture-structure.....	108
V. CONCLUSION.....	112
CHAPITRE V RELATION STRUCTURE, NANOTEXTURE – PROPRIETES PHYSIQUES	113
I. PROBLEMATIQUE	113
II. CONDITIONS EXPERIMENTALES	115
II-1. Echantillonnage.....	115
II-2. Méthode expérimentale.....	115
III. MESURES DU PLASMON PAR EELS.....	116
III-1. Position du problème.....	116
III-2. préambule : EELS résolue angulairement.....	116
III-1-1. Graphite.....	117

III-1-2. Application : fibre K-1100.....	119
III-1-3. Validité des mesures plasmons des matériaux carbonés étudiés.....	120
IV. RELATION PARAMETRES NANOTEXTURAUX-PROPRIETES PHYSIQUES.....	122
IV-1. Résistivité électrique.....	123
IV-2. Module de Young.....	125
IV-3. Conductivité thermique.....	126
V. RELATION PROPRIETES PHYSIQUES – ENERGIE DE PLASMON	128
V-1. Propriétés physiques – énergie de plasmon.....	128
V-2. Structure – Energie plasmon.....	133
VI. DISCUSSION	134
VI-1. Signification physique des corrélations	135
VI-2. Effet de la teneur en hétéroatomes.....	137
VI-3. Limite de la méthode ‘in-situ’ suivant le type de matériaux carbonés.....	138
VI-4. Application des corrélations.....	139
VI-4-1. Vérification des lois de corrélations : application aux fibres ex-bras hétérogènes.....	139
VI-4-2. Application aux fibres ex-PAN synthétisées (chapitre III).....	140
VII. CONCLUSION	142
CONCLUSION	143
ANNEXE I : RESEAU RECIPROQUE D’UN CARBONE TURBOSTRATIQUE	146
ANNEXE II : PREPARATION MET	149
ULTRAMICROTOMIE.....	149
PREPARATION DES FIBRES COUPE TRANSVERSE	150
BROYAGE.....	150
ANNEXE III : REPRESENTATION 3D XPS.....	151
SPECTRES XPS.....	151
REPRESENTATION 3D.....	152
REPRESENTATION XPS-3D DU CARBONE.....	153
ANNEXE IV : EELS RESOLUE ANGULAIREMENT.....	154
GRAPHITE – C-K.....	154
FIBRE K-1100-C-K.....	158
ANGLE MAGIQUE	159
BIBLIOGRAPHIE.....	163

Introduction

Les matériaux carbonés jouent depuis longtemps un rôle primordial dans l'industrie, en particulier sous leur forme polyaromatique, dont le terme parfait et ultime est le graphite. Dans leurs morphologies divisées (cokes, noirs de carbone), ils sont depuis longtemps les constituants essentiels de produits manufacturés utilisant leurs excellentes propriétés de conduction électrique (électrodes pour la métallurgie ou les piles, balais de moteur), ou leur résistance mécanique (charges renforçantes d'élastomère pour pneumatiques). Cette dernière application (renfort structural) apparaît paradoxale quand on songe à la destination première du graphite, à l'origine de son nom, qui était justement d'utiliser sa facilité d'abrasion pour déposer en continu, par frottement sur le papier, des parties de graphite, permettant ainsi l'écriture. Ce paradoxe vient de ce que la structure du graphite contient à la fois une liaison parmi les plus fortes (C=C aromatique) et une liaison parmi les plus faibles (Van der Waals) du monde solide. L'exploitation de cette extrême anisotropie structurale donne lieu à une large gamme de propriétés. Ainsi, la deuxième moitié du XX^{ème} siècle a vu l'émergence et le développement de divers procédés de réalisation de morphologies fibreuses dans lesquelles les couches polyaromatiques (ou graphènes), qui les constituent, sont toutes orientées par rapport à l'axe de la fibre, leur procurant ainsi des propriétés mécaniques surpassant tous les autres matériaux. Des valeurs ultimes de ces propriétés semblent avoir été atteintes avec les dernières de ces morphologies fibreuses, découvertes il y a moins de dix ans, les nanotubes de carbone monocouches [IJ193, BET93]

L'avènement des microfibrilles de carbone a permis le développement d'une classe de matériaux dits composites dans lesquels elles tiennent lieu de renfort (pour l'instant de préférence aux nanotubes, dont l'étude de l'applicabilité dans le domaine des composites ne fait que débiter) en dispersion plus ou moins ordonnée au sein d'une matrice de nature variée (polymère, métallique, carbone, céramique). Actuellement, c'est dans l'aéronautique que les matériaux composites ont effectué une percée décisive.

Mais, ils sont également employés dans les articles de sport, l'automobile, l'industrie chimique et dans certaines applications médicales ou nucléaires, pour une utilisation souvent structurale, mais aussi en tant que puits de chaleur ou écrans thermiques.

Dans ce mémoire, nous nous intéressons à la spécificité de ces matériaux carbonés polyaromatiques constitués principalement de la structure benzénique et tout particulièrement dans leur morphologie fibreuse. Ces matériaux peuvent aussi présenter des hétéroatomes (N, O, S, ...) hérités des précurseurs et/ou des procédés qui leur ont donné naissance et qui engendrent une modification de la structure électronique locale.

Bien sûr, de nombreuses études ont déjà été réalisées concernant la structure, texture et nanotexture des matériaux carbonés*, notamment fibreux [DON65]. Des corrélations ont déjà été établies entre certaines propriétés physiques et les caractéristiques nanotexturales [GUI84, GUI86, EZE70, EDI94, SOU98] pour une gamme restreinte de fibres.

Mais la performance dans le domaine des matériaux passe de plus en plus par une complexification des systèmes (matériaux polyphasiques) où le nanomètre dispute déjà le micromètre. L'établissement de procédures analytiques capables d'effectuer de façon la plus complète possible (chimique, structurale, texturale, nanotexturale et propriétés) une caractérisation d'un matériau carboné à une échelle très locale est une problématique actuelle, de nécessité croissante, et qui n'a encore reçu que des réponses partielles. Par ailleurs, certaines certitudes manquent encore, en ce qui concerne le devenir de certains hétéroatomes sous contraintes anisotropes (procédés de filage) au cours de la carbonisation primaire, ou de l'identification univoque des caractéristiques (structurales ou nanotexturales) prédominantes pour le contrôle des propriétés physiques macroscopiques.

C'est à ces différents points que le présent travail tente de répondre, à partir de matériaux de référence ou synthétisés spécifiquement, fibreux pour l'essentiel, par une étude visant à établir des corrélations entre les observations microscopiques (MET et EELS) permettant de rendre compte localement de la nanotexture, de la structure, de la chimie du matériau carboné et les propriétés physiques connues par ailleurs. Les données locales sont comparées à des données globales (XPS et RX).

Ce mémoire de thèse se décompose en cinq chapitres. Le premier chapitre présente quelques définitions relatives aux matériaux carbonés polyaromatiques et décrit les structures, les nanotextures et les textures rencontrées au cours de ce mémoire. Une place importante est également faite à la bibliographie pour laquelle nous nous sommes efforcés de faire une synthèse non exhaustive mais critique des principaux travaux consacrés aux deux grandes familles de matériaux carbonés polyaromatiques : les carbonés 'ex-thermoplastiques' et les carbonés 'ex-gaz'.

Le deuxième chapitre présente les principales techniques de caractérisation utilisées : la microscopie électronique en transmission, la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons, la

* voir par exemple les 27 volumes parus dans la série 'Chemistry and Physics of carbon', Marcel Dekker

spectroscopie de photoélectrons ainsi que la diffraction des rayons X à l'aide de deux techniques : diffraction par la méthode des poudres et diffraction par transmission.

Les trois derniers chapitres regroupent l'ensemble des résultats de cette étude. Le troisième chapitre suit tout d'abord, au cours de la carbonisation, l'évolution chimique, structurale et (nano)texturale du polymère PAN soumis à des contraintes d'orientation moléculaire croissantes. La caractérisation comprend une analyse texturale et structurale utilisant la microscopie électronique en transmission liée à une étude approfondie de la composition chimique et de la nature des liaisons par la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons et la spectroscopie de photoélectrons. Cette étude nous a permis de confirmer certains mécanismes et de proposer un modèle de formation des fibres de carbone ex-PAN.

Le quatrième chapitre est consacré à la détermination des paramètres nanotexturaux et structuraux d'une série de carbones 'ex-thermoplastiques' à l'aide de la microscopie électronique en transmission et des deux techniques de diffraction des rayons X. La pertinence relative des différents paramètres ainsi que celle des méthodes utilisées pour les obtenir sont discutées.

Le dernier chapitre a pour but de proposer une méthode simple d'analyse microscopique/spectroscopique (pertes d'énergie) permettant l'obtention de propriétés à la fois mécanique, électrique et thermique des matériaux carbonés. La validité et le domaine d'applications de la méthode sont discutés.

Enfin, une conclusion générale reprend les grandes lignes du travail réalisé et fait le lien entre les objectifs de l'étude et ses résultats.

Chapitre I Matériaux carbonés

Le nom carbone désigne à la fois l'élément du tableau de Mendeleïev et les substances contenant majoritairement du carbone. 6^{ème} élément de la classification périodique, sa structure électronique [$1s^2 2s^2 2p^3$] lui permet de former des liaisons chimiques simples ou multiples (Tableau 1). L'existence de ces différents états d'hybridation engendre un vaste polymorphisme de structure [DEL97a].

Types de liaison	Hybridations	Longueurs de liaisons (Å)	solide
C-C	$sp^3 - sp^3$	1,54	diamant
C-C	$sp^2 - sp^2$ (aromatique)	1,42	graphite
C=C	$sp^2 - sp^2$	1,33	—
C≡C	$sp - sp$	1,21	carbyne

Tableau 1 : caractéristiques des principales liaisons chimiques entre atomes de carbone dans un solide sous pression et température ambiantes [DEL97b].

I. Structure

I-1. Structure cristalline

I-1-1. Graphite

Le graphite est la forme de carbone la plus répandue à l'état naturel. Sa structure est constituée d'un empilement de couches polyaromatiques planes (plans de graphènes), qui selon leur disposition relative et séquentielle donnent deux variétés structurales différentes :

- le graphite hexagonal (empilement ABAB...) est la forme la plus courante : le plan B est translaté par rapport au plan A d'une période D qui correspond à une longueur de liaison C=C égale à 1,42 Å, le déplacement se fait suivant la direction de la liaison. La maille est alors définie par les paramètres $a=b=2,461$ Å et $c=6,708$ Å déterminés par Bacon en 1948, avec 4 atomes par maille (groupe d'espace $P6_3/mmc$)
- le graphite rhomboédrique (empilement ABCA...) est présent sous forme de fautes d'empilements au sein même de la structure hexagonale : le plan B est translaté par rapport au plan A d'une période D, comme dans le cas du graphite, puis le plan C d'une période D dans la même direction par rapport à B. La maille est alors définie par les mêmes paramètres que le graphite pour a et b mais $c=10,1$ Å (trois fois la distance interplans du graphite). Forme largement minoritaire, elle peut cependant constituer jusqu'à 30 % d'échantillons de graphite broyés [BOE55]

Dans le graphite, la cohésion de l'édifice est assurée d'une part par des liaisons interplans qui sont des liaisons faibles de Van der Waals (7 kJ/mol) et d'autre part par des liaisons fortes (524 kJ/mol) covalentes, d'hybridation sp^2 dans le plan des molécules polyaromatiques. Cette anisotropie de structure se retrouve également au niveau macroscopique et se traduit par une anisotropie des propriétés physiques (résistivité électrique, conductivité électrique, module de Young) [DEL85] (Tableau 2).

GRAPHITE		
	selon le plan (ab)	selon le plan c
résistivité électrique ($\Omega.cm$)	40.10^{-6}	0,04
conductivité électrique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	2.10^{-3}	8
module de Young (Gpa)	1000	50

Tableau 2 : anisotropie des propriétés physiques dans le graphite

Le graphite hexagonal, donc parfait, est relativement rare. La majorité des solides polyaromatiques présente plus ou moins de défauts dits turbostratiques ne conduisant pas à une structure cristallographique 3D. Ces structures ont une grande importance et nous y reviendrons en I-2.

I-1-2. Diamant

L'hybridation sp^3 conduit à deux formes métastables aux conditions normales de pression et de température. La première forme est le diamant cubique. Sa maille est de structure cubique face centrée avec la moitié des sites tétraédriques qui sont occupés par des atomes de carbone. Les paramètres de maille sont $a=b=c=3,5597 \text{ \AA}$ (groupe spatial $Fd3m$), avec 8 atomes par maille. Le diamant possède des propriétés physiques souvent extrêmes : extrême dureté qui est la conséquence d'une très forte énergie de cohésion, grande conductivité thermique associée à une résistance électrique hors norme (bande interdite 5 eV). L'autre forme découverte plus récemment par Bundy en 1967 est la lonsdaléite [BUN67]. C'est la forme la plus rare du diamant appelée aussi 'diamant hexagonal' du fait de sa structure hexagonale identique à celle de la wurtzite. Ces deux phases ont des propriétés physiques voisines (masse spécifique, coefficient de compressibilité, distance entre deux atomes consécutifs) qui sont dues à des similitudes de structure cristalline (Tableau 3).

	diamant	lonsdaléite
	cubique	hexagonal
densité théorique (g.cm^{-3}) (à 298K)	3,51525	3,52
distance C-C (nm)	0,1544	0,154
conductivité thermique ($\text{W.cm}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	20	
résistivité électrique ($\Omega.\text{cm}$)	10^{13}	
propriété optique - gap (eV)	5,45	
dureté (Kg.mm^2)	1000	

Tableau 3 : propriétés physiques du diamant cubique et de la lonsdaléite [SPE89]

Comme le graphite, le diamant existe à l'état naturel, mais en de si faibles quantités que son utilisation de plus en plus importante en tant que matériau industriel (surtout pour ses propriétés de dureté et de conductivité thermique) a nécessité sa synthèse. La quantité de diamant synthétisé représente cependant une part minoritaire des échantillons à base de carbone.

I-2. Structure turbostratique

Du point de vue cristallographique, le passage du cristal parfait de graphite (de symétrie hexagonale) au carbone turbostratique s'accompagne de l'introduction d'un désordre. Il consiste à rompre l'ordre cristallin tridimensionnel du réseau graphitique en translatant les feuillets aromatiques successifs d'une distance aléatoire ou/et en effectuant des rotations aléatoires de ces feuillets autour et perpendiculairement à l'axe c. Ce désordre correspond à la structure turbostratique. Dans ce cas, la distance interfeuillets est modifiée et peut atteindre des valeurs supérieures à 4 Å dans le cas des précurseurs provenant de kérogène [OBE80]. Mering et Maire [MER65a] ont montré que cette distance ne pouvait pas être inférieure à 3,44 Å pour les atomes de deux graphènes superposés en désordre

turbostratique en raison du grand nombre d'atomes qui sont plus ou moins en regard d'autres atomes de la couche avoisinante. À l'opposé, dans le graphite, la moitié des atomes de deux graphènes sont en regard les uns des autres, mais l'autre moitié est en regard d'un puits de potentiel (le centre d'un hexagone). Cela abaisse la distance entre les plans moyens des couches à la valeur ultime de 3,354 Å. L'existence de ces deux valeurs extrêmes pour la distance interfeuillet (3,354 Å et 3,44 Å) a permis l'établissement d'un classement dichotomique des matériaux carbonés en deux classes, les carbones graphitables ou dits 'tendres', et les carbones non graphitables ou dits 'durs'. Dans les années 80 [MON80, MON82], cette dichotomie a été démontrée erronée par l'existence de carbones partiellement graphités présentant des caractéristiques structurales intermédiaires.

Les carbones turbostratiques, contrairement au graphite et diamant, sont largement représentés dans la nature.

I-3. Structure amorphe

La forme la plus désorganisée sur le plan cristallographique est le carbone amorphe. Différentes structures sont alors possibles allant de matériaux totalement amorphes à des matériaux présentant des domaines cristallins plus ou moins étendus. Divers modèles ont été proposés pour définir la structure amorphe.

Tout d'abord, Kakinoki [KAK60] définit un modèle dans lequel le carbone contient un mélange aléatoire de liaisons sp^2 et sp^3 (Figure 1) dont la proportion dépend des conditions expérimentales ; néanmoins le caractère sp^2 est fortement marqué [SER92]. Les films de carbone amorphe à l'origine de ce modèle sont obtenus par évaporation, sous vide poussé, de barreaux de graphite. Seuls les films d'épaisseur inférieure à 100 nm ne présentent pas de domaines décelables en microscopie électronique en transmission (MET). Au-delà de cette épaisseur, les films s'aromatisent et présentent des entités aromatiques ou USB (voir paragraphe II).

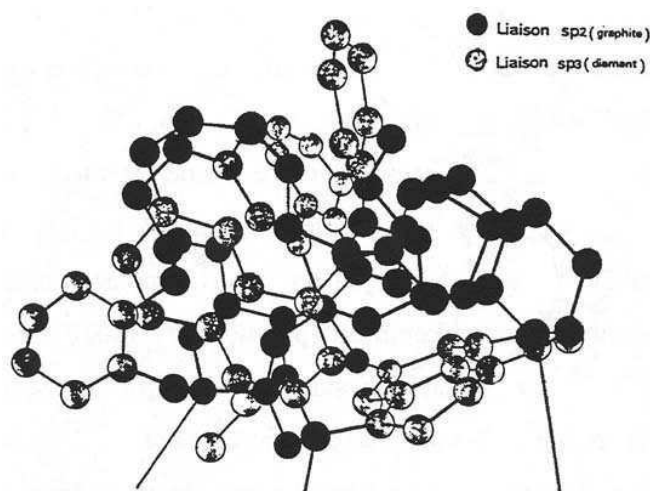


Figure 1 : modèle du carbone amorphe selon Kakinoki (1960)

Ensuite, Polk définit un autre modèle (Figure 2) basé sur le fait qu' 'amorphe' signifie 'perte de périodicité' [POL71]. La perte de l'ordre à longue distance provient de simples déformations de l'édifice cristallin par la modification des longueurs de liaison ou des angles. Ces modifications rappellent la définition du verre.

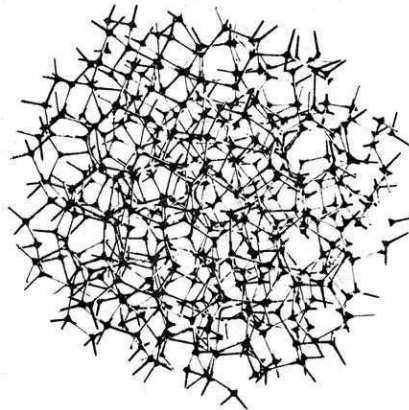


Figure 2 : modèle du carbone amorphe selon Polk (1971)

L'appellation de carbone amorphe est réservée au carbone ne possédant pas d'ordre cristallographique à courte et longue distance. Les carbones amorphes peuvent être élaborés par pulvérisation cathodique, par dépôt plasma et par d'autres méthodes de dépôt chimique en phase vapeur. Ils peuvent présenter pour les *Diamond Like Carbon* (DLC) des quantités d'hydrogène allant de 0 à 50 % et une plus grande diversité dans les états d'hybridation : sp^2 , sp^3 et mélange sp^2/sp^3 selon le procédé et les conditions d'élaboration [FAL95, SER97].

II. Nanotexture : origine, évolution

Le comportement thermique des précurseurs carbonés s'accompagne de transformations physico-chimiques qui peuvent se regrouper en deux grandes étapes que sont la carbonisation et la graphitisation. Deux classes de carbones sont étudiées : les carbones 'ex-thermoplastiques' et les carbones 'ex-gaz'. Les premiers sont obtenus à partir de précurseurs susceptibles d'adopter plus ou moins, à un moment du traitement thermique, l'état biphasique 'micelles plus milieu suspensif' et donc de se comporter comme des colloïdes. Ceci concerne la grande majorité des précurseurs organiques sitôt qu'ils sont liquides à température ambiante ou sont capables d'atteindre un état de viscosité minimale sous l'effet de la température, état qui ne peut être perceptible qu'à des méthodes de mesure particulières (microdurométrie) [BON99]. Par opposition, les derniers correspondent à des précurseurs gazeux ou liquides légers (hydrocarbures) qui ne suivent que partiellement le comportement thermique défini précédemment. Quelles que soient son origine et les conditions de traitement thermique qu'il subit, le solide carboné développe des ensembles de couches polyaromatiques localement en relation

d'orientation. La qualité de l'agencement de ces ensembles au sein des domaines de même orientation définit la nanotexture (voir paragraphe II-1-1).

II-1. Les carbones 'ex-thermoplastiques'

II-1-1. Comportement thermique général

L'évolution structurale des précurseurs carbonés est schématisée sur la Figure 3.

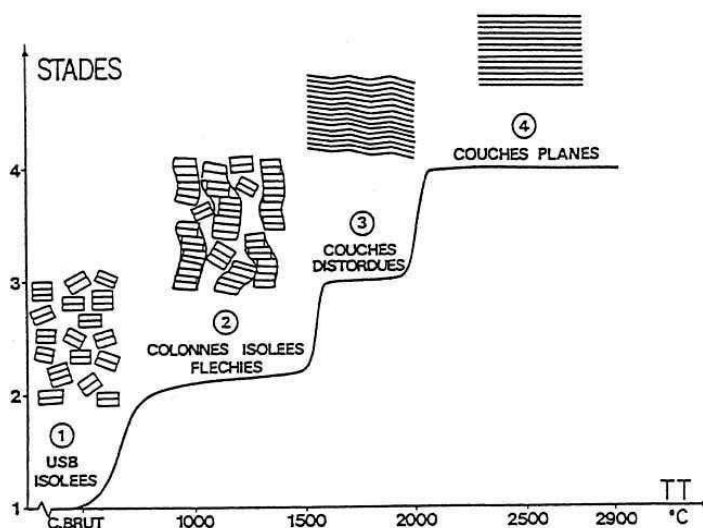
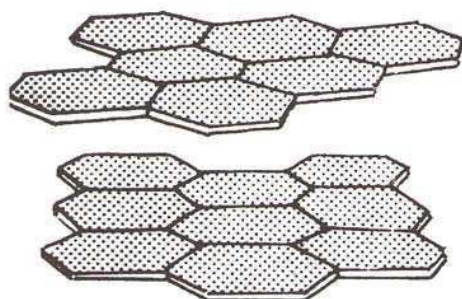


Figure 3 : évolution structurale progressive des carbones graphitables en fonction de la température de traitement thermique [ROU89]

La première étape correspond à la carbonisation primaire. Elle se termine à des températures relativement basses $\sim 400-500^{\circ}\text{C}$ et se caractérise par une forte défonctionnalisation du précurseur c'est-à-dire qu'il tend à perdre l'essentiel de ses hétéroatomes sous forme de gaz (CO_2 , H_2O , H_2S , CH_4 , $\text{N}_2\dots$) et d'hydrocarbures. Il apparaît donc des empilements primitifs, appelés Unités Structurales de Base (USB), identifiés premièrement par Oberlin sur des carbonisats expérimentaux [OBE73a] et surtout des kérogènes [OBE73b] comme étant constitués de couches polyaromatiques d'environ une dizaine de cycles aromatiques empilés par 2 ou 3 (Figure 4).



Ces USB sont proches et plus ou moins parallèles mais néanmoins isolées les unes des autres par un milieu suspensif de poids moléculaire moyen plus faible, puis par des défauts assemblés à leurs frontières. C'est à partir de ces USB que sera construit le solide polyaromatique final (étape 1-Figure 3)

Figure 4 : schéma d'un exemple d'USB, brique élémentaire de l'édification de la plupart des solides polyaromatiques

Avec la température croissante, le milieu suspensif se concentre de plus en plus permettant les interactions entre USB voisines. Ceci se traduit par le départ de matières volatiles qui induisent des

contraintes d'écoulement dans le milieu et orientent les entités aromatiques entre elles en même temps qu'elles se rapprochent du fait de l'appauvrissement du milieu suspensif. A ce stade, défini par la température T_{OML} , les USB du matériau sont isolées mais orientées plus ou moins entre elles sur des domaines plus ou moins grands qui définissent les zones d'Orientation Moléculaire Localisée (OML) [VIL79]. La taille de ces domaines anisotropes est significative de la graphitabilité ultérieure du matériau. A la fin de cette étape (carbonisation primaire), à la température T_R ($T_R > T_{OML}$), le matériau est devenu un solide cassant, appelé semi-coke selon Brooks et Taylor (1968) [BRO68], qui contient encore une quantité non négligeable d'hétéroatomes.

La carbonisation secondaire a pour but d'éliminer les derniers hétéroatomes facilitant ainsi la coalescence latérale des USB. Elle se termine, pour l'ensemble des matériaux carbonés, non pas à une température unique mais dans une plage de température inférieure à 2000°C . En revanche, pour un précurseur donné, cette température est précise, elle dépend notamment de la nature des liaisons chimiques dans lesquelles les hétéroatomes sont impliqués. L'évolution nanotexturale de la carbonisation secondaire est la suivante : les USB vont d'abord s'associer face-à-face puis bord-à-bord en paquets de couches distordues caractérisées par plusieurs paramètres : N (nombre de feuillets aromatiques), L_1 (diamètre des couches parfaites), L_2 (diamètre des couches distordues continues) et β (angle de distorsion). Certains paramètres (L_1 et N respectivement) s'apparentent (sans être strictement égaux) aux paramètres L_a et L_c déduits des mesures en diffraction X. Les paramètres nanotexturaux (N , L_1 , L_2 , L_c , L_a) sont schématisés sur la Figure 5.

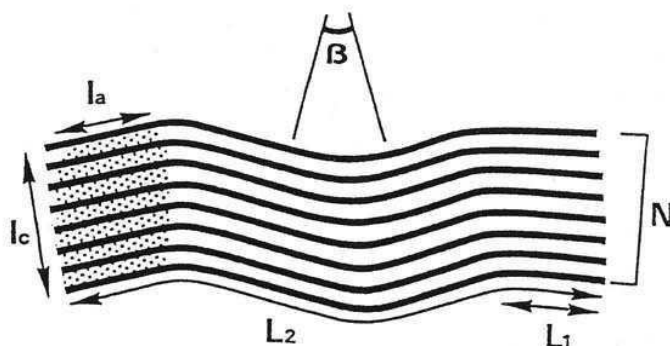


Figure 5 : empilement de feuillets aromatiques et paramètres accessibles en microscopie électronique en transmission (MET) ou par RX

Avec la carbonisation croissante, les liaisons latérales non aromatiques sont éliminées et remplacées par des défauts dans le plan. A la fin de la carbonisation secondaire, chaque domaine anisotrope du matériau est donc constitué de couches distordues (de longueur L_2) dont chaque partie plane (de longueur L_1 qui représente aussi la période de distorsions) est séparée de la partie plane adjacente par des défauts structuraux (étape 3-Figure 3). La carbonisation secondaire est achevée lorsque le matériau est constitué de carbone pur. La structure du carbonisat est encore turbostratique.

L'étape suivante consiste à tenter de faire acquérir au carbone turbostratique la structure parfaite graphitique. Les distorsions faibles au sein des domaines anisotropes sont d'abord éliminées et repoussées

aux joints de grains, c'est-à-dire aux frontières de deux domaines anisotropes. C'est à partir de ce stade, au-delà de 2000°C, que commence l'étape de graphitisation. La graphitisation permet un réarrangement des atomes de carbone au sein des graphènes pour tenter de leur faire acquérir localement l'ordre tridimensionnel du graphite, et d'autre part de faire migrer les défauts structuraux vers les bords, en particulier les atomes interstitiels [MER65a, MAI70], pour obtenir un diamètre des couches parfaites le plus grand possible, L_1 et L_2 tendant à se confondre. A la fin du traitement thermique de graphitisation vers 3000°C, les graphènes de tous les solides polyaromatiques sont dans le même état final (étape 4-Figure 3), c'est-à-dire des plans parfaits limités par des joints de grains, souvenirs des frontières du domaine anisotrope initial. Néanmoins, tous les carbones ne peuvent acquérir l'ordre du graphite. Ceci est à relier au rôle de la composition chimique du précurseur utilisé au cours des étapes de transformation physico-chimique.

II-1-2. Rôle des hétéroatomes

Un des moyens de connaître l'aptitude des matériaux carbonés à graphiter est de s'intéresser en premier lieu à la composition chimique et plus précisément aux concentrations respectives en atomes réticulants (oxygène et soufre) et solvolysants (hydrogène) du précurseur. Suivant l'origine biologique ou le processus de synthèse, le précurseur contient en effet plus ou moins d'hétéroatomes (O, H, N, S...). Une grande concentration en hydrogène témoigne d'un fort potentiel en hydrocarbures, molécules constitutives du milieu suspensif. Les autres hétéroatomes, au contraire, sont engagés dans des groupements chimiques plus ou moins thermostables et plus ou moins pontants. Ces fonctions réticulantes ne concernent qu'une partie des hétéroatomes, les autres peuvent être éliminés au cours de la carbonisation primaire ou secondaire. Seuls sont importants, dans l'établissement définitif de la texture et de la structure du carbonisat, les hétéroatomes présents lorsque le matériau est sur le point d'acquérir le caractère de solide cassant à la fin de la carbonisation primaire. Une simple analyse chimique du précurseur à l'origine n'est pas suffisante pour prédire son aptitude à la graphitisation, en revanche une analyse effectuée juste au moment de l'apparition de l'OML est adéquate. En effet, plus le matériau aura été réticulé (c'est-à-dire contient des atomes réticulants qui ont pour effet de figer l'édifice moléculaire), plus il aura connu une plastification limitée et moins les USB auront eu la possibilité de s'orienter à longue distance. Ces carbones durs, issus de précurseurs riches en oxygène et/ou pauvres en hydrogène (rapport [O]/[H] élevé), présentent de petits domaines de même OML due à la présence d'hétéroatomes réticulants (Figure 6).

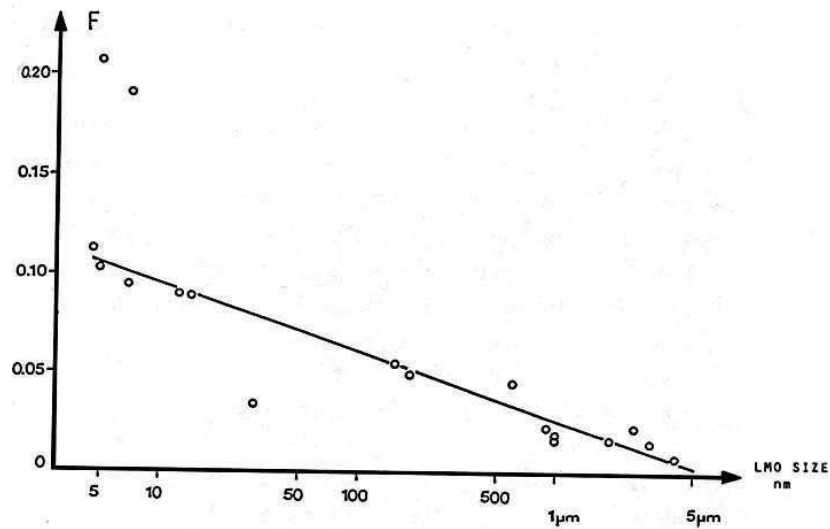


Figure 6 : évolution de $F=[O]/[H]$ avec la dimension moyenne de l'OML [OBE84]

L'extension des couches obtenue à la fin de la carbonisation secondaire est limitée, et malgré le traitement de graphitisation, l'ordre périodique ne peut s'établir et la structure reste turbostratique. En revanche, plus les possibilités de réticulation sont faibles ($[O]/[H]$ faible, présence d'hydrogènes engagés dans des hydrocarbures favorisant les faibles densités), plus le précurseur aura connu un minimum de viscosité, plus les domaines seront étendus. Au sein de ces grands domaines de même orientation, la structure turbostratique disparaît au profit de l'ordre tripériodique. Il y a en définitive une relation directe entre le rapport $[O+S]/[H]$ via la taille des domaines de même orientation moléculaire (OML) et le degré de graphitabilité pour les matériaux carbonés [BOU82, LAF92, MON80, OBE84] (Figure 7).

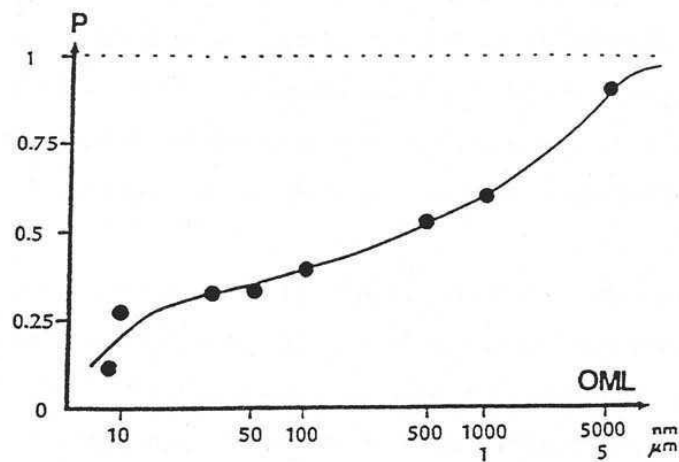


Figure 7 : évolution de la taille moyenne des domaines de même orientation moléculaire (OML) en fonction du degré de graphitabilité P . Celle-ci est contrôlée par le rapport F

Les règles précédentes, qui lient la nature du précurseur (composition chimique), son comportement à la carbonisation (développement de l'anisotropie locale) et son aptitude à graphiter, ne sont valides que pour des conditions de carbonisation 'standards'. Ainsi, une pression de gaz inerte ou un confinement empêchera la diffusion rapide des effluents et provoquera un enrichissement en espèces hydrogénées augmentant ainsi la plasticité et ultérieurement la taille des domaines anisotropes attendue

[VIL79]. D'autre part, des résines polymériques de type kapton qui sont des matériaux non graphitables en masse, peuvent devenir graphitables lorsque le précurseur disposé en couche mince (à l'échelle micrométrique) subit le traitement carbonisation/graphitisation. Le précurseur développe donc des contraintes internes capables d'imposer l'acquisition de grands domaines anisotropes, donc de rendre le matériau graphitable [BOU92]. Que la carbonisation se déroule sous conditions de contrainte (pression uniaxiale, précurseurs en films minces), en présence de catalyseurs (métaux de transition), en milieu confiné (autoclave), et les règles ne s'appliquent plus directement et simplement. Les conséquences de ces écarts aux conditions 'standards' de carbonisation peuvent être prédites dans une certaine mesure, mais la texture, la nanotexture et la graphitabilité résultantes ne peuvent être connues que par le suivi des matériaux carbonés au cours du traitement thermique par des études de diffraction des RX et de microscopie électronique à transmission.

II-2. Les carbones 'ex-gaz'

II-2-1. Comportement thermique

Les carbones 'ex-gaz' (que nous aborderons au chapitre V) correspondent à des précurseurs et généralement à des conditions de traitements thermiques différents du cas des carbones 'ex-thermoplastiques'.

Ainsi, les précurseurs gazeux ou liquides légers (hydrocarbures) ne suivent que partiellement le comportement thermique précédent. La séparation de l'étape de carbonisation en deux phases (primaire et secondaire) n'a pas lieu d'être car il est généralement considéré que le solide carboné provient directement du craquage thermique initial du précurseur selon diverses méthodes (plasma, température, radiofréquence, fréquence joule...). Le craquage s'effectue à priori sans passer par une phase plastique. Si le précurseur ne contient pas d'atomes réticulants, le solide carboné obtenu est un pyrocarbone (voir paragraphe III). L'étape de carbonisation peut donc être très succincte. Néanmoins, plusieurs résultats expérimentaux montrent que certaines conditions de craquage des précurseurs peuvent conduire à une phase transitoire plastique [ALL00, SOU98a]. Ceci supporte un modèle de mécanisme de croissance, dit de la goutte, suggéré en 1953 par Grisdale [GRI53]. Mais même dans ce cas, le parallèle avec le comportement des précurseurs thermoplastiques est difficile en raison de grandes différences entre les conditions de carbonisation (flux, température, vitesses de transfert, hétérogénéité du milieu).

De plus, contrairement aux carbones 'ex-thermoplastiques', il n'y a pas de relation univoque entre la taille des domaines de même orientation et la graphitabilité. Pour tous ces aspects, les conditions de formation sont déterminantes, en particulier la température [GOM83].

Dans les carbones 'ex-thermoplastiques', le rôle des atomes réticulants (c'est-à-dire la valeur du rapport [réticulants]/[H]) joue un rôle primordial sur la graphitisation ultérieure du matériau. Qu'en est-il pour les carbones 'ex-gaz' ?

II-2-2. Rôle des hétéroatomes

Les hétéroatomes induisent des phénomènes étroitement dépendants des conditions locales. Si l'hétéroatome est l'oxygène, des phénomènes d'oxydation ont lieu et l'équilibre de Boudouard ($C+CO_2 \rightleftharpoons CO$) joue un rôle primordial sur la graphitisation ultérieure du matériau. Pour le soufre (lorsque les précurseurs en contiennent), il semblerait qu'il puisse jouer le rôle de promoteur d'un bon ordre nanotextural. De plus, dans le cas des noirs de carbone (voir paragraphe III), le contrôle du rapport air/hydrocarbure lors de la combustion incomplète de l'hydrocarbure (précurseur) permet de modifier les caractéristiques et la graphitabilité des noirs obtenus [MIL65, DON65].

Ces écarts aux conditions standards pour les mécanismes régissant la carbonisation entraînent des modifications au niveau de la structure du matériau carboné final, donc au niveau de la texture.

III. Texture

Dans les conditions standards (pour des carbones 'ex-thermoplastiques'), la texture obtenue est plus ou moins poreuse, macroscopiquement isotrope, bien que localement anisotrope au niveau des parois des pores (Figure 8).

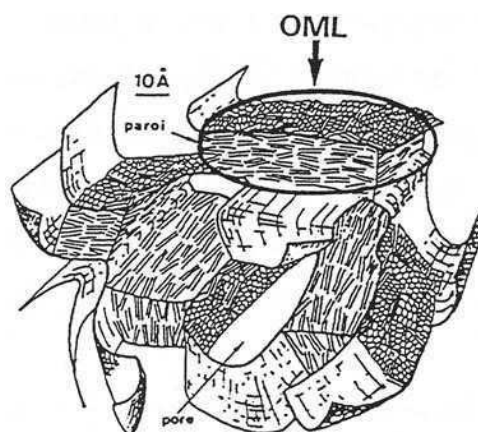


Figure 8 : modèle de la microtexture d'un pore

La taille des pores et des parois augmente non linéairement lors du traitement thermique jusqu'à la température de graphitisation du matériau. En revanche, dans le cas de conditions non-standard (carbones 'ex-gaz') ou si le milieu est en présence de catalyseur ou soumis à des contraintes lors de l'étape de plastification (cas des contraintes de filage imposées à un précurseur de type polymérique, brai...), des modifications de texture ont lieu et des textures particulières sont obtenues. La texture pour les matériaux carbonés se définit donc comme l'arrangement des ensembles de couches aromatiques et des pores au sein du solide. Je décrirai des exemples de textures par ordre croissant d'anisotropie.

III-1. Texture isotrope aléatoire

III-1-1. Carbone vitreux

Par carbonisation de polymères oxygénés, tels que la cellulose ou des résines thermodurcissables, notamment phénoliques ou furfurilyques, on obtient un matériau carboné dur, fortement microporeux (pores < 2 nm) mais à la microporosité fermée, donc imperméable aux gaz et aux liquides. Il est appelé carbone vitreux bien que la structure ne soit pas celle d'un verre mais celle d'un carbone polyaromatique non graphitable, donc turbostratique [ROU77]. La texture est en fait isotrope, et peut être schématisée par celle d'une éponge. La carbonisation primaire conduit à des domaines d'OML très faiblement étendus du fait du rapport [O]/[H] élevé du précurseur (voir paragraphe II.1), qui donnent un carbone non graphitable [OBE83, OBE84]. Le carbone vitreux représente un exemple type de carbones ex-thermoplastiques non graphitable dont la structure reste turbostratique quelle que soit la température de traitement [LAM91].

En raison de sa résistance à la corrosion et de son imperméabilité, le carbone vitreux est utilisé comme constituants de creusets dans les laboratoires d'analyse, ainsi que comme électrodes pour potentiomètre, coulomètre et polarographe.

III-1-2. Cokes d'anthracène

Les premiers cokes étaient les résidus solides de fabrication du gaz d'éclairage (éclairage public à Londres en 1808 et à Paris en 1815) [PAR49] obtenus par chauffage à 700-1000°C de charbon bitumeux en absence d'air. Par la suite, la dénomination fut étendue à tout résidu de pyrogénéation d'un produit carboné, et on en vint ainsi à parler de cokes de pétroles, cokes de brai... et en particulier de coke d'anthracène. Ce dernier résulte de la pyrolyse d'anthracène ($C_{14}H_{10}$). Après traitement thermique, souvent réalisé en autoclave, pour augmenter le rendement en résidu solide, le coke est débarrassé progressivement de ses matières volatiles en suivant les règles de la carbonisation des précurseurs thermoplastiques. La texture poreuse résultante est isotrope. La taille des domaines d'OML est relativement importante et caractéristique d'un carbone graphitable [FLA97], conséquence de l'absence d'hétéroatomes réticulants dans le précurseur. Les cokes d'anthracène sont un exemple type de solide carboné naturellement graphitable.

III-2. Texture isotrope concentrique

III-2-1. Noirs de carbone

Souvent associés aux suies, les noirs de carbone résultent de la combustion incomplète ou de la décomposition thermique des hydrocarbures sous atmosphère majoritairement inerte en présence d'une pression partielle d'oxygène variable. Les carbones obtenus sont pratiquement purs (98% en poids) avec quelques hétéroatomes (hydrogène, azote, soufre et oxygène) révélateurs de la chimie du précurseur et des conditions de carbonisation. Les particules de noirs de carbone sont généralement associées en

agrégats ou chaînes par mise en commun de certains de leurs feuillets aromatiques [DON64]. Ils sont le résultat de réactions de polymérisation et/ou de condensation en phase gazeuse (nucléation en phase homogène). Leur texture est concentrique. Ils ont souvent été comparés à la texture d'un oignon. Les premiers modèles de texture ont été donnés par Donnet et al [DON68] à partir de travaux sur l'oxydation des noirs de carbone et Heidenreich et al [HEI68] (Figure 9).

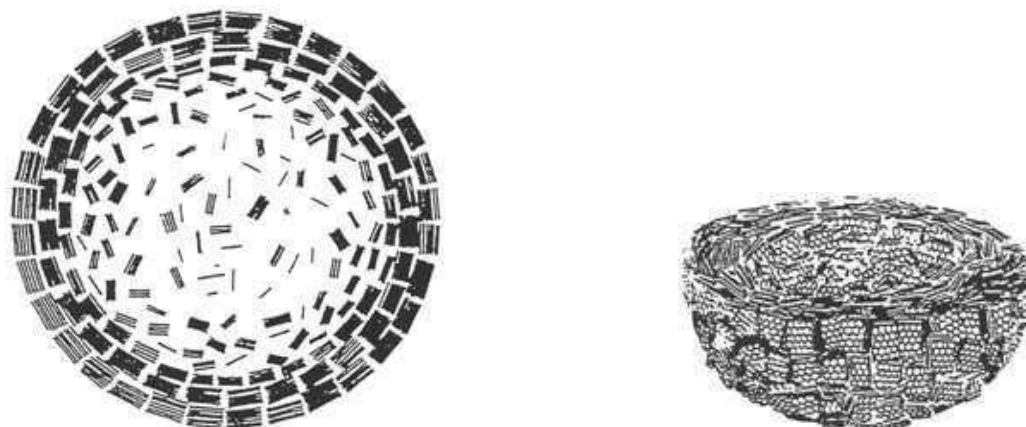


Figure 9 : modèles des noirs de carbone : à gauche, Donnet et al (1968), à droite, Heidenreich et al (1968)

C'est surtout le travail de Heidenreich [HEI68] qui a permis, par la microscopie électronique en transmission et l'imagerie haute-résolution (franges de réseau 002), d'établir le modèle des noirs de carbone (Figure 9), qui est encore utilisé aujourd'hui. Il fut notamment confirmé par Bourrat en 1987 [BOU87], qui corréla la texture des noirs de carbone d'acétylène aux propriétés électriques.

On distingue essentiellement 4 types de noirs qui, selon le procédé d'élaboration, présentent des propriétés physiques et des applications différentes. Ces noirs peuvent se décomposer en deux catégories. L'une correspond aux noirs issus de combustion incomplète, que sont les noirs tunnels 'channel black' et les noirs de four 'furnace black'. L'autre correspond aux noirs d'origine purement pyrolytique que sont les noirs d'acétylène et les noirs thermiques (Tableau 4).

Type de noir	Elaboration	Diamètre moyen des agrégats Å	Utilisation
Noir de four	Combustion incomplète d'hydrocarbures gazeux	150-700	Caoutchouc, joint, encre
Noir tunnel	Combustion incomplète du gaz naturel	50-1000	Caoutchouc, encre, plastiques
Noir thermique	Décomposition thermique d'hydrocarbures gazeux	1000-5000	Charge de remplissage, caoutchouc
Noir d'acétylène	Décomposition thermique d'acétylène	300-450	Articles conducteurs

Tableau 4 : divers types de noirs de carbone

III-3. Texture anisotrope planaire

III-3-1. Carbones pyrolytiques

Les carbones pyrolytiques ou ‘pyrocarbones’ sont des dépôts de carbone obtenus par décomposition thermique d’hydrocarbures au contact d’un support porté à haute température (800 à 2000°C). Pour éviter la production de noirs de carbone, la réaction de dépôt chimique en phase vapeur (DCPV) doit être conduite en maintenant une concentration faible en composé actif : l’hydrocarbure est utilisé sous pression réduite ou dilué dans un gaz porteur (hydrogène, azote, argon ou hélium). La nucléation s’effectue en phase hétérogène.

La croissance des pyrocarbones n’est pas épitaxiale. Une texture en cône ou ‘chou-fleur’ est généralement observée, elle donne à la surface du pyrocarbone un aspect plus ou moins granuleux. Néanmoins, il existe une orientation préférentielle des paquets de couches aromatiques parallèlement aux plans de dépôt. Il en résulte une forte anisotropie des propriétés physiques (par exemple les conductivités électrique et thermique sont élevées parallèlement au plan de dépôt et faibles dans la direction perpendiculaire).

Un large éventail de textures est possible toutes néanmoins plus ou moins anisotropes [SOU98a]. Une distinction a été faite en fonction de la température d’élaboration. Pour les carbones élaborés à des températures supérieures à 1600°C, on utilise l’appellation ‘haute température’ [OBE89] parfois désignés sous l’appellation commerciale de ‘pyrographite’ de structure turbostratique. Les carbones élaborés à des températures inférieures sont qualifiés de pyrocarbone ‘basse température’. Cette distinction n’est pas seulement d’ordre thermique, mais traduit des comportements propres vis-à-vis de la graphitisation [FIS71,GOM83,DES96].

III-4. Texture anisotrope fibreuse

III-4-1. Fibres de carbone

Elles sont connues depuis plus d’un siècle, car Edison (1879) les utilisa pour ses lampes à incandescence comme filament issu de la carbonisation de cellulose de bambou et de rayonne. Les fibres de carbone n’ont été commercialisées qu’au début des années 60 à partir d’un nouveau précurseur, un polymère d’acrylonitrile (PAN). Elles n’ont vu leur véritable développement qu’au milieu des années 70 par la synthèse de fibres à haute résistance à la traction issues du PAN et de fibres provenant de fractions lourdes résiduelles de la distillation de produits pétroliers (brai). Une nomenclature a été adoptée pour ces fibres : fibres ex-PAN, ex-brai etc.

A l’heure actuelle, d’autres fibres ont été synthétisées à partir de précurseurs gazeux (benzène, méthane...) en présence ou non de catalyseurs. Néanmoins, les fibres ex-PAN ou ex-brai représentent 80% du marché du fait de leur utilisation en tant que renfort pour composites. Notre étude concernera ces deux types de fibres.

Par conséquent, le PAN suit le comportement classique d'un carbone issu de précurseur thermoplastique. Néanmoins, la contrainte orientée qui est constamment appliquée au précurseur au cours de sa transformation impose une extrême anisotropie dans le sens longitudinal. La texture fibreuse est ainsi caractérisée par le fait que tous les feuillets aromatiques sont plus ou moins orientés parallèlement à l'axe de la fibre, la perfection d'orientation pour un même précurseur, dépendant du degré de carbonisation. En revanche, dans le sens transversal, différentes textures sont possibles dont la plus courante est une texture isotrope aléatoire (Figure 12) [GUI85].

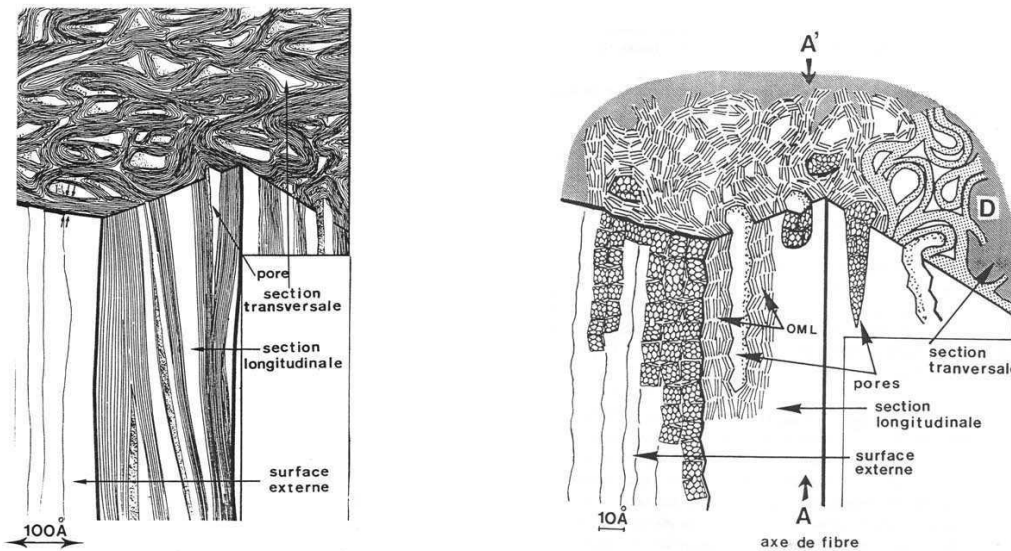


Figure 12 : modèles pour des fibres ex-PAN, haut module, à gauche et haute résistance à droite

Les fibres PAN haut module (HM) dérivent généralement des fibres haute résistance (HR) par traitement thermique à température élevée. Le matériau n'étant plus constitué que de carbone pur, les seules modifications sont structurales. Elles consistent en particulier à diminuer les distorsions des couches et à concentrer les défauts aux jonctions entre nappes. Ceci se traduit par une augmentation progressive des rayons de courbure ainsi que du diamètre des couches aromatiques. Puisque la perfection (raideur, ordre d'empilement) des couches et leur diamètre croissent, le module de raideur (module de Young) et la conductivité des fibres augmentent. Parallèlement, la résistance à rupture diminue, ce qui est une conséquence de la diminution, due au recuit, de la quantité de frontières 'à défauts', auparavant lieux des liaisons latérales entre nappes favorisées par la présence d'azote [GUI86].

Une autre propriété physique qui évolue en même temps que la perfection des couches avec la température croissante est la résistivité électrique. Une relation directe a été mise en évidence entre ce paramètre et le diamètre des couches aromatiques cohérent mesuré par diffraction des rayons X ou des électrons [GUI84] (Figure 13).

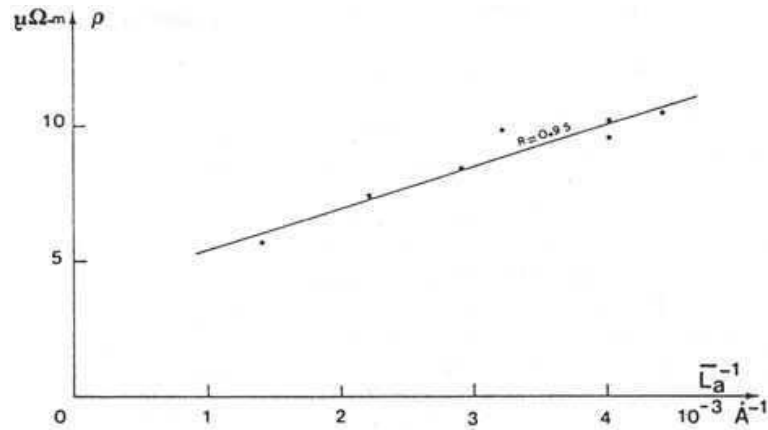


Figure 13 : évolution de la résistivité électrique en fonction de 'La' pour les fibres ex-PAN

Cette relation traduit notamment le fait que la mobilité des porteurs de charge est d'autant plus grande que les défauts structuraux sont moindres. Il est donc logique de trouver également une relation entre la résistivité et le module de Young [EZE70, MON97a].

III-4-1-2 Fibres ex-Brai

Une première différence entre un brai (issu de pétrole ou de goudron de houille) et un polymère tel que le PAN est son extrême complexité de composition chimique. Une autre différence importante est que les USB sont déjà formées, et se trouvent en suspension dans un milieu de poids moléculaire moyen plus léger. Le précurseur brai peut donc être considéré comme un milieu colloïdal, c'est-à-dire un milieu diphasé constitué de fines particules en suspension (ou micelles), les USB, dans un liquide [LAF92]. Les brais sont solides à température ambiante, mais fusibles pour une gamme de température ~ 100-250°C.

Le processus de transformation et de mise en forme du précurseur brai est semblable à celui du PAN et est schématisé sur la Figure 14.

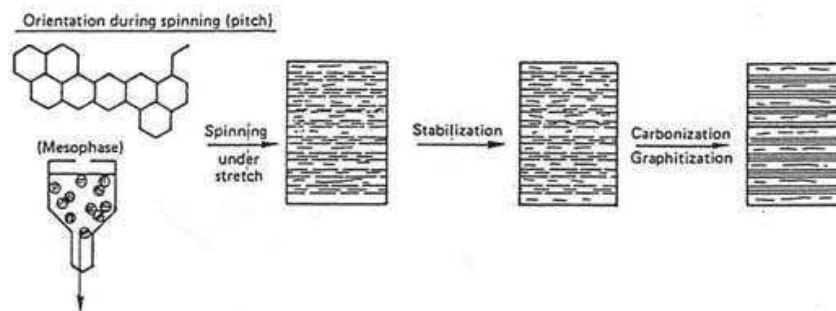


Figure 14 : étapes de la transformation d'un précurseur brai

La première étape de filage à l'aide du procédé 'melt spinning' permet l'orientation préférentielle des éléments moléculaires du précurseur suivant l'axe de la fibre. Cette orientation préférentielle concerne des molécules polyaromatiques planaires, les USB, qu'une bonne maîtrise des lois de l'hydrodynamique permet d'agencer, dans le sens transversal, selon des textures variables : concentriques, radiale, Pan am, ... (Figure 15) essentiellement par un choix approprié de la géométrie de la filière.

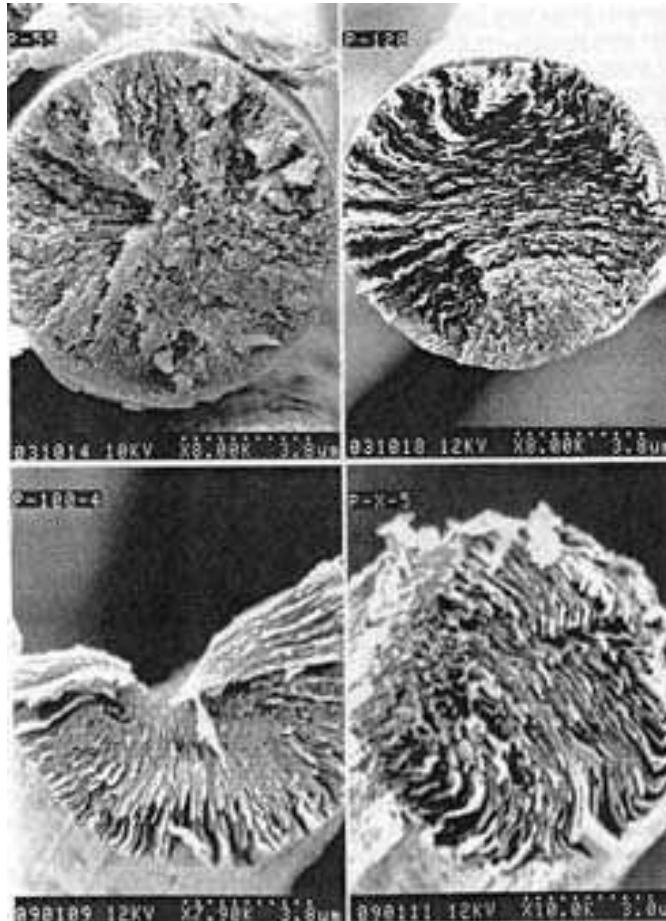


Figure 15 : exemples de textures transversales pour les fibres ex-brai [NYS91]

Sitôt après l'étape de filage, la carbonisation de la fibre brai est impossible. Une oxydation à l'air chaud est réalisée en sortie de filière pour faire perdre aux fibres leur caractère viscoélastique (étape 2). Puis, au cours de la carbonisation (étape 3), les USB s'associent en OML et forment des nappes. Les rayons de courbure des nappes augmentent de façon concomitante avec l'élimination des distorsions faibles, les défauts structuraux peuvent s'éliminer autorisant une meilleure orientation des feuillets le long de l'axe de la fibre. Ce parallélisme croissant des feuillets aromatiques induit, d'une part, une résistance à la rupture décroissante, du fait des glissements rendus de plus en plus faciles entre feuillets et, d'autre part, une augmentation du module de raideur (module de Young), ce comportement traduisant simplement le fait que l'agencement des feuillets tend naturellement dans la mesure du possible, à se rapprocher de la perfection du graphite [GUI86]. Globalement, ce sont les fibres ex-PAN qui conduisent aux meilleures résistances à rupture, et les fibres ex-brai qui conduisent aux meilleures rigidités (module d'Young), avec pour limite théorique, les valeurs intrinsèques du feuillet unique ($\sigma = 100\text{Gpa}$, $E = 1000\text{Gpa}$) [HUG92].

Une autre propriété qui évolue de façon croissante avec la perfection des couches avec la température croissante est la conductivité électrique. De façon identique au PAN, une relation a été trouvée entre le paramètre nanotextural L_a et la résistivité (Figure 16) [ISS96].

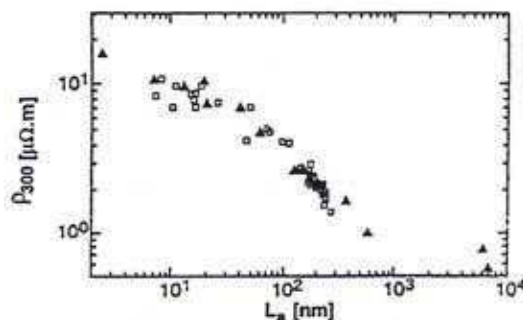


Figure 16 : évolution de la résistivité électrique en fonction de L_a pour les fibres ex-brai

III-4-2. Nanotubes

Les nanotubes multicouches ont été découverts par Iijima [IIJ91] dans les dépôts se formant sur la surface de la cathode de graphite lors de la préparation par décharge électrique de fullerènes. Quelques temps après cette découverte, une méthode à arc électrique a été mise au point pour fabriquer les nanotubes en grande quantité [EBB92, EBB93]. Longs de un à plusieurs microns et de diamètre variant entre quelques nm et quelques dizaines de nanomètres, ces nanotubes se présentent comme des monocouches de graphite enroulées en cylindres coaxiaux idéalement fermés aux extrémités par des hémisphères (Figure 17) mettant en jeu le remplacement de 6 cycles aromatiques (hexagonaux) par 6 cycles pentagonaux en raison des règles d'Euler. Le schéma de la figure 17 n'est vrai que pour une autre catégorie de nanotubes, les nanotubes monocouches, découverts en 1993 [IIJ93, BET93] et préparés en présence de catalyseurs par diverses méthodes dont l'arc électrique. Les petits diamètres de ces derniers (1-2 nm) n'autorisent pas la polygonisation qui est systématiquement observée pour les extrémités de nanotubes multicouches d'arc électrique.

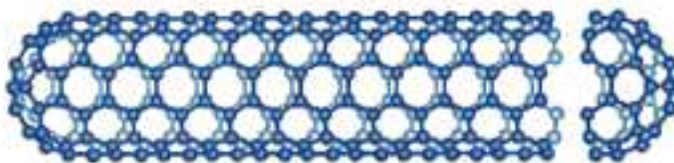


Figure 17 : représentation d'un nanotube monocouche de carbone

Divers types de nanotubes existent donc : monofeuillets avec des chiralités variables ou multifeuillets (emboîtement concentrique de 2 à une trentaine de tubes ou plus). Contrairement aux nanotubes multicouches pour lesquels les électrons π de chaque couche participent à la création d'une liaison de Van der Waals avec la couche voisine, les nanotubes monocouches se regroupent spontanément en faisceaux (de 2 à ~ 1000 nanotubes) afin de créer les liaisons de Van der Waals avec les nanotubes adjacents.

Ce chapitre essentiellement bibliographique permet de faire un constat des connaissances au niveau des matériaux carbonés, mais aussi de définir avec précision les termes de structure, nanotexture et texture qui joueront un rôle essentiel dans la suite de ce mémoire :

- La structure (turbostratique, partiellement graphitée, graphitée) définit l'aptitude de chaque couche de graphène à être en regard de la couche voisine en adoptant l'ordre graphitique. Elle se caractérise en première approximation par le paramètre d_{002} , accessible par les RX, et avec une précision moindre pour la diffraction électronique.
- La nanotexture définit la qualité de l'agencement des paquets de couches de graphènes entre eux, au sein des domaines de même orientation moléculaire. Elle se caractérise par plusieurs paramètres (L_1 , L_2 , N et β) accessibles par la MET (diffraction et franges de réseau-voir chapitre II), et dans une certaine mesure par les RX
- La texture (isotrope, anisotrope, concentrique, radiale, etc...) définit la nature de l'agencement mutuel des domaines de même orientation générale au sein du solide.

Un intérêt particulier sera porté aux fibres de carbone ex-PAN et ex-brai, d'une part parce que la connaissance spectroscopique de ces fibres (signature EELS) n'a jamais été étudiée et d'autre part, parce qu'aucune relation n'a été effectuée entre les mesures spectroscopiques et les propriétés physiques de ces fibres. Des études préalables ont été faites par Oberlin [OBE89] entre les caractéristiques nanotexturales (L_a) de certaines fibres ex-PAN et les propriétés physiques comme le module de Young et la résistivité électrique. Mais une étude à la fois texturale, nanotexturale et spectroscopique de ces fibres n'a jamais été effectuée. Cette connaissance est cependant essentielle pour faire le lien avec les propriétés physiques, que la géométrie filamentaire permet de mesurer plus aisément que pour les matériaux isotropes et massifs.

Chapitre II Techniques expérimentales

Les matériaux étudiés sont principalement des solides polyaromatiques. La mise en relation de la structure, de la (nano)texture, de la composition chimique et des propriétés physiques des matériaux carbonés n'est possible que si les matériaux sont parfaitement caractérisés. Plusieurs techniques sont utilisées pour connaître les caractéristiques structurales et nanotexturales des échantillons. La diffraction des RX et des électrons est parfaitement adaptée à la détermination des paramètres nanotexturaux et structuraux des matériaux. Par ailleurs, les problèmes que l'on se pose sur les matériaux carbonés relèvent de l'organisation jusqu'à une échelle atomique. Seule l'imagerie à haute résolution nous permet d'apporter des informations quantitatives sur l'organisation des USBs. Les modes d'imagerie de la microscopie électronique en transmission assurent ainsi l'étude des matériaux carbonés tant du point de vue de la texture générale que de la nanotexture locale. Par ailleurs, les hétéroatomes jouent un rôle important dans l'établissement de la structure des matériaux carbonés, la mesure locale de leur concentration et la détermination des liaisons dans lesquelles ils sont engagés sont essentielles à une meilleure compréhension de ces matériaux. Seule l'analyse en spectroscopies EELS, complétée par celle en XPS pour les analyses plus surfaciques, apportent ce type d'informations.

Les techniques expérimentales utilisées sont décrites dans ce chapitre. Le rappel des principes physiques et la description des dispositifs sont détaillés pour souligner les particularités de chaque technique.

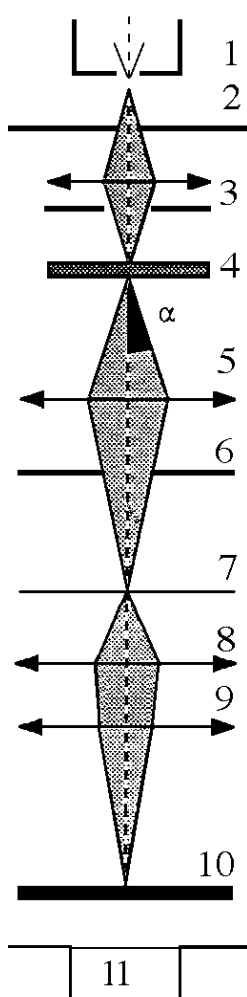
I. Microscopie électronique en transmission analytique

La microscopie électronique en transmission (MET) associée aux techniques de spectroscopie de rayons X (EDX) et de pertes d'énergie d'électrons (EELS) permet d'obtenir des informations structurales et chimiques à l'échelle atomique.

I-1. Instrumentation

I-1-1. Microscopie électronique en transmission conventionnelle

La qualité principale de tout microscope est son pouvoir de résolution. Celui-ci est défini par la plus petite distance R entre deux points de l'objet dont les images peuvent être 'séparées'. D'après la relation de Rayleigh [EBE89], cette distance est définie par $R=0,61\lambda/\alpha$ où λ est la longueur d'onde du rayonnement utilisé et α l'ouverture angulaire effective de la lentille objectif. Le pouvoir de résolution est donc accru par l'utilisation de très faibles longueurs d'onde. Les microscopes CM20T et CM30ST que nous avons utilisés dans ce travail disposent d'un canon à filament d'hexaborure de lanthane (LaB6), ils possèdent une résolution ponctuelle de 2,7 Å et de 1,9 Å respectivement.



Le schéma de principe de la colonne d'un microscope électronique en transmission est reproduit sur la Figure 18. Un vide minimum dans la colonne du microscope de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} Torr est nécessaire en raison de la section efficace de diffusion élevée des électrons avec la matière. Un vide plus poussé autour de l'objet (au moins à égal 10^{-7} Torr) est nécessaire pour diminuer les effets de contamination au niveau de l'échantillon.

Figure 18 : éléments d'un microscope électronique à transmission 1 : canon à électrons à la tension V_0 avec cathode ; entre 1 et 2 : cross-over, 2 : anode à la masse, 3 : système de condenseurs, 4 : objet mince, 5 : objectif, 6 : plan focal de l'objectif avec son diaphragme, 7 : plan image de l'objectif, 8 : lentille intermédiaire, 9 : systèmes de lentilles de projection, 10 : écran fluorescent d'observation, 11 : pompes à vide [EBE89]

Le microscope électronique en transmission est constitué schématiquement d'un système d'illumination (canon et lentilles condenseur) et d'un système de formation de l'image (Figure 18).

Canon : Les canons les plus fréquemment utilisés sont des canons à filament de tungstène ou d'hexaborure de lanthane (LaB6). Les électrons sont émis par effet thermoélectronique à partir du filament chauffé entre 1600 et 2400°C. Le système Wehnelt-Anode (équivalent à deux lentilles, convergente et divergente) condense les électrons émis en un faisceau électronique. Une faible tension négative est appliquée au cylindre Wehnelt et les électrons qui sortent de la cathode convergent dans une

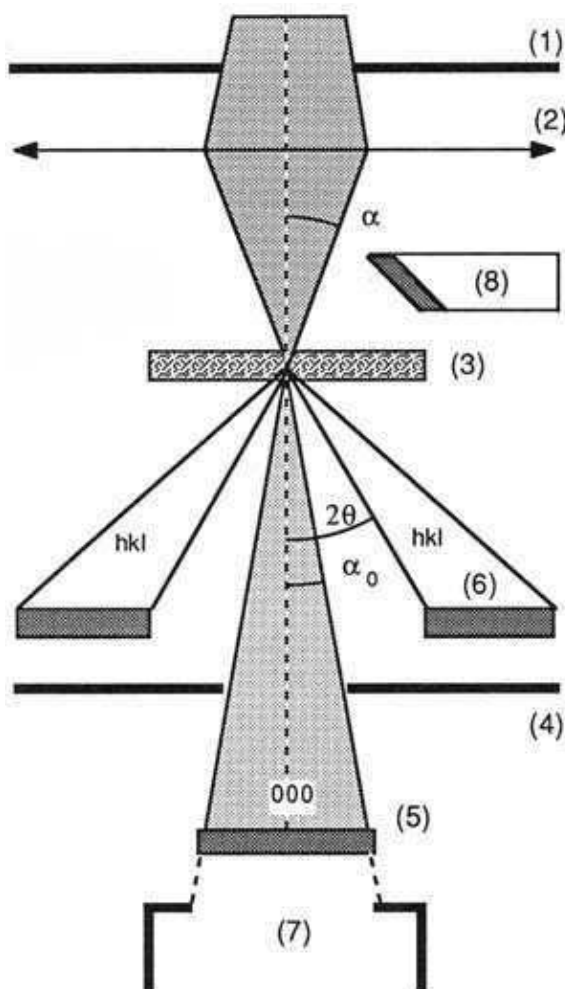
zone appelée le cross-over.

Système électro-optique : Le faisceau d'électrons issu du cross-over est 'repris' par un système de lentilles électromagnétiques, dites condenseurs, destinées à condenser le faisceau sur l'objet. Les électrons qui traversent l'échantillon sont focalisés par l'intermédiaire de la lentille objectif pour former la première image intermédiaire. Le réglage de cette lentille assure la mise au point de l'image et ses qualités déterminent la résolution. La seconde image intermédiaire, formée par la lentille intermédiaire, joue le rôle d'objet pour l'ensemble des lentilles de projection. Celles-ci donnent une image agrandie de l'objet sur l'écran de visualisation du microscope. Le grandissement peut être changé en agissant sur les courants d'excitation des lentilles de projection. En modifiant le courant dans la lentille intermédiaire, deux images peuvent être observées :

- l'image du plan focal de l'objectif qui correspond au diagramme de diffraction
- l'image du plan image de l'objectif, qui correspond à l'image de l'objet.

Diaphragmes d'ouverture : Le diaphragme condenseur situé après les lentilles condenseurs permet de limiter l'ouverture angulaire du faisceau. Le diaphragme objectif (ou de contraste) situé dans le plan focal limite le nombre de faisceaux diffractés participant à l'image. Le diaphragme d'aire sélectionnée situé au niveau de la première image intermédiaire permet de choisir la région de l'objet dont on veut obtenir le diagramme de diffraction.

I-1-2. Microscopie STEM sur un TEM



Le microscope Philips CM20 possède un étage STEM (scanning transmission electron microscope) que nous avons utilisé dans ce travail. La Figure 19 représente le schéma d'utilisation du microscope TEM dans le mode STEM.

Figure 19: schéma de principe d'un STEM limité à la partie située après le diaphragme d'objectif. 1 : diaphragme d'objectif déterminant l'ouverture α , 2 : objectif, 3 : objet, 4 : diaphragme de collection déterminant l'angle de collection α_0 ; 5 : détecteur axial de champ clair, 6 : détecteur de champ sombre, 7 : spectromètre EELS, 8 : spectromètre EDX

La sonde est formée sur l'échantillon en utilisant la lentille supérieure objectif (lentille TWIN) comme troisième lentille condenseur.

La taille du spot peut être ajustée de 1 à 50 nm par réglage de la lentille condenseur C_1 du microscope. Dans notre étude, la taille de la sonde minimale utilisée était d'environ 3 nm.

Le système de déflexion du faisceau est analogue à celui d'un microscope électronique à balayage (MEB) conventionnel. Il permet d'obtenir un balayage point par point, puis éventuellement ligne par ligne d'une aire déterminée de l'échantillon. Le mode formation de l'image le plus courant en STEM met en œuvre un détecteur central et un détecteur 'off-axis'.

Nous pouvons obtenir en STEM des images avec différents modes de contraste :

- Image en champ clair. Elle est formée par le signal du détecteur central qui ne reçoit que les électrons transmis et diffusés à l'intérieur de l'angle de collection α_0 . Le signal correspond à une grande proportion d'électrons diffusés inélastiquement qui sont concentrés dans un étroit domaine angulaire. Pour une faible ouverture de collection et un objet mince, le contraste est équivalent au contraste de diffraction en champ clair du microscope à transmission conventionnel.
- Image en champ sombre. Elle est formée par le signal d'un détecteur 'off-axis' qui reçoit tous les électrons diffusés et diffractés dans un angle supérieur à l'ouverture de collection axiale. Dans le signal détecté prédominent les électrons diffractés et diffusés élastiquement qui sont dispersés dans un plus large domaine angulaire.

A partir des signaux fournis par le microscope MET utilisé en mode STEM, l'analyse par pertes d'énergie est effectuée (ceci est explicité dans le paragraphe suivant). Au niveau du spectromètre, ce mode est analogue au mode MET-diffraction (un diagramme de diffraction est formé sur l'écran alors que le cross-over du projecteur contient une image de la zone analysée).

I-1-3. Spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons

La spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons est une méthode basée sur l'exploitation de l'interaction de l'électron rapide avec la matière. Elle est bien adaptée à l'étude localisée (jusqu'à 0,1 nm pour les appareils les plus performants) de la composition chimique et de l'ordre à courte distance (EXELFS : Extended Electron Energy-Loss fine structure). Elle apporte aussi des informations sur la structure électronique (faibles pertes d'énergie, ELNES : Energy-Loss Near Edge Structure) du matériau étudié.

I-1-3-1 Principe

Dans une expérience de spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS) en transmission, un faisceau d'électrons de haute énergie, de 100keV à 200keV (E_0), est focalisé sur un objet mince et le traverse. Les électrons du faisceau incident interagissent avec les atomes de la matière selon différents processus au cours desquels ils transfèrent aux électrons de l'objet une énergie ΔE et une quantité de mouvement q . L'expérience EELS consiste à collecter le faisceau d'électrons transmis et à mesurer, grâce au spectromètre, les pertes d'énergie qu'ont subies les électrons du faisceau incident (Figure 20).

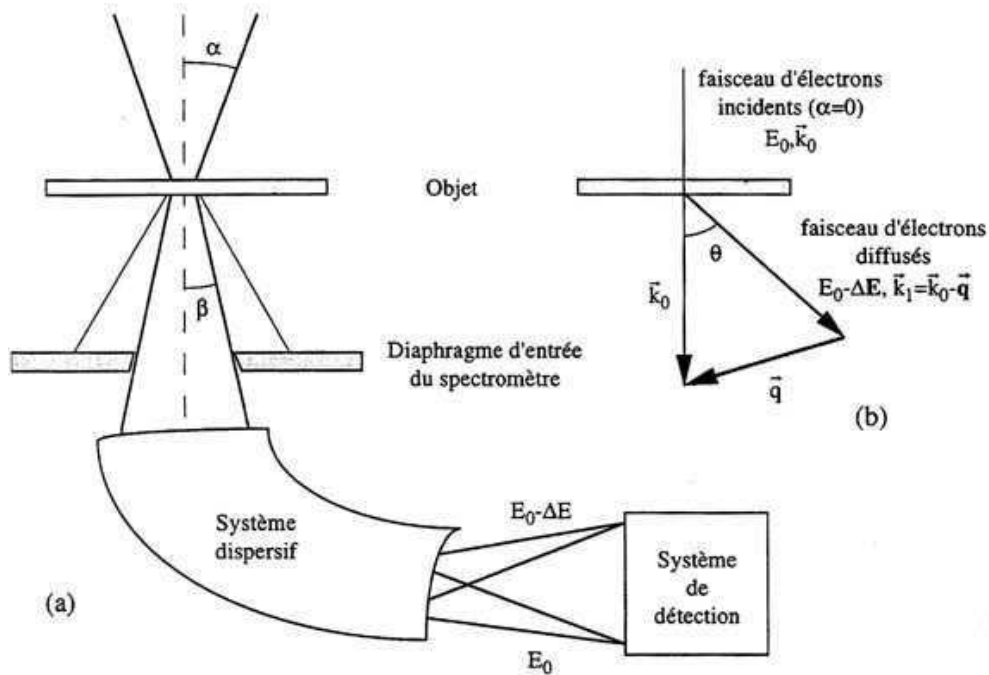


Figure 20: a) schéma de principe de l'expérience EELS, b) schéma de la diffusion du faisceau d'électrons incidents avec une perte d'énergie ΔE et un transfert de quantité de mouvement q

L'acquisition d'un spectre de pertes d'énergie d'électrons s'effectue au CEMES sur le microscope électronique à transmission Philips CM20T, couplé avec un spectromètre PEELS Gatan 666 à détection parallèle (remplacé depuis Juillet 2001 par un digiPEELS 766), placé sous la colonne du microscope. Ce spectromètre, dont le schéma de principe est représenté sur la Figure 21, comprend deux éléments fondamentaux : un système dispersif composé d'un prisme magnétique à 90° qui disperse les électrons qui ont traversé la matière en fonction de leur énergie et d'un système de détection composé d'un scintillateur qui transforme la distribution d'électrons en une distribution de photons, qui sont ensuite transmises à l'aide de fibres optiques sur un réseau de 1024 diodes.

Le plan objet du spectromètre est par construction le dernier cross-over présent dans la colonne du microscope, c'est-à-dire le cross-over de la lentille projecteur P2. Donc, selon que le mode de fonctionnement du microscope est le mode image (image sur l'écran) ou le mode diffraction (diffraction sur l'écran), la diffraction ou l'image respectivement formées au niveau du cross-over contribueront à la définition du spectre.

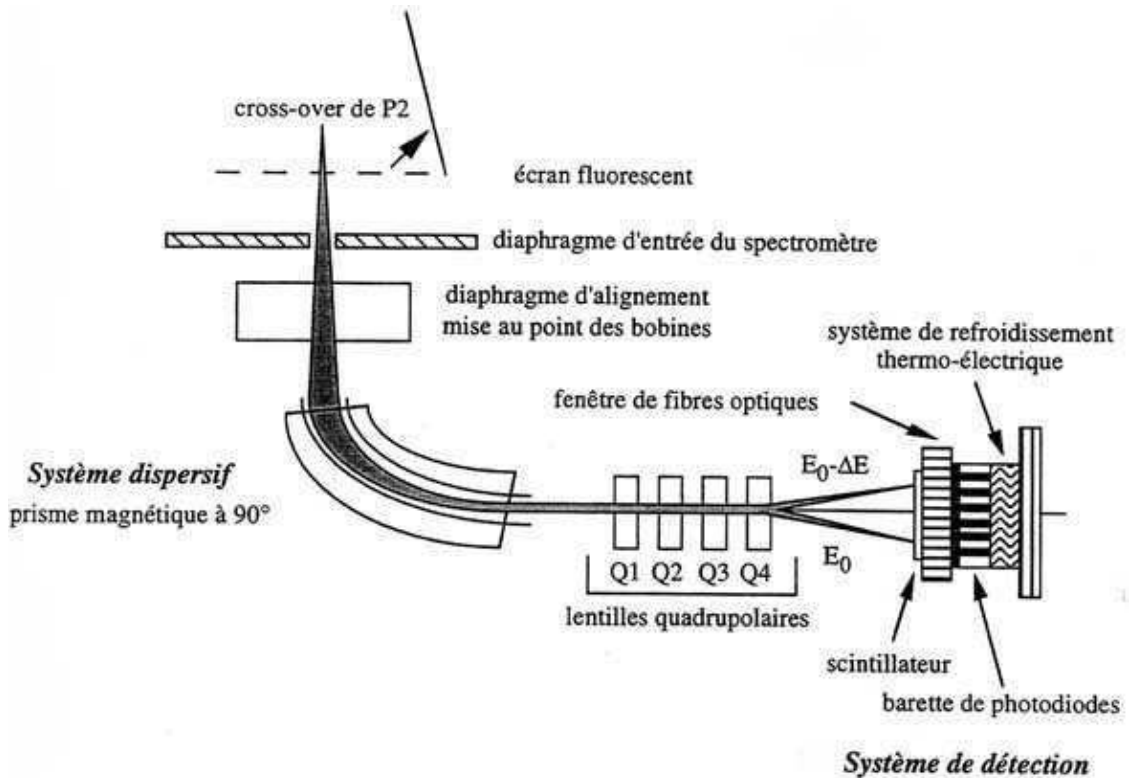


Figure 21 : schéma du spectromètre à détection parallèle

I-1-3-2 Détecteur parallèle

Le détecteur permet la conversion des électrons en signal numérique. Il se situe à la suite de l'optique électronique du spectromètre (lentilles quadripolaires). Ce détecteur (Figure 21) est constitué d'un scintillateur (un cristal de YAG - Yttrium Aluminium Garnet) qui convertit les électrons (d'énergie proche de 100 keV, 150 KeV ou de 200keV) en photons ($\lambda \sim 560$ nm). Ces photons sont ensuite détectés par une barrette de photodiodes couplée au YAG par l'intermédiaire de fibres optiques. Le couplage imparfait entre les photodiodes et les fibres et la dispersion dans les fibres sont responsables d'un élargissement des 'pieds' des pics EELS. Ceci peut être corrigé par la fonction 'sharpen resolution' du software EL/P gatan [EGE96], qui tient compte de la fonction de transfert de l'appareil.

Pour ce système, le bruit limitant la détection des seuils a plusieurs origines :

- La conversion des électrons en photons par le YAG.
- Les bruits de lecture qui proviennent de l'électronique (photodiodes, amplificateurs, convertisseur analogique /numérique...). Ils dépendent du nombre de lectures et non du temps d'acquisition.
- La variation de gain diode à diode. Celle-ci peut-être limitative pour l'extraction des structures fines des seuils provenant d'éléments en faible quantité. Dans notre étude, cette variation sera corrigée par une méthode de type Schattschneider [SCH93] puisque les hétéroatomes dans les matériaux carbonés sont présents en faible pourcentage et l'intensité du signal d'intérêt ne correspond qu'à quelques pourcents de l'intensité du fond continu (cf. I-2-4). Un traitement

mathématique approprié, possible dans le cas de l'acquisition d'un grand nombre de données, permet aussi de s'affranchir de ces limitations (cf. I-2-4-3).

I-1-3-3 Spectre EELS

Le résultat de l'analyse est un spectre de pertes d'énergie d'électrons qui donne le nombre d'électrons collectés, dans un angle solide donné, en fonction de la perte d'énergie subie à la traversée de l'échantillon. Un spectre typique d'une fibre de carbone ex-PAN est représenté sur la Figure 22.

Zone de faibles pertes :

- Le premier pic, contenant ~ 80% de l'intensité totale du signal et appelé pic sans perte, correspond aux électrons transmis quasi-élastiquement. La zone de faibles pertes d'énergie comprise entre 0 et ~ 50 eV contient les excitations des électrons des couches externes de l'atome, soit de manière collective sous forme de plasmon, soit de manière individuelle vers les états libres au-dessus du niveau de Fermi (transitions interbandes entre la bande de valence BV et la bande de conduction BC). Il contient aussi l'excitation des couches externes des métaux lourds.

Zone de pertes lointaines :

- Les pertes d'énergie plus lointaines comprises entre les 50 premiers eV et quelques 1000 eV correspondent à l'excitation des électrons de cœur (électrons des niveaux atomiques profonds K, L, M...) vers les états libres au-dessus du niveau de Fermi. Dans le cas de la fibre PAN (Figure 22), le spectre EELS montre les distributions caractéristiques correspondant à l'excitation des électrons 1s du carbone (C-K), 1s de l'azote (N-K) et 1s de l'oxygène (O-K) dont les seuils sont respectivement situés à 285, 400 et 532 eV. Ces distributions caractéristiques ont des structures fines au niveau du seuil (ELNES) et étendues après le seuil (EXELFS) qui peuvent être exploitées pour une analyse fine de la structure électronique et de l'arrangement atomique.

L'étude fine des spectres EELS impose une bonne correction de gain, mais aussi une résolution en énergie la meilleure et la plus reproductible (pour l'étude des seuils).

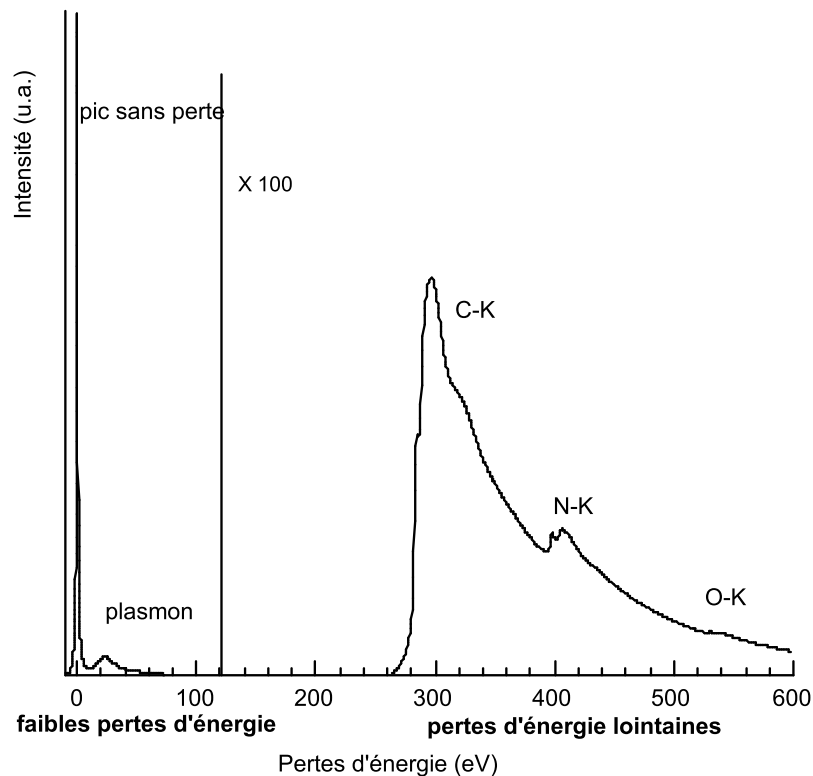


Figure 22 : spectre de pertes d'énergie d'électrons de la fibre PAN 300 (le fond continu a été extrait dans la région des pertes lointaines)

I-1-4. Résolution en énergie

Nous allons rappeler les facteurs limitant la résolution en énergie et les conditions d'optimisation possibles. La source électronique qui équipe les canons des microscopes électroniques, le couplage entre le microscope et le spectromètre et l'instabilité de la haute tension limitent la résolution en énergie.

I-1-4-1 Source électronique

Trois types de sources électroniques équipent les canons des microscopes électroniques en transmission : les sources à émission de champ (FEG) froide, les sources à émission de champ assistées thermiquement et les sources à émission thermique. Dans le cas d'un microscope équipé d'un FEG froid, les électrons sont extraits par effet tunnel sous l'action d'un fort champ électrique appliqué à la surface d'une pointe de tungstène. La résolution en énergie d'un tel canon est d'environ 0,2-0,3 eV. Les sources à émission de champ (FEG) assistés thermiquement sont basés sur le même effet, mais la pointe est chauffée, ce qui permet la création d'un courant très important (densité d'électrons émis par unité de surface : $J_c=10^4$ A/cm²). La résolution en énergie d'un tel canon est d'environ 0,5 à 0,7 eV, dépendant de la température de chauffage. Pour le microscope CM20T, le canon est équipé d'un filament de LaB₆ (voir paragraphe I-1-1) dont la distribution des électrons suit une loi de Maxwell (la largeur à mi-hauteur est $\Delta E_s = 2,45 k_B T_s$ [REI89] avec k_B : constante de Boltzmann et T_s : température du filament). Pour un filament soumis à une température de 2700K, ΔE_s vaut en principe 0,5 eV. Cependant, dans les microscopes équipés de tels canons, la résolution en énergie finale est de l'ordre de 1 à 2 eV. Cette

dégradation de la résolution en énergie entre la pointe et la sortie du canon est due à la présence d'un cross-over 'réel'. Tous les électrons émis par la pointe concentrent une forte densité de courant dans le cross-over du canon, ce qui augmente les interactions coulombiennes entre les particules. Ces interactions sont à l'origine d'un élargissement de la distribution énergétique par effet Boersch [BOE54, COL91]. Pour diminuer cet élargissement et améliorer la résolution en énergie, il faut réduire la densité d'électrons émis en diminuant la température T_s . Dans nos expériences, la résolution en énergie utilisée était de 0,8-0,9 eV effectuée dans des conditions de chauffage du filament réduit (jusqu'à <0,7 eV sur le DigiPEELS).

I-1-4-2 Couplage TEM / EELS

Le couplage MET / EELS s'effectue par l'intermédiaire du dernier cross-over de la colonne du microscope, c'est-à-dire grâce à l'image du cross-over donnée par la lentille projecteur (Figure 23). Deux modes de fonctionnement sont possibles : le mode image (image sur l'écran du microscope) correspondant à une figure de diffraction au niveau du cross-over de la lentille projecteur (le spectromètre est couplé à cette figure de diffraction), mode peu utilisé du fait d'une faible efficacité de collection [EGE96]. Le mode diffraction permet l'obtention d'une meilleure résolution spatiale et angulaire, ainsi qu'une meilleure efficacité de collection. C'est ce mode qui a été utilisé dans notre étude. Nous allons détailler les conditions expérimentales qui permettent d'obtenir une bonne résolution en énergie.

La résolution en énergie du spectre est définie par la somme des carrés de toutes les contributions limitatives :

$$(\Delta E)^2 \approx (\Delta E_0)^2 + (M_x d_0 / D)^2 + (C_n \gamma^n / D)^2 \quad (\text{II.1})$$

ΔE_0 est la contribution du faisceau d'électrons initial, qui est indépendante du spectromètre.

$M_x d_0$ correspond à la dimension de l'image à la sortie du prisme où M_x est le grandissement du spectromètre dans la direction de dispersion et d_0 la dimension de l'objet à l'entrée du spectromètre. D est la dispersion du spectromètre.

$C_n \gamma^n$ est l'élargissement de l'image dû à l'aberration de sphéricité d'ordre n introduite par le spectromètre où C_n est le coefficient d'aberration d'ordre n et γ est le demi-angle de divergence des électrons entrant dans le spectromètre [EGE96].

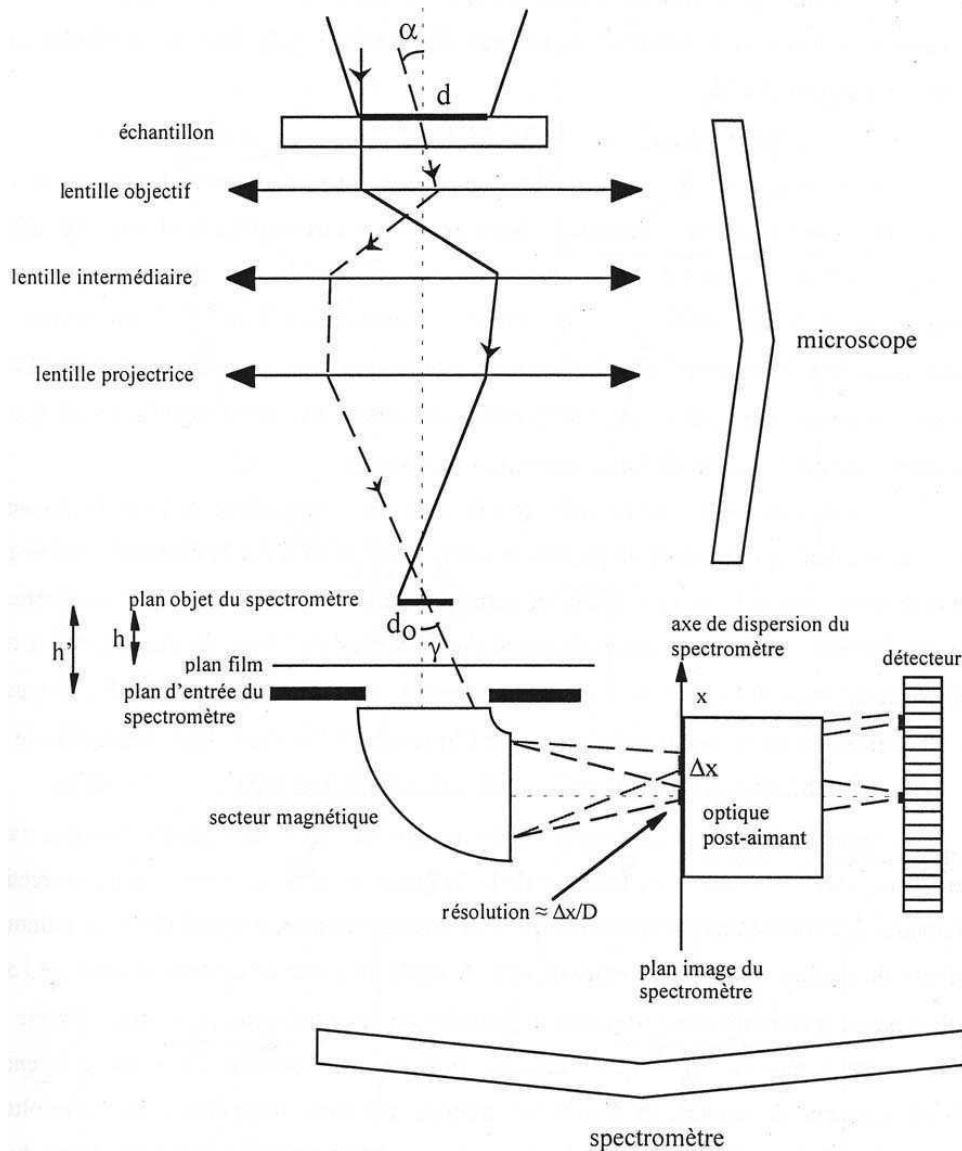


Figure 23 : principe du couplage MET/EELS en mode diffraction. La résolution en énergie peut être estimée par $\Delta x/D$ avec Δx la dimension de l'image suivant l'axe dispersif du spectromètre et D le pouvoir dispersif du secteur magnétique [GLO00]

En l'absence du diaphragme d'entrée du spectromètre, le produit $d_0\gamma$ est constant [REI93]. Si les excitations des lentilles sont modifiées de façon à diminuer la dimension d_0 de l'aire analysée (et donc la contribution du deuxième terme de l'équation (II.1)), la divergence γ et la contribution des aberrations angulaires augmentent. Il en résulte une combinaison particulière de d_0 et γ qui optimise la résolution en énergie. Cette combinaison correspond à une valeur particulière de la longueur de caméra pour le mode diffraction [EGE96, GLO00]. L'effet du diaphragme d'entrée du spectromètre est de limiter la divergence γ à une valeur Ra/h' où Ra est égal à $\alpha L'$ pour le mode diffraction (L' correspondant respectivement à la longueur de caméra au niveau du diaphragme d'entrée du spectromètre, α à l'angle de convergence du faisceau sur l'objet, h' est la distance entre le plan d'entrée et le plan objet du spectromètre et d a la taille de l'objet analysé cf. Figure 23). Donc, pour augmenter la résolution en énergie, on peut faire varier d_0 et

γ (soit en diminuant la zone analysée en mode diffraction, soit en augmentant la longueur de caméra). Les paramètres M_x et C_n sont fixés. Dans toutes nos expériences EELS, la résolution en énergie a été de l'ordre de 0,8-0,9 eV à 100KeV. A la fin de ma thèse, le PEELS 666 a été remplacé par un digiPEELS 766 et la résolution en énergie était de 0,7 eV.

I-2. Exploitation TEM-EELS

Nous allons dans ce paragraphe présenter et détailler les informations qui seront extraites de l'exploitation de la microscopie électronique en transmission et de la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons pour l'étude des matériaux tels que les carbones polyaromatiques.

I-2-1. Diffraction électronique

La connaissance du réseau réciproque d'un carbone turbostratique est nécessaire à la compréhension de la diffraction électronique. Le réseau réciproque de carbones polyaromatiques est donné et détaillé dans l'annexe I. Le diagramme de diffraction obtenu dans le microscope est l'intersection du plan focal image de la lentille objectif, qui passe par l'origine 000 de l'espace réciproque et de la sphère d'Ewald de rayon $1/\lambda$ (les réseaux réciproques sont définis en annexe). Il traduit donc dans l'espace réciproque, l'interaction onde-matière de l'espace réel. Le fait que le plan focal image de la lentille objectif soit confondu avec la surface de la sphère d'Ewald, s'explique par le très grand rayon de courbure de la sphère dû aux très petites longueurs d'onde utilisées.

Dans le cas des fibres qui présentent une texture anisotrope (empilements de graphènes) parallèlement à leur axe, le diagramme de diffraction se construit en faisant tourner le modèle de la Figure 102 (annexe I) selon l'axe AA' , ce qui revient à une rotation des cylindres selon le même axe AA'^* , situé à l'intersection des plans $P1^*$ et $P2^*$. Pour une fibre recevant les électrons incidents perpendiculairement à son axe (vue longitudinale), le diagramme de diffraction est l'intersection de ces cylindres en rotation par le plan contenant AA'^* et perpendiculaire au faisceau incident (Figure 24a et b).

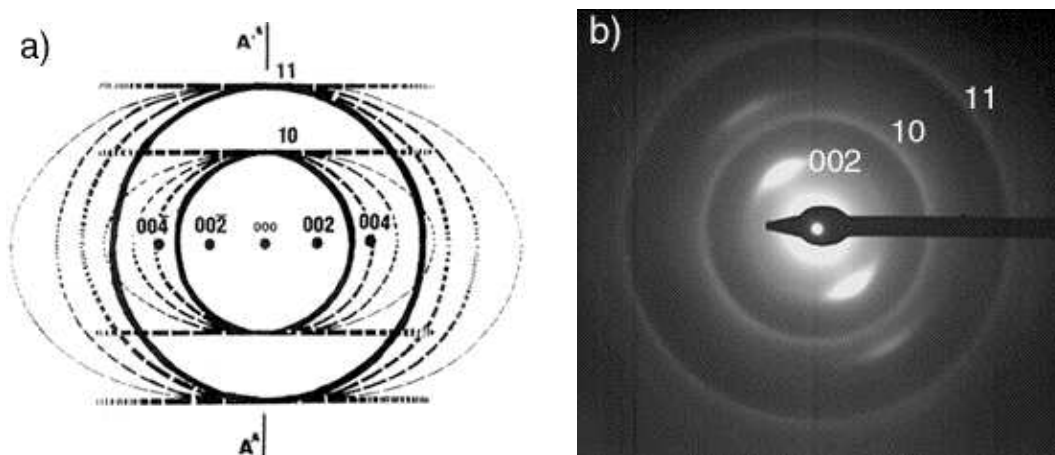


Figure 24 : diagramme de diffraction électronique d'une fibre de carbone (orientation longitudinale) : a) schéma b) exemple d'une fibre ex-PAN (les 'lignes' 10 et 11 ne sont pas clairement visibles dans ce cas)

Quand les fibres, par exemple celles montrées sur la Figure 15 du chapitre I, sont traversées par les électrons selon leur section transversale, l'image réciproque est perpendiculaire à AA'*. Le diagramme de diffraction est la section de cette image par un plan perpendiculaire à AA'*, contenant l'origine. Il est donc constitué de plusieurs anneaux concentriques 00l et hk (Figure 25b). La Figure 25a schématise la façon dont sont générés ces cercles dans le plan du diagramme de diffraction ; l'axe AA'* est ici perpendiculaire au plan de la feuille et sa trace se confond avec l'origine 000 de l'espace réciproque. Les anneaux 00l sont donnés par les réflexions 00l en rotation et la largeur à mi-hauteur du profil d'intensité gaussien de ces cercles est inversement proportionnelle au nombre moyen de graphènes dans les empilements diffractants. Les cercles hk ont un profil d'intensité asymétrique (profil de bande) : l'intérieur du cercle ne porte pas d'intensité, alors que l'extérieur du cercle est constitué de la superposition des parties d'intensité décroissante de la paroi des cylindres hk en rotation.

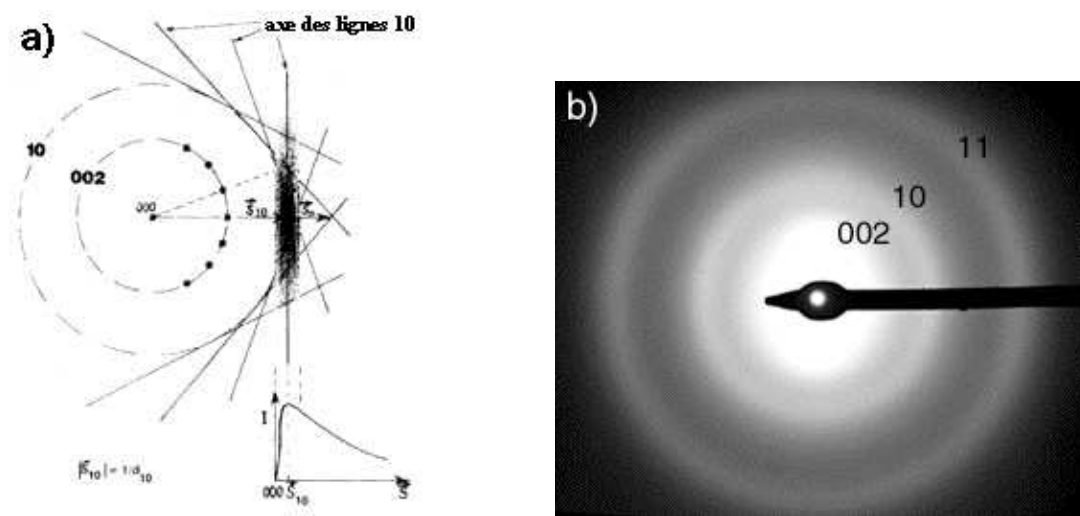


Figure 25 : diagramme de diffraction (vue transversale) : a) schéma permettant d'expliquer l'obtention d'un profil de bande pour les anneaux hk. Le diagramme de diffraction est dans le plan de la figure. Pour raison de clarté, une seule ligne réciproque 10 est représentée, quelques autres sont figurées par leur axe seulement. Notez que le maximum d'intensité correspond à $1/d_{hkl}$ b) diagramme de la coupe transversale d'une fibre ex-brai K-13710

Dans ce travail, nous avons utilisé la diffraction électronique à aire sélectionnée (DEAS) pour laquelle, schématiquement, un diaphragme de sélection permet de sélectionner le volume diffractant de la seule zone d'intérêt. Le diaphragme de sélection a pour rôle de limiter la construction du diagramme de diffraction aux seuls faisceaux émis par l'aire sélectionnée. On peut aussi noter que les considérations associées aux Figures 24 et 25 qui précèdent s'appliquent également à la diffraction des RX.

I-2-2. Imagerie

Différents modes d'imagerie ont été utilisés lors de ce travail de thèse : le mode fond clair 'contrasté' qui permet de former le contraste de l'image par l'interposition d'un diaphragme objectif au niveau du diagramme de diffraction et le mode franges de réseau (FR). En pratique, ce mode correspond à une imagerie à fort grandissement permettant de résoudre les plans atomiques. En réalité, un diaphragme

objectif placé au niveau du plan focal image de la lentille objectif (plan contenant la diffraction) sélectionne les faisceaux diffractés hkl (en l'occurrence 002) produits par la famille de plans réticulaires que l'on veut visualiser, ainsi que le faisceau direct (transmis sans déviation). Les faisceaux transmis sans déviation et diffractés interfèrent pour donner, au niveau de l'image, un système de franges périodiques dont l'orientation et la période reproduisent celles des plans (hkl) désirés de l'objet. Pour les carbones polyaromatiques, les franges de réseau 002 permettent outre la visualisation des plans 002, celle d'aspects texturaux tels que la porosité et l'anisotropie locale. Elles permettent aussi l'obtention de paramètres nanotexturaux reliés aux dimensions des domaines diffractants, tels que N (nombre de feuillets aromatiques empilés), L_1 (longueur des franges parfaites, assimilée à l'extension latérale des feuillets aromatiques) et L_2 (longueur des franges distordues continues assimilée à l'extension latérale des feuillets aromatiques dotés de distorsions faibles) (voir Figure 5). Ce dernier paramètre caractérise la dimension des domaines contenant des défauts intraplans responsables des distorsions et séparés les uns des autres par des défauts interplans tels que des hétéroatomes, carbone hybridé sp^3 ...

Un autre mode d'imagerie est le fond noir (FN). Il a été relativement peu utilisé dans ce travail. Il permet d'accéder au caractère isotrope ou anisotrope des matériaux polyaromatiques ainsi qu'à la dimension des domaines cohérents, paramètres facilement déterminables par le mode FR pour nos échantillons. Le mode FN consiste à sélectionner à l'aide d'un diaphragme objectif seulement une portion d'arc d'une réflexion hkl ; ainsi seules les zones de l'objet sous l'angle de Bragg pour ces plans hkl apparaîtront dans l'image.

I-2-3. EELS

I-2-3-1 Section efficace

La section efficace de diffusion dans le solide peut être décrite dans le formalisme diélectrique, à l'aide de $\epsilon(q, \omega)$ (où $q = 2\pi/\lambda$ est la quantité de mouvement et ω est relié à la perte d'énergie $\Delta E = \hbar\omega$) ou bien dans la théorie de Bethe à partir de la règle d'or de Fermi [EGE96].

Dans l'approche diélectrique, la partie imaginaire de $-1/\epsilon(q, \Delta E)$ appelée fonction perte d'énergie décrit la réponse du milieu sondé à une excitation perturbative, telle que celle provoquée par un électron incident rapide. Lors d'une expérience EELS, la grandeur directement mesurée est la section efficace doublement différentielle de diffusion qui représente la probabilité pour qu'un électron incident d'énergie E_0 soit diffusé dans un angle solide $d\Omega$ ($d\Omega \approx 2\pi\theta d\theta$) autour de la direction θ avec une perte d'énergie dE . Dans le formalisme diélectrique, son expression est :

$$\frac{d^2\sigma}{dEd\Omega} \propto \frac{1}{q^2} \text{Im} \left\{ -\frac{1}{\epsilon(q, E)} \right\} \quad \text{avec} \quad \text{Im} \left\{ -\frac{1}{\epsilon(q, E)} \right\} = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} \quad [\text{RIT57}] \quad (\text{II-2})$$

où ϵ_1 et ϵ_2 sont les parties réelles et imaginaires de la fonction diélectrique ϵ complexe. ϵ_1 décrit des processus dispersifs tandis que ϵ_2 décrit l'absorption du matériau excité par le faisceau d'électrons.

Le domaine des pertes d'énergie lointaines généralement exploité est compris entre 50 et 2000 eV. Dans ce domaine, ϵ_1 tend vers 1 (la polarisabilité du matériau devient nulle à haute fréquence) et la partie imaginaire ϵ_2 devient proche de zéro (l'absorption tend vers 0). La section efficace (expression II.2) s'écrit :

$$\frac{d^2\sigma}{dE d\Omega} \propto \frac{1}{q} \epsilon_2(q, E) \text{ avec } \epsilon_2(\omega) \propto \frac{1}{q} |M_{if}|^2 \cdot \rho_f(\Delta E) \quad (\text{II.3})$$

ϵ_2 est directement proportionnel à la densité d'états inoccupés au-dessus du niveau de Fermi $\rho_f(\Delta E)$. Pour des valeurs de la quantité de mouvement suffisamment faibles telles que $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \ll 1$, l'opérateur de l'élément de matrice $e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ est au 1^{er} ordre égal à $\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}$ et nous pouvons écrire que :

$$|M_{if}|^2 = \left| \left\langle f \left| e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} \right| i \right\rangle \right|^2 \rightarrow q^2 \left| \left\langle f \left| \vec{\epsilon}_q \cdot \mathbf{r} \right| i \right\rangle \right|^2 \quad (\text{II.4})$$

où $\vec{\epsilon}_q$ désigne le vecteur unitaire de la quantité de mouvement transférée. Pour les petites valeurs de q , les transitions autorisées sont celles pour lesquelles les règles de sélection dipolaires ($\Delta l = \pm 1$, l étant le nombre quantique orbital) sont vérifiées.

I-2-3-2 Analyse plasmon

La réponse diélectrique peut s'interpréter par une approche phénoménologique introduisant la notion d'oscillateurs et de modes propres du milieu diélectrique. La fréquence plasma est associée à une oscillation 'collective' du gaz d'électrons libres. Sa fréquence ω_p correspond à un mode dit de plasmon dont l'énergie E_p vaut : $E_p = \hbar\omega_p = \hbar\sqrt{ne^2 / \epsilon_0 m^*}$ où n est la densité d'électrons de valence et m^* la masse effective. La fréquence plasmon est la valeur de ω qui annule la partie réelle de la fonction diélectrique ϵ_1 (et pour laquelle ϵ_2 est petit). Dans le modèle de Drude-Lorentz, les électrons liés sont modélisés par des oscillateurs de mode propre ω_0 . Les fréquences d'oscillations propres ω_0 sont associées aux énergies des transitions interbandes. Ces excitations individuelles correspondent aux maxima de ϵ_2 qui sont définis par :

$$\epsilon_2(\omega) \propto \frac{1}{q} |M_{if}|^2 \cdot \text{JDOS}(\hbar\omega) \quad (\text{II.3})$$

Si les éléments de matrice M_{if} varient peu, ϵ_2 est directement corrélée à la densité d'états joints (JDOS) entre les états occupés de la bande de valence i et les états vides de la bande de conduction f .

Les fonctions ϵ_1 et ϵ_2 sont accessibles grâce à un traitement de Kramers-Kronig de la fonction perte d'énergie.

De plus, l'énergie plasmon dépend de la quantité de mouvement transférée. La relation de dispersion de l'énergie plasmon s'écrit [EGE96]:

$$\hbar\omega_p(q) = \hbar\omega_p(0) + Aq^2 \quad \text{avec} \quad A = \left(\frac{\hbar^2}{m_0} \right) \frac{3}{5} \frac{E_F}{\hbar\omega_p(0)}$$

où \hbar est la constante de Planck, $\alpha=3/5 E_F/\hbar\omega_p(0)$ est le coefficient de dispersion, E_F est l'énergie de Fermi et q la quantité de mouvement transférée.

Cette relation correspond à une loi de variation linéaire de l'énergie plasmon en fonction du carré de la quantité de mouvement transférée q . La mesure de l'énergie de plasmon est un point essentiel de notre étude, puisqu'elle contient des informations sur la structure électronique et la densité d'électrons de valence. (Les conditions d'acquisition spécifiques dans le cas des matériaux carbonés étudiés seront développées dans le chapitre V).

I-2-3-3 Analyse quantitative de la composition chimique par EELS

La détermination du nombre d'atomes d'un élément A détectés dans le volume analysé s'effectue à partir de la mesure des distributions caractéristiques du spectre de pertes d'énergie (Figure 26).

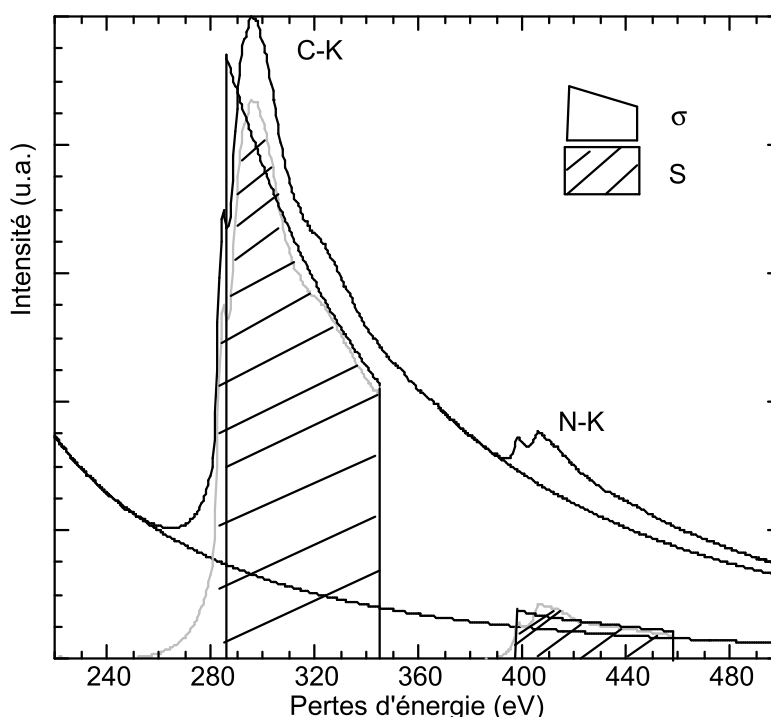


Figure 26 : procédure de quantification élémentaire définie par Egerton [EGE96] sur un échantillon PAN 300

L'analyse est basée sur la mesure de l'aire sous-tendue par la distribution caractéristique de l'élément A sur une fenêtre en énergie ΔE et pour un angle β de collection, après soustraction du fond continu et en prenant en compte la section efficace d'ionisation de l'électron du niveau atomique considéré σ_A . Le fond continu avant le seuil, qui suit une loi de la forme AE^{-r} , est extrapolé après le seuil et soustrait du spectre [EGE96] (Figure 26). Les sections efficaces des seuils K et L sont estimées de façon satisfaisante en utilisant le modèle de l'atome d'hydrogène [EGE79]. Dans la mesure où les sections efficaces reproduisent la forme générale du seuil, il est important d'ajuster correctement la fenêtre d'intégration en énergie ΔE ($\Delta \sim 50$ eV à 100eV). Le nombre d'atomes de l'élément A présent dans le volume de l'échantillon analysé se déduit de la relation :

$$N_A(\beta, \Delta E) = \frac{S(\beta, \Delta E)}{\sigma(\beta, \Delta E) I_0 t}$$

où $S(\beta, \Delta E)$ est l'intensité du signal caractéristique intégré sur une fenêtre d'énergie ΔE et dans l'angle de collection β , $\sigma(\beta, \Delta E)$ est la section efficace de diffusion par excitation d'un niveau profond intégrée sur l'angle de collection β et sur la fenêtre d'énergie ΔE , I_0 est l'intensité du faisceau incident et t le temps d'acquisition.

Le rapport des concentrations de deux éléments A et B s'écrit alors :

$$\frac{N_A(\beta, \Delta E)}{N_B(\beta, \Delta E)} = \frac{S_A(\beta, \Delta E)}{S_B(\beta, \Delta E)} \cdot \frac{\sigma_B(\beta, \Delta E)}{\sigma_A(\beta, \Delta E)} \cdot \frac{t_B}{t_A}$$

La précision de l'analyse est de 10% environ, elle peut-être toutefois minimisée lors de l'analyse de séries homogènes de composés. La précision de ces mesures peut-être considérablement améliorée (jusqu'à 1/100 at%) par l'utilisation du programme d'ajustement des seuils de référence.

I-2-3-4 Structure électronique

Comme vu au paragraphe I-2-3-1, les seuils d'excitation des seuils profonds contiennent des informations sur la structure électronique des matériaux étudiés (équation II-3). Ainsi, au niveau du seuil, les éléments de matrice variant lentement, les structures fines reflètent la densité d'états inoccupés, projetée en site et en symétrie, au-dessus du niveau de Fermi. Ces variations rapides d'intensité au seuil sont déterminées par la liaison dans laquelle l'atome excité est engagé. Elles contiennent des informations essentielles, pour l'étude de matériaux, sur la structure d'abord et surtout sur la nature de la liaison où l'état d'hybridation, l'ionocité, le transfert de charge et la valence peuvent dans une certaine mesure être évalués. L'interprétation précise des variations d'intensité au seuil est souvent pas simple compte tenu de la multiplicité des paramètres. Généralement, on utilise des échantillons de référence et les structures fines sont interprétées de façon qualitative. C'est l'approche 'fingerprint', celle que nous avons utilisé dans ce mémoire. Néanmoins, lorsqu'un certain nombre de paramètres sont connus (la structure et la chimie déterminées localement par HREM, diffraction et EELS), la simulation des seuils par des codes appropriés peut apporter des informations plus précises et quantitatives. Dans ce travail, nous n'avons pas tenté des simulations des seuils obtenus sur les carbones polyaromatiques en raison de leur grande complexité structurale. Cependant, je me suis intéressée à deux méthode de calcul ab-initio : FEFF8 et CASTEP pour la simulation du graphite. Le but a été, au-delà de ma curiosité personnelle, de mesurer les potentialités de la simulation pour l'étude de matériaux carbonés complexes.

Ces deux méthodes de simulation sont basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [PAY92] et utilisent l'approximation de Kohn et Sham [KOH65]. Dans le code FEFF8, l'équation de Dyson est explicitée dans le formalisme de la fonction de Green. FEFF8 se base sur l'approche de la diffusion multiple et utilise un cluster où l'atome central est l'atome diffuseur. En ce qui concerne le code CASTEP, il se base sur une approche structure de bande dans l'espace réciproque. Les fonctions d'ondes utilisées sont développées sur une base d'ondes planes et le potentiel utilisé est un 'pseudo-potentiel' qui

ne tient compte que des électrons de valence [NUN94]. La simulation s'applique à un cristal infini et périodique. Les outils complémentaires, comme la détermination des propriétés (module de compression, propriétés optiques, magnétiques), l'optimisation de la géométrie, l'énergie totale, la stabilité, servent de support et de comparaison relativement aux mesures expérimentales.

La simulation du signal ELNES pour le graphite a été effectuée en utilisant le code FEFF8 en tenant compte ou pas de l'effet du trou de cœur (l'excitation d'un électron de cœur modifie le potentiel). La prise en compte de cet effet améliore la description de l'état final (Figure 27). Pour le spectre de faibles pertes d'énergie, le code CASTEP a été utilisé pour la simulation du graphite en utilisant l'approximation LDA (Local Density Approximation) pour le terme d'échange et de corrélation. Toute la précision de ces simulations tient dans l'optimisation de la géométrie. Le pic plasmon $\pi+\sigma$ du spectre simulé présente un léger décalage par rapport au spectre expérimental (Figure 28). Ici, la convergence de l'énergie totale a été vérifiée, mais pas l'optimisation géométrique.

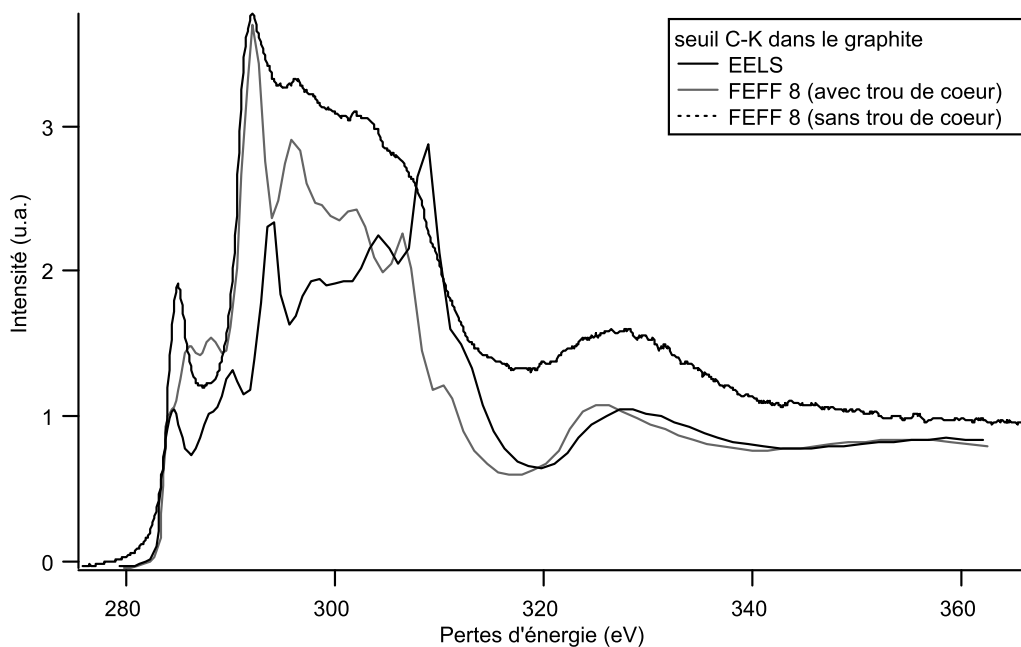


Figure 27 : simulation du graphite par FEFF8 avec et sans trou de cœur

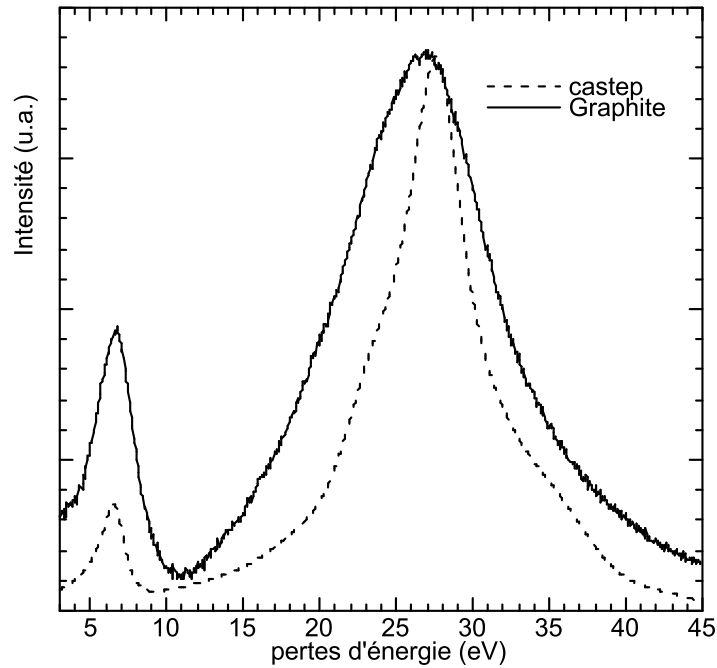
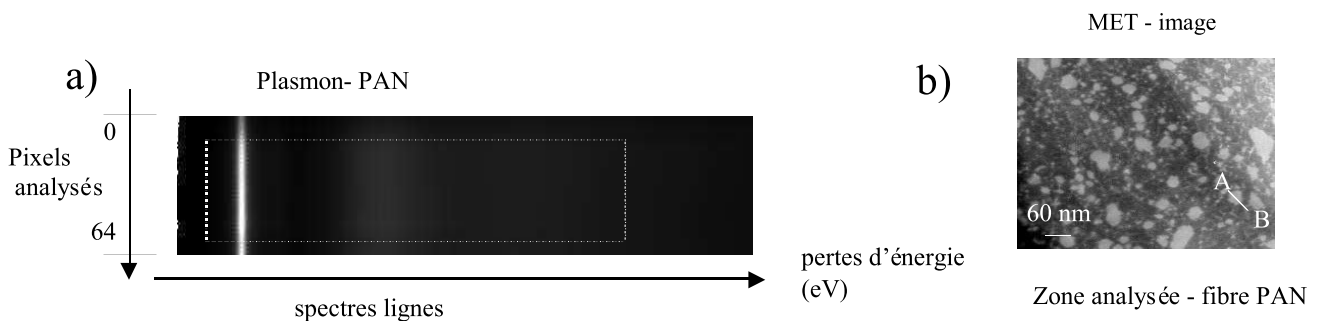


Figure 28 : simulation du graphite par Castep

I-2-4. Le mode spectre-ligne ou spectre-image

La sonde nanométrique délivrée par le MET/STEM peut-être balayée sur l'échantillon et l'acquisition des spectres à chaque position de la sonde peut être effectué. C'est le principe du mode spectre-ligne [COL94]. Ce mode se présente sous la forme d'une image bi-dimensionnelle constituée d'un ensemble de spectres acquis pendant que la sonde se déplace le long d'une ligne définie initialement entre deux points de l'échantillon. Sur une telle image, l'ordonnée correspond aux pixels successifs analysés (c'est-à-dire à la distance parcourue le long de la ligne d'analyse) et l'abscisse à la gamme de pertes d'énergie. Un exemple est donné sur la Figure 29. Il s'agit d'un spectre ligne comportant un total de 64 spectres acquis dans la région comprise entre 0 eV et 50 eV qui met en évidence les plasmons π et $\pi+\sigma$. La distance entre deux positions de la sonde le long de la ligne analysée est de 2 nm. Un bon rapport signal sur bruit permet de distinguer une petite variation de la position du pic plasmon $\pi+\sigma$ relativement au pic sans perte.



C) Représentation 3D de la sélection d'images en pointillés sur l'image 2D en a) et

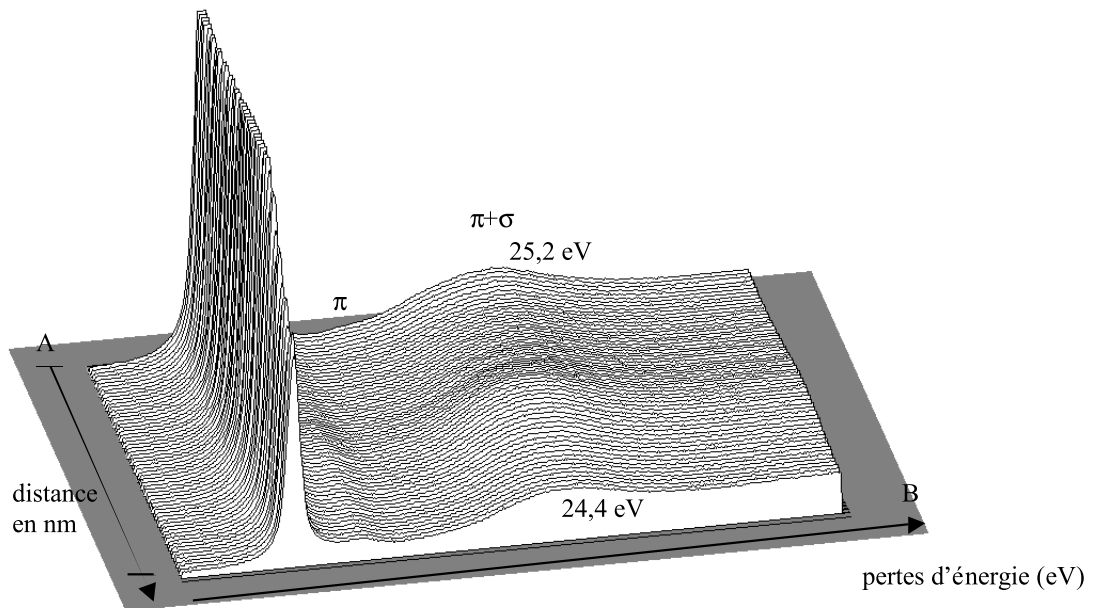


Figure 29: spectre-ligne d'une fibre ex-bras P25

Le mode spectre-image permet d'effectuer un balayage ligne par ligne d'une aire déterminée de l'échantillon. Puis, en filtrant sur une énergie particulière du spectre EELS, on peut reconstruire l'image avec un contraste caractéristique de l'énergie filtrée (Cf. chapitre V). Ces types d'analyse permettent de suivre spatialement les variations du signal EELS.

I-2-4. Quelques limitations et comment les contourner

Des paramètres tels que le rapport signal sur bruit ou les dégâts d'irradiation peuvent limiter l'acquisition des spectres EELS.

I-2-4-1 Dégâts d'irradiation

Les matériaux carbonés peuvent être très sensibles aux dégâts d'irradiation. Il faut donc en principe travailler à des tensions d'accélération inférieures à 150 kV, en effet, la tension de 'knock-out' (déplacement d'atomes), c'est-à-dire l'énergie minimale pour qu'un électron incident apporte l'énergie suffisante pour déplacer un atome d'un réseau graphitique, est estimée à ~ 85 keV [LUZ00] ou 120 keV [BAN99]. Pour une telle tension d'accélération, une sonde parallèle ne provoquera pas de dégâts visibles, en revanche une sonde convergente endommagera irréversiblement le matériau du fait de la forte augmentation du courant. Nos images de matériaux carbonés ont été effectuées à 150 kV, afin de garder une résolution correcte et de limiter le temps d'irradiation sur une même zone.

I-2-4-2 Correction de gain

Pour effectuer la correction de gain, la procédure Gatan propose d'illuminer de façon homogène le réseau de photodiodes. Ce procédé n'est cependant pas toujours efficace car l'illumination n'est jamais parfaitement homogène (due à l'optique du spectromètre). De surcroît, seule une région limitée des photodiodes (suivant l'axe non dispersif) est éclairée lors de l'acquisition des seuils, limitant l'efficacité d'une correction mesurée sur toute la largeur de la barrette. L'acquisition de spectres en mode différence où deux spectres sont acquis dans les mêmes conditions, mais décalés en énergie est aussi possible, elle permet une bonne correction des variations de gain.

Dans le cadre de ce travail, une correction itérative des variations de gain, basée sur la procédure décrite par Shuman et Kruit (1985), a été effectuée [SHU85] pour l'extraction des signaux de faible intensité. Nous décrivons rapidement la procédure suivie : M spectres sont acquis décalés les uns des autres d'une énergie ΔE variable. Chacun de ces spectres $S_m(E)$ peut s'écrire sous la forme $S_m(E) = J_m(E) \cdot G(E)$ où $J_m(E)$ représente le signal à l'entrée des photodiodes et $G(E)$ représente les variations de gain dont on veut minimiser l'effet. Les M spectres sont ensuite réalignés numériquement, puis moyennés pour donner :

$$\langle S^1 \rangle(E) = \frac{1}{M} \sum_{m=0}^M J_m(E) G_m(E - m\Delta)$$

Les spectres originaux réalignés sont alors divisés par $S^1(E)$ et le résultat est alors moyenné de façon à donner une première estimation du gain :

$$\langle G^1 \rangle(E) = \sum_{m=0}^M \frac{J_m(E) G(E)}{\langle S^1 \rangle(E)}$$

Chaque spectre original peut alors être corrigé des variations de gain (estimées au premier ordre) :

$$S_m^1(E) = \frac{S_m(E)}{\langle G^1 \rangle(E)}$$

Cette procédure peut-être recommencée en remplaçant les spectres de départ S_m par les spectres corrigés au premier ordre $S_m^1(E)$, puis itérée n fois de façon à obtenir $S_m^2, G^2, S_m^3, G^3, \dots$ jusqu'à ce que les gains G^n deviennent proches de 1. Une étude détaillée de l'évolution du bruit avec m et n est effectuée dans l'article de Schnattschneider et Jonas (1993) [SCH93] et aussi dans [GLO00]. Un exemple de spectre reconstruit pour dix spectres décalés et 10 itérations dans le cas d'une fibre PAN est représenté sur la Figure 30.

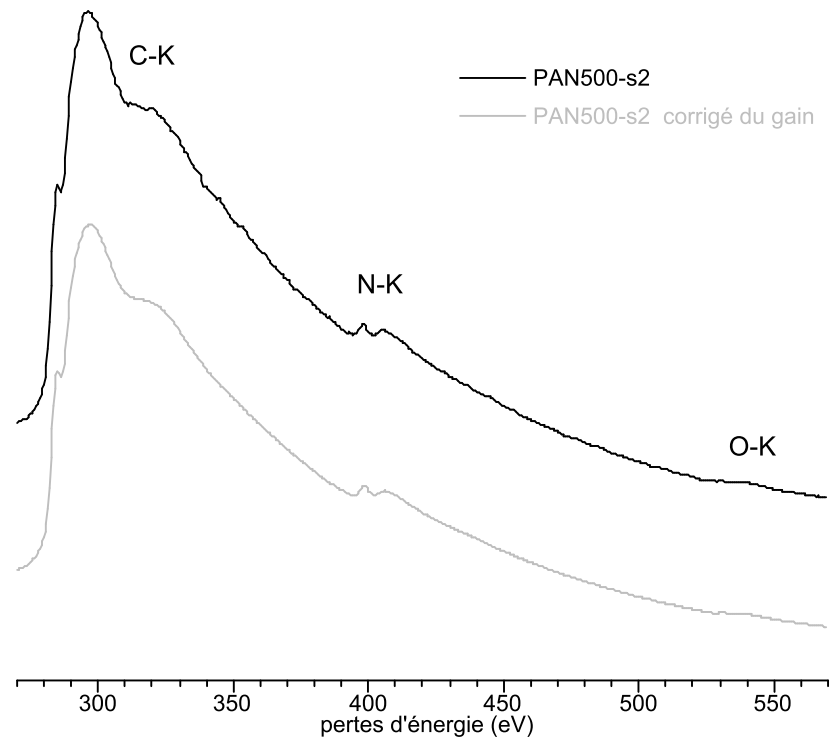


Figure 30 : spectres EELS de la fibre PAN 500-s2 avant et après la correction de gain

I-2-4-3 Analyse multivariée

Dans le cas de l'acquisition de spectres-lignes ou images, le grand nombre de données nécessite des traitements mathématiques poussés. Les méthodes développées par Trebbia et Bonnet [TRE90] pour l'imagerie ont été utilisées avec succès en EELS [BON99a]. Elles reposent sur l'analyse des variances et covariances des données et peuvent apporter des informations intéressantes. Ainsi, le signal d'interface peut être extrait par exemple par l'analyse des composantes principales des spectres et de leur corrélation en fonction de la position de la sonde. En outre, l'élimination des composantes reproductibles dans le spectre quelle que soit la position de la sonde (c'est-à-dire le bruit) conduit à l'obtention d'un signal avec un D.Q.E (detective quantum efficiency [KRI87]) amélioré. Cette méthode sera utilisée dans notre travail (cf. chapitre III).

II. Spectroscopie de photoélectrons

La spectroscopie de photoélectrons (XPS : X-ray Photoelectron Spectroscopy) est une technique d'analyse des environnements chimiques. Elle présente un haut degré de sélectivité pour les couches de surface. Les informations qu'elle apporte, comme nous le montrerons dans le chapitre III, sont complémentaires de celles apportées par la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons.

II-1. Principe

Le principe de la spectroscopie de photoélectrons est l'effet photoélectrique : l'échantillon est soumis à un faisceau de photons X monoénergétiques. Sous l'effet de l'irradiation, des électrons des niveaux atomiques des différents éléments de l'échantillon sont excités et expulsés (on parle d'émission) puis analysés en énergie par un multi-détecteur (Figure 31). Les électrons analysés et présents sur un spectre XPS sont les photoélectrons dont l'énergie cinétique (associée au pic d'émission) est caractéristique de l'énergie de liaison d'un niveau électronique de l'atome.

En appliquant le principe de conservation de l'énergie, le bilan de l'émission d'un photoélectron du niveau électronique K lors de l'absorption d'un photon X d'énergie d'excitation $h\nu$ s'écrit : $E_{\text{cin}} = h\nu - E_L - \Phi$ où E_{cin} est l'énergie cinétique du photoélectron mesurée par le spectromètre par rapport au niveau de Fermi pris comme référence, E_L est l'énergie de liaison de l'électron sur le niveau K et Φ est l'énergie d'extraction ou le travail de sortie du spectromètre (énergie minimum nécessaire à un électron pour sortir de l'échantillon dans le vide).

Il est possible d'analyser les niveaux de cœur d'un atome dont l'énergie de liaison est inférieure à $h\nu$, ainsi que la distribution des états de valence. La mesure précise de E_L permet d'identifier la nature des atomes présents dans l'échantillon, d'effectuer leur dosage et d'obtenir des informations sur l'environnement chimique de chaque type d'atome présent dans l'échantillon considéré.

On décrit la photoémission comme un processus à trois étapes : l'excitation du photoélectron puis le transport du photoélectron à travers le solide vers la surface : il subit des interactions inélastiques se traduisant par un 'libre parcours moyen' qui limite la profondeur analysée et enfin le franchissement de la surface et l'extraction du photoélectron. L'XPS est donc une technique de surface et la profondeur analysée varie de 5 à 30 Å.

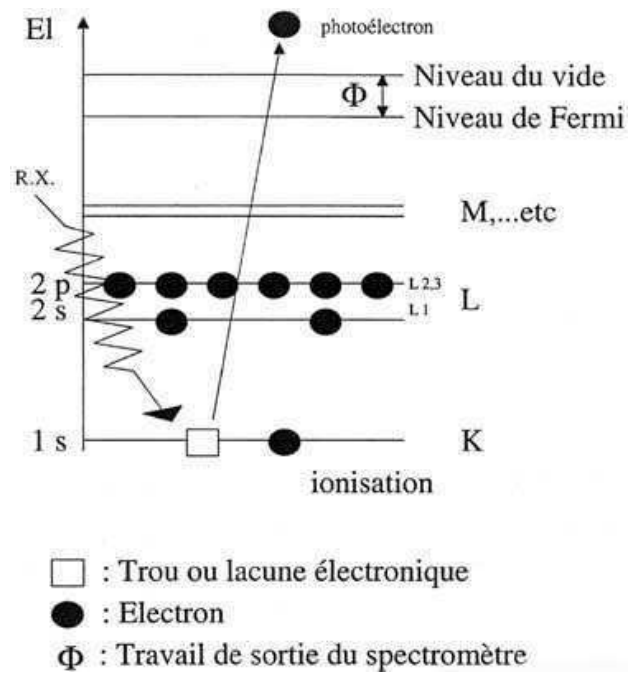


Figure 31 : processus d'émission d'un photoélectron situé sur le niveau électronique K de l'atome

II-2. Dispositif expérimental

La Figure 32 présente l'appareillage utilisé pour les analyses XPS. Il comprend une source de photons X, un analyseur de photons et un système de détection et de comptage.

Le spectromètre doit opérer sous vide afin que la surface analysée reste propre.

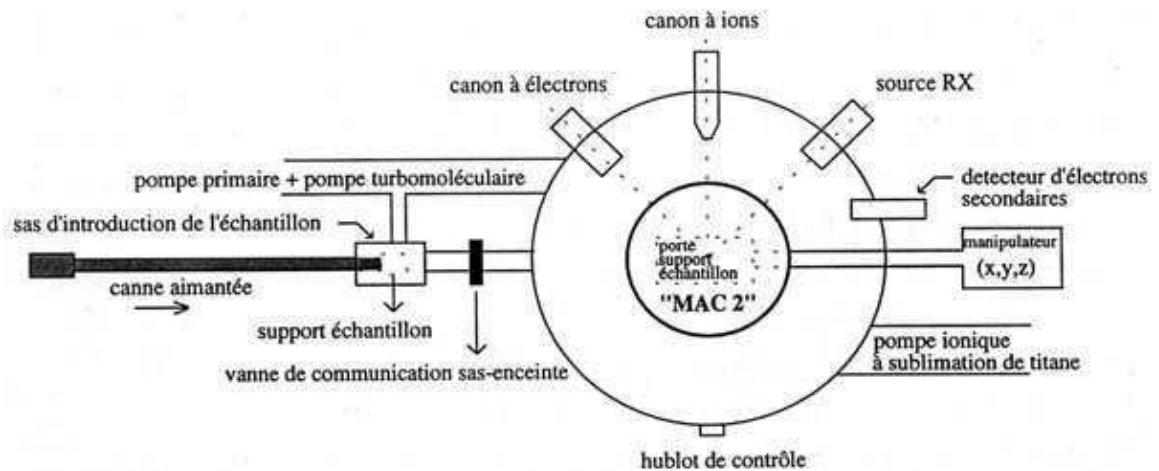


Figure 32 : dispositif expérimental d'analyses XPS

Les analyses XPS ont été effectuées à température ambiante sur un spectromètre SSI (Surface Science Instrument) monté sur un bâti ultravide de MECA-2000 et couplé à une boîte à gants. Ce spectromètre fonctionne avec la raie $K\alpha$ de l'aluminium (1486,6 eV) monochromatisée et focalisée (diamètre de spot 600 μm : la surface analysée est de l'ordre de 0,5 mm^2) ; la puissance est d'environ 10kVx10 mA soit 100 W (l'échantillon reçoit 1/40 de cette puissance émissive du fait de la

monochromatisation du faisceau de rayons X). L'analyse en énergie des électrons peut se faire selon deux modes :

- une analyse à énergie constante : les électrons sont retardés ou accélérés par l'optique d'entrée jusqu'à l'énergie d'analyse E (10 à 100 eV). La résolution en énergie est alors constante sur tout le domaine des énergies cinétiques.

- une analyse à résolution $\Delta E/E$ constante : il n'y a dans ce cas pas de potentiel retardateur. L'énergie d'analyse varie pendant la mesure (c'est ce mode que nous avons utilisé).

Le détecteur est généralement un multiplicateur d'électrons du type *channeltron* placé après la fente de sortie de l'analyseur. Cela permet d'amplifier le courant d'électrons d'un facteur 10^6 à 10^8 . La chaîne de comptage électronique et les alimentations fournissant les tensions de l'analyseur peuvent être pilotées par un ordinateur. Le système fente de sortie-détecteur peut être remplacé par un multidétecteur qui permet d'obtenir un gain en temps d'acquisition ou un gain d'intensité à temps d'acquisition constante.

Aucun traitement de surface ou décapage n'a été effectué sur les matériaux polyaromatiques étudiés afin d'éviter toute altération des liaisons chimiques.

Les effets de charge induits lors des analyses par la nature isolante de certains échantillons ont été minimisés par l'utilisation d'un canon à électrons lents (énergie des électrons : 5 eV). D'autre part, afin d'optimiser la neutralisation des charges superficielles, il s'est avéré utile de placer une grille de nickel très fine, reliée à la terre, à environ 2 mm au-dessus de l'échantillon. Cette grille fait alors office de cage de Faraday et permet aux électrons de compensation de mieux atteindre la surface analysée sans être perturbés par le champ électrique dû aux charges superficielles. Dans les conditions d'enregistrement, la résolution de l'appareil correspond à une largeur à mi-hauteur de la bande $4f_{7/2}$ de l'or égale à 0,9 eV. La pression résiduelle dans la chambre d'analyse est de l'ordre de $5 \cdot 10^{-8}$ Pa.

II-3. Analyse des spectres XPS

II-3-1. Forme des bandes XPS

La forme des bandes XPS dépend de l'appareillage (analyseur), de la radiation excitatrice et du temps de vie de l'état final (ion). Cette forme correspond à une dispersion énergétique des électrons émis par le solide, soit de type gaussienne (largeur de la bande proportionnelle à l'énergie cinétique des électrons), soit de type lorentzienne. La forme gaussienne est liée à l'analyseur et plus généralement aux facteurs d'appareillage, la forme lorentzienne, à la radiation $h\nu$ et au temps de vie de l'ion. La forme d'une bande XPS observée expérimentalement est intermédiaire entre une distribution de Lorentz et une distribution de Gauss (courbe de Voigt).

II-3-2. Analyse quantitative et élémentaire

La détermination de l'intensité du pic de photoélectrons s'effectue par la mesure de son aire (A). La soustraction du fond continu est réalisée grâce à des méthodes mathématiques de régressions linéaires (voir paragraphe II-3-3). L'aire (A₁) d'un pic de photoélectron d'un élément (1) est reliée à la concentration atomique (C₁) par l'équation suivante :

$$C_1 = \frac{A_1}{F_1} \bigg/ \sum_{i=1}^{i=n} \frac{A_i}{F_i}$$

où F₁(ou F_i) est le coefficient déterminé à partir d'échantillons de référence purs ou binaires comprenant théoriquement la section efficace d'ionisation de l'élément 1 (ou i) déterminée par Scofield [SCO76], la fonction de profondeur d'échappement des photoélectrons liée au libre parcours moyen du photoélectron de l'élément 1 ou i dans la zone analysée et la fonction de transmission de l'analyseur ; n est le nombre d'éléments différents présents dans le volume analysé et A_i est l'aire calculée du pic de photoélectrons considéré de l'élément i.

La somme des concentrations atomiques de tous les éléments est :

$$\sum_{i=1}^{i=n} C_i = 1 \quad \text{où } C_i \text{ est la concentration atomique de l'élément } i$$

L'intensité des bandes XPS, qui est proportionnelle au nombre d'électrons collectés, est donc une mesure de la concentration. D'autres facteurs interviennent dans ce calcul, certains sont inhérents à l'élément tel que la section efficace de photoionisation, l'énergie cinétique des électrons, d'autres sont liés à l'appareillage (flux de photons, aire analysée, facteur de transmission de l'analyseur, angle solide d'acceptance de l'analyseur) et enfin au solide (volume considéré, concentration de l'élément, libre parcours moyen de l'électron dans le solide, état de surface...).

Ainsi la mesure de l'intensité des bandes XPS et la connaissance des sections efficaces et des énergies cinétiques correspondantes permettent de déterminer la composition élémentaire d'un matériau, avec une incertitude de l'ordre de ~1%.

II-3-3. Traitement informatique des spectres

Les spectres de photoélectrons sont enregistrés en mode direct N(E) (nombre d'électrons collectés en fonction de l'énergie de liaison). Les traitements informatiques des spectres sont réalisés grâce à l'emploi d'un programme informatique 'COLUMBUS' développé par la société SSI. Les principales opérations sont:

- Le lissage des pics d'émission, qui permet de régulariser l'enveloppe du pic sans changer la forme globale initiale. Le lissage met en évidence les épaulements et les pics des bandes de valence par rapport au fond continu. Les fonctions de Savitsky et Golay [SAV64] ou de transformée de Fourier [MAD80] sont utilisées.

- La soustraction du fond continu, qui est effectuée afin de corriger les distorsions des pics d'émission. Cette opération est utilisée lors des procédures de décomposition ou de mesures d'aires. La méthode de Shirley [SHI72] (soustraction de fond continu non linéaire) est employée.
- La décomposition théorique des pics, qui est effectuée sur la base de fonctions mathématiques, mélanges de gaussiennes (80%) et de lorentziennes (20%) grâce à un programme de type moindre carré basé sur la méthode de Sherwood [TOU87]. Elle permet de mettre en évidence, à partir de la connaissance préalable de liaisons référencées, les liaisons chimiques ou les environnements variés pour un même élément.
- Enfin, l'analyse quantitative, qui est réalisée à l'aide des facteurs d'intensité calculés par Scofield [SCO76].

Les analyses XPS ont été effectuées en collaboration avec l'Université de Pau.

III. Diffraction des rayons X

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques qui interagissent avec les électrons de la matière. Les électrons de l'échantillon répondent au champ oscillant appliqué par le flux de rayons X. Ces particules chargées émettent leur propre champ magnétique identique en phase avec le rayonnement incident. Le champ résultant, qui se propage radialement depuis les centres diffractants, est l'onde diffusée. L'interaction rayons X-matière est faible aux faibles énergies. La longueur d'onde des rayons X utilisés en cristallographie est de l'ordre de 0,1 nm. Le rayon de la sphère d'Ewald vaut $\sim 20 \text{ nm}^{-1}$, rayon suffisamment petit pour justifier, par opposition à la diffraction électronique, l'enregistrement de toute l'information sur un film circulaire. Deux méthodes de diffraction des RX sont utilisées pour étudier les matériaux carbonés : diffraction par réflexion sur poudre et diffraction par transmission.

III-1. Diffraction par les poudres

III-1-1. Principe

La poudre est soumise à un rayonnement X monochromatique, qui est produit par une anticathode à numéro atomique moyen (par exemple cuivre, molybdène) excitée à la tension optimale d'émission du rayonnement caractéristique ; un monochromateur sélectionne la raie $K\alpha$. L'échantillon est polycristallin. En admettant que la partie irradiée de la préparation contient un très grand nombre de cristallites, à désorientation parfaitement statistique, il existe toujours parmi eux un certain nombre qui présente au faisceau une famille de plans (hkl) donnée sous une incidence θ compatible avec une réflexion sélective d'ordre n , ce qui est exprimé par la condition de Bragg : $2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}=n\lambda$. Le lieu des rayons diffractés est un cône de révolution ayant le faisceau incident pour axe (ie \mathbf{k}_0) et 2θ pour demi-angle au sommet (Figure 33).

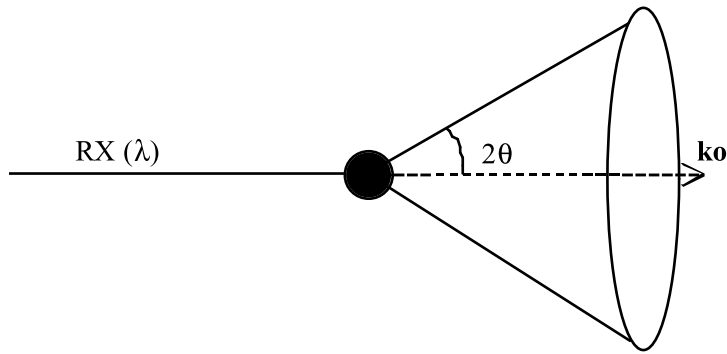


Figure 33 : représentation du cône de révolution suivant la direction du faisceau de RX incident

Pour les ordres de réflexion successifs, on obtient une famille de cônes de révolution coaxiaux. Quel que soit le mode d'enregistrement utilisé du spectre de diffraction (films, diffractogrammes à détecteur...), on obtient un diagramme $I(2\theta)$ formé de pics correspondant aux réflexions hkl.

III-1-2. Dispositif expérimental

L'appareil utilisé pour les caractérisations structurales est un diffractomètre Seifert XRD3000T à compteur utilisant une anticathode de cuivre bombardée par des électrons accélérés par une différence de potentiel de 40kV produisant un rayonnement de 0,15406 nm. La Figure 34 représente le schéma du diffractomètre à poudre utilisé.

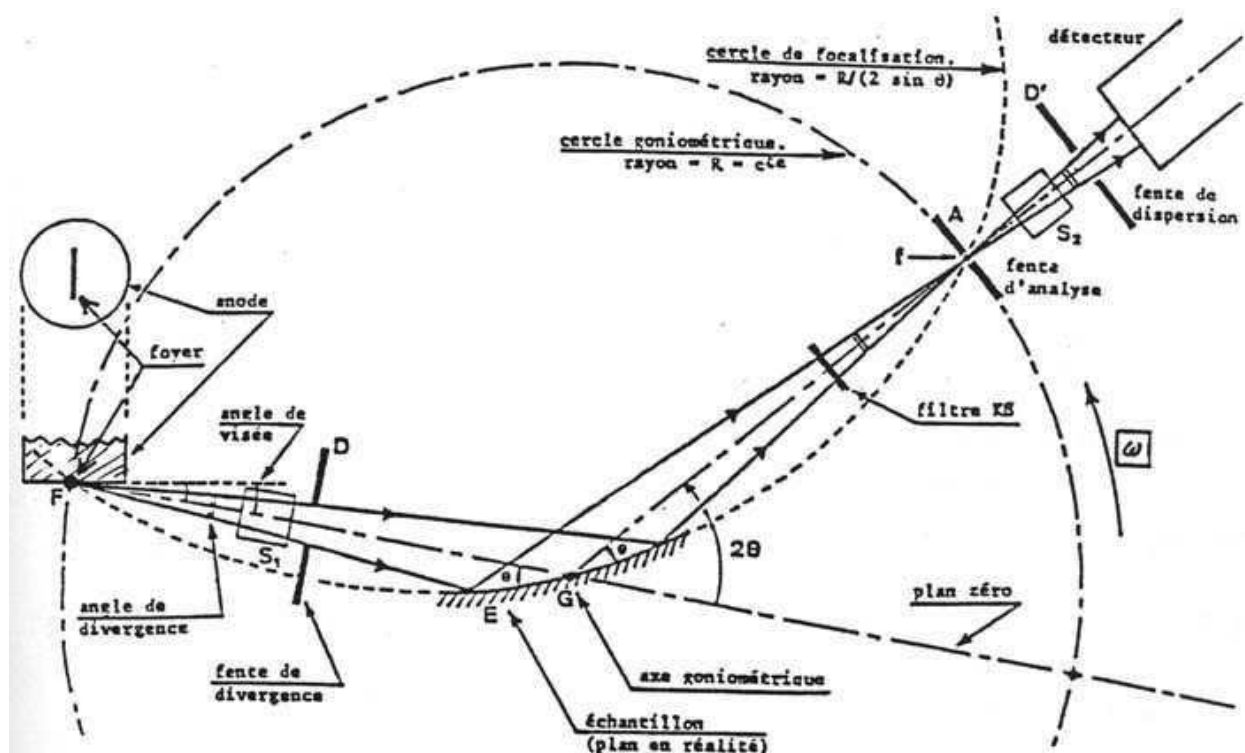


Figure 34 : schéma du diffractomètre sur poudre

L'échantillon en poudre est placé sur un porte-échantillon en dural. Les réseaux d'atomes produisent des interférences avec le faisceau de RX et en diffractent une partie dans des directions particulières dépendant des distances interatomiques. Le relevé des angles de diffraction est réalisé grâce

à un goniomètre. L'échantillon effectue une rotation d'un angle θ par rapport au faisceau incident, tandis que le détecteur tourne d'un angle 2θ . La mesure du diagramme $I(2\theta)$ s'effectue point par point. L'échantillon et le détecteur avancent pas à pas (pas réglable suivant la précision désirée) ; à chaque pas, la durée du comptage est constante améliorant les erreurs statistiques. De cette façon, l'intensité diffractée $I(hkl)$ obtenue est plus précise en intégrant les comptages le long d'un pic et en soustrayant l'intensité du fond continu de part et d'autre du pic dans le même domaine angulaire total. L'acquisition du diffractogramme est pilotée automatiquement par un ordinateur qui effectue aussi le traitement de ces diagrammes de diffraction à l'aide du logiciel 'Analyse'. Nous obtenons ainsi l'indexation du diagramme de diffraction d'un échantillon polycristallin grâce à un rayonnement X monochromatique.

III-1-3. Application aux carbones polyaromatiques

Certains carbones polyaromatiques présentent des orientations texturales préférentielles (anisotropie) d'où la nécessité d'une préparation soignée de la poudre. Les conditions opératoires pour l'acquisition des spectres sont, pour une fente de 0,1 mm, une mesure point par point avec un pas de 0,02 pour une durée de 2s à chaque pas. Tous les échantillons carbonés étudiés sont broyés et mélangés avec une poudre standard de silicium afin de s'affranchir, dans la forme des raies, de la fonction de distribution de la longueur d'onde du faisceau incident et de la fonction de transfert instrumentale liée au système de diffraction utilisé (optique, monochromateur). La forme des raies obtenues ne dépend que de la fonction échantillon liée à la nature du produit diffractant (taille des grains, contraintes...). Les diagrammes RX obtenus permettent la détermination du paramètre structural d_{002} , qui est la distance moyenne entre deux couches de graphènes et les paramètres nanotexturaux L_{10} et L_{002} , qui représentent les dimensions de l'empilement polyaromatique cohérent respectivement dans la direction perpendiculaire et parallèle à l'axe c des matériaux carbonés étudiés. Ces paramètres sont respectivement calculés par la formule de Warren et Bodenstein (WB) utilisant la réflexion 10 (avec un facteur correctif 1,77 tenant compte du profil de bande) [WAR66] et la formule de Sherrer (SH) utilisant la réflexion 002 :

$$L_{10} = \frac{1,77\lambda_{rx}}{B_{1/2} \cdot \cos\theta} \quad (\text{WB}) \qquad L_{002} = \frac{0,89\lambda_{rx}}{B_{1/2} \cdot \cos\theta} \quad (\text{SH})$$

où λ est la longueur d'onde de la radiation incidente ($\text{CuK}\alpha$), θ est l'angle de Bragg et $B_{1/2}$ est la largeur à mi-hauteur de la réflexion tenant compte de la correction instrumentale.

L_{10} (ou L_{100}) et L_{002} correspondent respectivement aux valeurs de L_a et L_c habituellement trouvées dans la littérature [BOU65] (cf. paragraphe II-1-1, chap I). Dans nos notations, nous utiliserons toujours L_{10} , bien que pour des matériaux présentant un certain degré de graphitisation, la bande 10 se transforme en une réflexion à trois indices 100.

III-2. Diffraction par transmission

III-2-1. Méthode expérimentale

Le principe de diffraction est le même que celui précédemment décrit (relation de Bragg), sauf que la diffraction se fait par transmission et non par réflexion.

Nous avons utilisé un goniomètre Kappa CCD NONIUS (Figure 35) habituellement consacré à la caractérisation structurale des monocristaux (détermination des paramètres de maille).

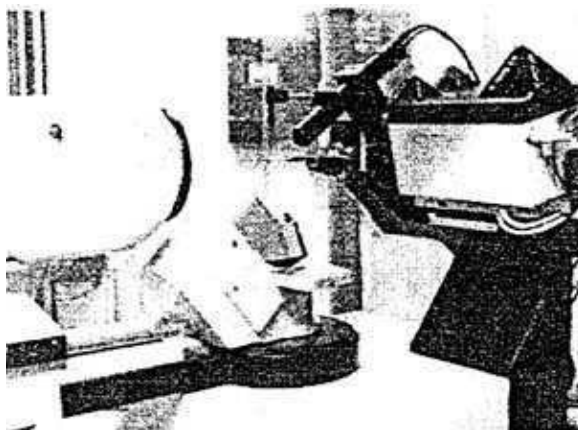


Figure 35 : diffractomètre automatique Kappa CCD

Dans notre travail, l'utilisation de cet appareil a été adaptée à l'étude de mèches de fibres. Pour cela, une mèche est introduite dans deux segments de gaine thermorétractable que l'on espace de quelques millimètres. Cet échantillon est alors placé sur une tête goniométrique et centré en position verticale de telle manière que la partie centrale non gainée de la mèche soit baignée perpendiculairement par le faisceau monochromatique de RX. Les rayons X, émis par un tube à anticathode au molybdène, sont rendus monochromatiques pour la radiation $K\alpha$, par une lame orientée de graphite. L'intensité diffractée pour chaque direction du faisceau (c'est-à-dire pour chaque angle de diffraction 2θ) est enregistrée à l'aide d'une caméra CCD placée à une distance de 40 mm de l'échantillon. Pendant l'acquisition d'un cliché, l'échantillon effectue une rotation de 360° autour de son axe. L'image de diffraction collectée est analogue à celle qui serait obtenue pour la diffraction électronique, mais sur un volume 10^6 fois supérieur ; l'angle de diffraction θ et l'angle φ sont explicités (Figure 36).

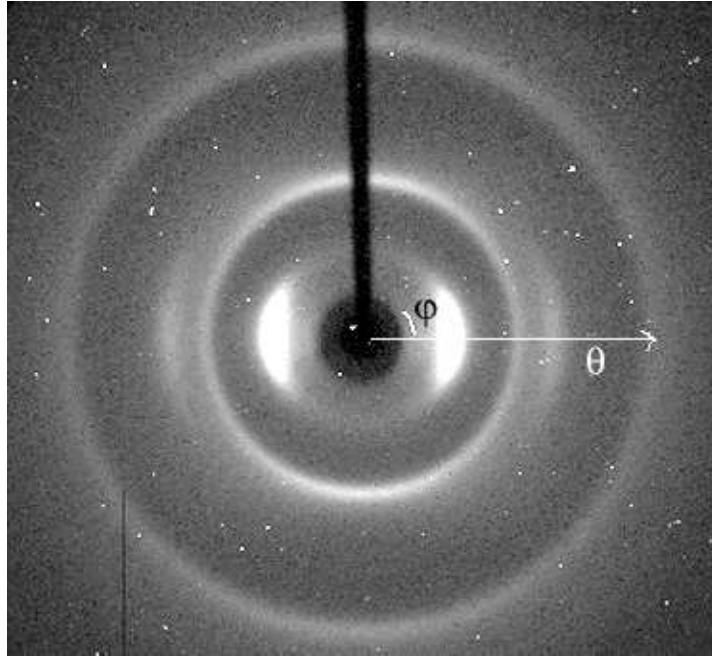


Figure 36 : diagramme de diffraction pour une fibre ex-brai P25

Cette technique permet d'extraire des informations structurales et nanotexturales précieuses, mais elle requiert un traitement informatique long et complexe.

III-2-2. Traitement informatique

L'image de diffraction permet d'apprécier la taille des domaines diffractants et leur orientation par rapport à l'axe de la mèche. L'axe du faisceau de RX incident est perpendiculaire à l'image observée, la projection de l'axe de rotation de l'échantillon est confondue avec l'ombre du puit (verticale sur l'image). Ainsi, la symétrie du phénomène de diffraction amène chaque quadrant de l'image à contenir les mêmes informations, une demi-image moyenne est calculée à partir de l'image entière puis un quart d'image moyenne à partir de la demi-image moyenne. Cette méthode minimise les erreurs grâce à l'obtention d'un quart d'image moyenne. Enregistrer les variations de l'intensité diffractée pour un vecteur de diffusion de longueur croissante dans la direction $\varphi=0$ (perpendiculaire à l'axe de la mèche) permet, autour de l'angle de diffraction 2θ caractéristique de la réflexion 002, le calcul de la dimension L_{002} des entités diffractantes cohérentes. De même, pour un vecteur de diffusion croissant dans la direction $\varphi=90$ (parallèle à l'axe de la fibre), la variation de l'intensité diffractée permet, autour de l'angle de diffraction 2θ caractéristique des lignes 10, le calcul de la dimension L_{10} de ces entités cohérentes. Ces paramètres sont obtenus respectivement en lissant la courbe $I=f(2\theta)$ et en modélisant les réflexions 10 et 002 par une gaussienne (formule de Scherrer). La largeur instrumentale du dispositif est déterminée à l'aide du Si monocristallin pour une distance réticulaire voisine de celle étudiée dans l'échantillon. Un autre paramètre intéressant qui peut être obtenu par cette méthode est l'angle de désorientation ϕ des cristallites par rapport à l'axe de la fibre. La variation de l'intensité diffractée de la réflexion 002 est étudiée en fonction de θ pour chaque valeur de φ . La mesure de la surface de chaque courbe $I=f(\theta)$ pour chaque

valeur de φ permet de tracer la courbe $S=f(\phi)$ avec ϕ définie comme $\cos \phi = \cos \theta \cdot \cos \varphi$. Cette courbe est ensuite approximée par une gaussienne dont la largeur à mi-hauteur permet de définir l'angle de désorientation ϕ des cristallites par rapport à l'axe de la fibre [BAC73]. Cette étude a été menée en collaboration avec B. Lavelle au CEMES à Toulouse.

IV. Conclusion

Toutes les méthodes expérimentales décrites sont utilisées pour caractériser les matériaux polyaromatiques. La complémentarité des techniques permet d'accéder à l'information structurale (MET, diffraction) et chimique (EELS, XPS).

Chapitre III Etude du rôle des hétéroatomes et des contraintes dans l'élaboration des fibres PAN

L'évolution chimique et structurale d'un précurseur de fibre de carbone, le polymère polyacrylonitrile (PAN), est étudié au cours des différentes étapes du processus de fabrication de la fibre de carbone, incluant l'étape de stabilisation et de carbonisation (cf. chapitre I-III-1-1). A chaque palier de température, pendant ces deux étapes, un échantillon de fibre est prélevé puis analysé.

L'analyse chimique quantitative élémentaire et l'étude des liaisons chimiques de ces échantillons carbonés ont été réalisées grâce à la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS, ELNES) et à la spectroscopie de photoélectrons (XPS). D'autre part, la microscopie électronique en transmission (imagerie, diagramme de diffraction) a apporté des informations complémentaires importantes sur la structure, la nanotexture et la texture de ces matériaux.

I. Problématique

Le polymère PAN est un précurseur fréquemment utilisé et étudié pour la fabrication des fibres de carbone haute résistance. 70 à 80 % des fibres de carbone commerciales dérivent du polymère PAN ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CN})-$)_n. Il concurrence deux autres importants précurseurs de fibres de carbone que sont le brai et la rayonne du fait des raisons suivantes :

- sa structure, schématisée sur la Figure 37, favorise une pyrolyse rapide sans modification importante de sa structure initiale et de l'orientation préférentielle de ses chaînes moléculaires le long de l'axe de la fibre qui est présent dans le précurseur fibreux.

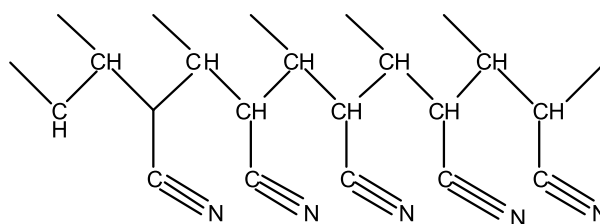


Figure 37 : formule de la structure du poly(acrylonitrile) – PAN isotactique

- son haut degré d'orientation préférentielle des chaînes moléculaires est favorisé durant l'étape de filage, où il peut être étiré jusqu'à 800%, mais aussi durant l'étape de stabilisation où il devient plastique à $\sim 180^\circ\text{C}$.

Les fibres PAN contiennent des hétéroatomes : azote (N) et oxygène (O), qui proviennent respectivement du précurseur et de l'étape de stabilisation. Des études réalisées par Oberlin et al [OBE86] ont montré que la teneur en hétéroatome du précurseur joue un rôle prédominant dans la structure finale des fibres de carbone. En particulier, la teneur en azote du précurseur PAN et son élimination durant l'étape de carbonisation gouvernent les propriétés mécaniques (contrainte à rupture, module de Young...) de la fibre de carbone obtenue [DEU91].

Le but de ce chapitre est de comprendre la relation entre l'étendue de l'ordre moléculaire (la nanotexture, la texture, la structure) et la composition chimique des fibres de carbone obtenues durant les différentes étapes de synthèse. Ces paramètres qui gouvernent la transformation du polymère PAN en fibre de carbone n'ont pas été clairement identifiés. C'est ce que nous essayerons d'identifier, en suivant l'évolution de la teneur en hétéroatomes et la nature des liaisons chimiques (N et O lié à C) durant les différentes étapes de synthèse. Cette étude sera effectuée grâce à la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS), la microscopie électronique à transmission (MET), la spectroscopie de photoélectrons (XPS) et la spectroscopie IR (FT-IR).

II. Conditions expérimentales

II-1. Echantillonnage

Un large éventail d'échantillons PAN a été étudié. Ces matériaux ont été synthétisés en Inde par R. Mathur à partir d'un précurseur PAN fibreux (commercialisé par Courtaulds) suivant un même protocole expérimental comportant deux étapes : la stabilisation et la carbonisation. Le précurseur PAN Courtaulds, utilisé pour la synthèse des fibres PAN, est caractérisé par une structure isotactique (Figure 37), une température de transition vitreuse $T_g = 85^\circ\text{C}$ et un poids moléculaire $M_w = 86\,200$ u.a. Ces conditions expérimentales mises en place par R. Mathur [MAT94] sont analogues au protocole utilisé pour la synthèse des fibres commerciales ex-PAN. Le polymère PAN est un précurseur organique qui supporte d'être étiré durant la carbonisation primaire, ce qui lui confère une anisotropie moléculaire locale [OBE86].

La stabilisation est atteinte grâce à une montée en température progressive (vitesse de chauffe de $5^\circ\text{C}/\text{min}$), sous atmosphère oxydante (air), du précurseur PAN fibreux jusqu'à 250°C . A cette température, l'échantillon subit un palier isotherme de 30 min. Si aucune charge n'est appliquée, le rétrécissement observé dans la fibre est de l'ordre de 10 à 15 %. Cette étape s'accompagne d'une perte de poids et de la cyclisation des chaînes moléculaires en 'ladder polymer' [GRA70] (Figure 38).

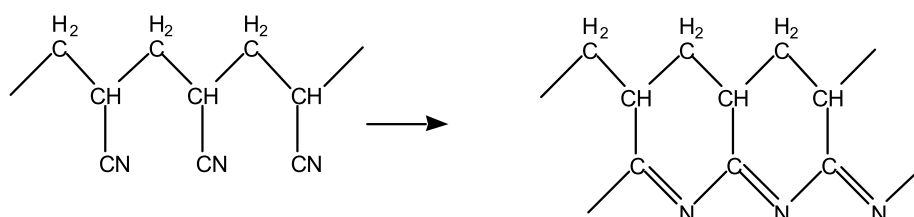


Figure 38 : structure cyclique azotée en échelle ('ladderpolymer') [GRA70]

La stabilisation est considérée comme l'étape la plus importante, puisqu'elle gouverne la structure finale de la fibre et permet l'amélioration de ses propriétés physiques. En ce qui concerne la stabilisation, trois séries d'échantillons sont comparées dans cette étude :

- Série 1 : le précurseur PAN Courtaulds fibreux est enroulé sur un tambour en verre au cours de l'étape de stabilisation : la tension ainsi imposée permet d'éviter un rétrécissement trop important des dimensions de la fibre. La spécificité de ces échantillons est d'être étirés.
- Série 2 : le précurseur PAN Courtaulds fibreux ne subit aucune tension lors de l'étape de stabilisation. La fibre n'est pas étirée.
- Série 3 : le précurseur PAN Courtaulds fibreux est dissous dans du diméthylformamide (DMF) à température ambiante : il précipite ensuite sous l'action d'eau glacée sous la forme d'un film, qui est broyé. L'excès de DMF est dissous dans l'eau et le PAN poudreux résultant subit l'étape de stabilisation.

Les matériaux PAN stabilisés sont ensuite transformés en fibres de carbone pour la série 1 et 2 et en poudres de carbone pour la série 3 lors de l'étape de carbonisation. Cette étape correspond à une pyrolyse lente sous atmosphère inerte avec une vitesse de chauffe de 5°C/min à différentes températures jusqu'à 1000°C. La température finale de traitement thermique (TTT) est de 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 et 1000°C. Le matériau carboné subit un palier isotherme de 30 min à chaque TTT. Nous appellerons nos objets 'PAN TTT', avec TTT : la température finale de chaque traitement thermique. Les échantillons analysés lors de cette étude sont :

- le précurseur PAN fibreux (PAN 0), qui est le même pour la série 1 et 2
- le précurseur PAN poudre (PAN 0-DMF) obtenu à partir du PAN 0 dissous dans du DMF
- les matériaux PAN stabilisés (PAN 250) pour chaque série : série 1 et 2 (fibres) et série 3 (poudre)
- les matériaux PAN stabilisés puis carbonisés pour chaque série. Par la suite, la dénomination de 'PAN 300-s1' correspondra à la fibre PAN stabilisée, étirée soumise à la carbonisation à 300°C.

II-2. Méthodes d'investigation

L'étude des matériaux PAN a été effectuée en utilisant différentes techniques telles que l'EELS, la MET, l'XPS et la FT-IR. Ces techniques nous ont permis de suivre l'évolution nanotexturale, structurale ainsi que l'évolution de la composition chimique et de la nature des liaisons des matériaux PAN étudiés.

Pour l'analyse en EELS et MET, des échantillons transparents aux électrons sont nécessaires. Nous avons donc préparé soit des sections fines (~ 50 nm) en utilisant la technique de préparation par ultramicrotomie (coupe longitudinale des fibres enrobées dans de la résine époxy (série 1 et 2)) soit des dépôts de poudre pour les échantillons non fibreux (série 3) (broyage effectué dans un creuset en carbure de bore) (cf. annexe II). Les deux types d'échantillons sont déposés sur une grille de carbone à trous.

Les expériences EELS ont été conduites sur le microscope Philips CM20 à 100kV équipé d'un spectromètre GATAN (PEELS). Les spectres EELS ont été enregistrés en mode diffraction avec des conditions spécifiques afin de minimiser les variations dues aux effets d'anisotropie (voir chapitre V) : α (angle de convergence) = 5,1 mrd, β (angle d'acceptance) = 0,5 mrd pour les faibles pertes d'énergie (Figure 23-chapitre II) et α = 5,1 mrd, β = 6,14 mrd pour les pertes d'énergie lointaine (cf. annexe IV-angle magique). La taille de la sonde utilisée était d'environ 100 nm et la résolution en énergie de 0,8 à 0,9 eV. Dans toutes les expériences, le filament LaB₆ a été désaturé afin de minimiser les effets d'irradiation sur les échantillons carbonés et d'optimiser la résolution en énergie. Dans les spectres ELNES obtenus, la position du seuil d'excitation de l'azote (N-K) est calibrée en utilisant une référence de nitrure de bore hexagonal (h-BN) dispersée sur les échantillons PAN [JAO95]. Les hétéroatomes sont présents en si faible quantité (< 1% at) qu'un programme de correction de gain est utilisé pour mesurer avec une précision plus grande la composition chimique (cf. chapitre II).

Les clichés de diffraction électronique et les images MET ont été réalisés en utilisant le microscope Philips CM30. Comme mentionnée au chapitre II, une tension de 150 kV a été utilisée afin d'éviter les dégâts d'irradiation susceptibles de modifier à la fois la nanotexture et la structure des matériaux étudiés.

Les expériences XPS ont été menées, à température ambiante, sur un spectromètre SSI (Surface Science Instrument) monté sur un bâti ultravide de MECA-2000. Ce spectromètre fonctionne avec la raie K_{α} de l'aluminium (1486,6 eV) monochromatisée et focalisée. Le diamètre du spot utilisé était de 600 μm et la surface analysée de l'ordre de 0,5 mm^2 . Aucun traitement de surface ou de décapage n'a été effectué avant analyse. Pour calibrer les pics XPS des matériaux PAN, l'énergie de liaison du carbone 1s correspondant au carbone graphitique a été prise à 284,6 eV [WAN94].

Les spectres IR des échantillons PAN ont été réalisés sur un spectromètre Perkin Elmer FT-IR utilisant la méthode de la pastille KBr entre 400 et 4000 cm^{-1} . Le fond continu provenant du CO_2 de l'air a été soustrait de chaque spectre IR.

III. Analyse structurale, texturale et nanotexturale

L'évolution de la structure, texture et nanotexture (cf. chapitre I) des trois séries d'échantillons PAN est suivie à l'aide des images de microscopie et des clichés de diffraction électronique.

III-1. Structure

Tous les échantillons PAN sont encore turbostratiques à la plus haute température de carbonisation (1000°C). Les clichés de diffraction électronique, effectués entre 250 et 1000°C, ont permis de suivre le passage, des matériaux PAN carbonés, d'une structure amorphe à une structure turbostratique. La Figure 39a) montre le cliché de diffraction électronique du PAN 500-s1, sur lequel on distingue à peine deux anneaux larges et diffus, typique d'une structure amorphe. Sur le cliché obtenu pour le PAN 1000-s1 (Figure 39b), l'apparition de l'arc 002 est caractéristique de l'établissement de la structure turbostratique dans le matériau. L'ordre turbostratique apparaît pour les trois séries d'échantillons à la température de 800°C.

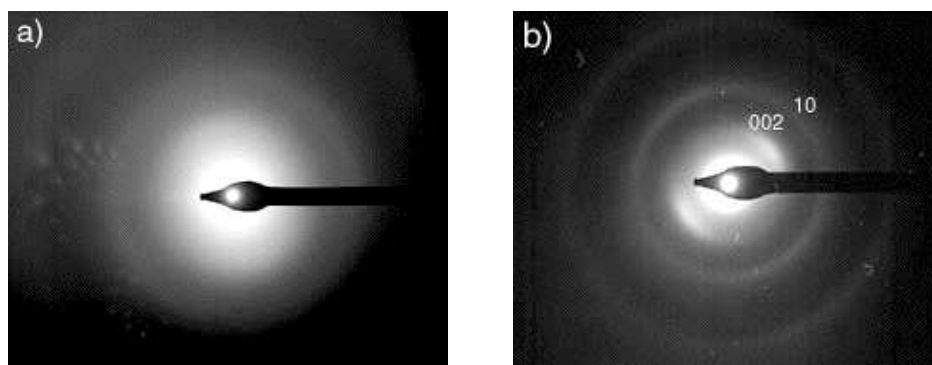


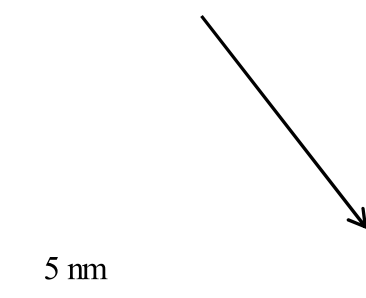
Figure 39 : diagramme de diffraction a) structure amorphe PAN 500-s1 b) turbostratique PAN 1000-s1

III-2.Texture

Comme l'illustre le cliché METHR de la Figure 40a, pour une coupe longitudinale, les échantillons PAN des séries 1 et 2 ont une texture anisotrope, fibreuse. Celle-ci est plus évidente pour les TTT élevées. Les couches de graphènes sont toutes orientées parallèlement à l'axe de la fibre avec des fluctuations d'orientation importantes. La texture de la coupe transverse (non montrée ici) est en revanche isotrope, les 'paquets' de graphènes y sont associés avec une orientation aléatoire de façon à former un réseau poreux cylindrique aux rayons de courbures nanométriques. Ceci a déjà été observé par Guigon [GUI85] lors de l'étude de fibres ex-PAN commerciales.

Les échantillons de la série 3 présentent une texture isotrope (Figure 40b). Ceci n'est pas surprenant du fait de leur micro-morphologie sphérique (poudres). Ils possèdent une porosité aux rayons de courbure nanométriques (équivalente aux séries 1 et 2) et aux pores sphériques.

a)



b)

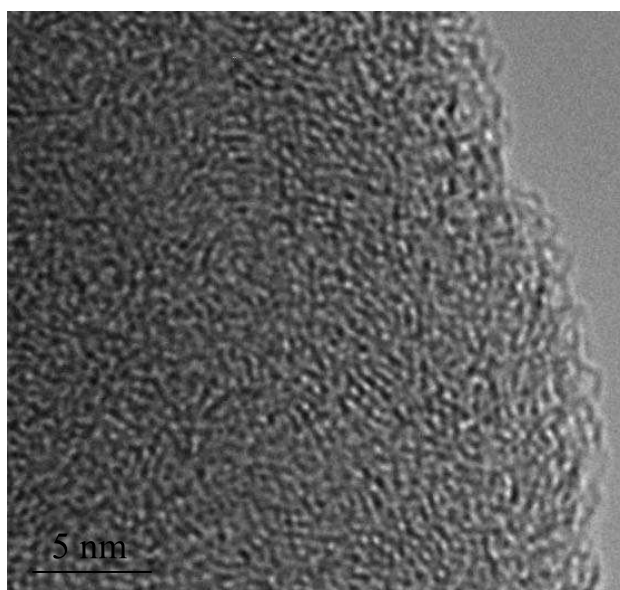


Figure 40 a et b : image de MET caractéristique respectivement de la série 1 et 3 à 1000°C

III-3. Nanotexture

Ce sont les paramètres nanotexturaux, tels qu'ils sont définis au chapitre II, qui permettent de comparer quantitativement l'arrangement des graphènes. Les paramètres L_1 , L_2 , L_c et N ont été mesurés pour les trois séries d'échantillons à 1000°C à partir de plusieurs clichés MET (Tableau 5). Une moyenne a été effectuée sur une trentaine de clichés ; l'erreur de mesure est d'environ 10%. La détermination précise de ces paramètres nanotexturaux est délicate en raison de leurs faibles valeurs. On peut y ajouter les effets d'épaisseur, qui conduisent à une convolution des informations provenant des volumes incohérents, et rendent parfois les mesures difficiles.

Echantillons	L_1 (nm)	L_2 (nm)	L_c (nm)	N
Série 1	1,1	2	1,1	2-3
Série 2	1	1,6	1	2
Série 3	0,8	1,9	0,8	2

Tableau 5 : paramètres nanotexturaux pour le PAN 1000-s1,2 et 3

Les valeurs de ces paramètres nanotexturaux confirment une organisation nanométrique des entités cohérentes. Ces valeurs augmentent très légèrement de la série 3 à la série 1 ; c'est cette dernière série qui présente cependant les paramètres nanotexturaux les plus élevés.

IV. Analyse chimique

IV-1. Perte de poids

Avant d'effectuer une analyse chimique quantitative des matériaux PAN étudiés, nous reportons ici la simple mesure de la perte de poids qu'ont subi les matériaux étudiés pendant chaque palier de traitement thermique. Les échantillons sont pesés avant et après l'étape de carbonisation pour chaque température (de 300 à 1000°C, en atmosphère azotée). Les modifications de poids sont enregistrées et reportées sur la Figure 41. Cette courbe de perte de poids permet d'extraire des éléments de comparaison intéressants pour la compréhension des évolutions structurales et chimiques. Plus le traitement thermique durant la carbonisation augmente, plus la perte de poids est importante. Ceci n'est pas surprenant puisque la carbonisation de matériaux PAN stabilisés s'accompagne du départ d'effluents comme HCN, N_2 , NH_3 , CO, CO_2 [DEU89, FIT86]. La perte totale de poids est plus importante pour la série 3, qui présente l'ordre moléculaire le plus faible, comparée aux séries 1 et 2. Pour la série 3, jusqu'à 500°C, la perte de poids est rapide, puis devient moindre jusqu'à 1000°C. La différence de comportement de la série 1 à 3 provient de la diminution de l'anisotropie moléculaire du précurseur PAN initial. Les échantillons de la série 1 à 3 diffèrent l'un de l'autre par une diminution de l'ordre moléculaire. Cette variation d'ordre n'explique cependant pas entièrement la différence de perte de poids dans les échantillons. En effet, celle-ci est trouvée plus faible pour la série 2, qui possède un ordre moléculaire intermédiaire relativement aux séries 1 et 2. Ces points seront discutés plus loin.

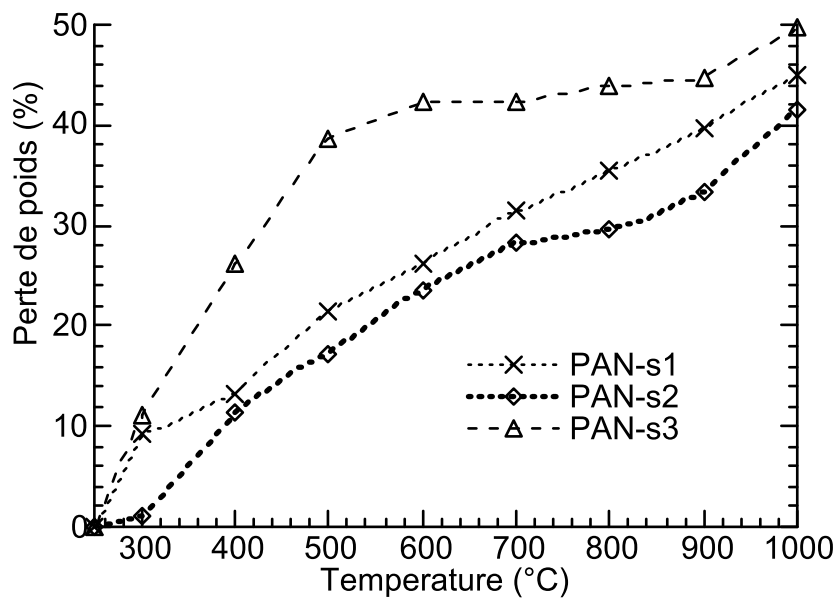


Figure 41 : évolution de la perte de poids pour chaque série d'échantillons PAN avant et après la carbonisation pour chaque température (de 300 à 1000°C)

IV-2. Analyse chimique par EELS

La mesure précise de la composition chimique est essentielle au suivi et à la comparaison de l'évolution structurale des séries entre elles. Les éléments chimiques détectés par EELS et XPS sont le carbone (C), l'azote (N), l'oxygène (O), le potassium (K), le sodium (Na), le calcium (Ca) et le chlore (Cl). On peut tout d'abord mentionner les éléments K, Na, Ca et Cl. Ils sont présents à l'état de traces et répartis de façon non uniforme dans les échantillons. Les éléments les plus lourds ont aussi été détectés par spectroscopie de dispersion des rayons X (EDXS). La Figure 42 illustre, pour l'échantillon PAN 250-s1, la signature particulière du spectre EELS au seuil K du carbone lorsque du potassium est présent. Cette signature est comparée à des spectres de références de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) posé sur différents substrats de carbone. Les deux références utilisées diffèrent par leurs compositions chimiques (échantillon $K_2Cr_2O_7-1 : C_x+K_2Cr_2O_7$, échantillon $K_2Cr_2O_7-2 : C_y+K_2Cr_2O_7$).

Dans nos échantillons, le potassium provient du processus de fabrication du précurseur PAN fibreux par l'addition de thiocyanate de potassium (KSCN) dans le bain de coagulation durant l'étape de filage. Pour les autres éléments comme Na, Ca, Cl, ils proviennent soit de la fabrication des échantillons [MAT94], soit du processus de préparation des échantillons pour l'observation en microscopie. Ces éléments ne jouent pas un rôle essentiel dans le processus de préparation des fibres [FIT86]. Notre étude se focalisera sur les éléments C, N et O.

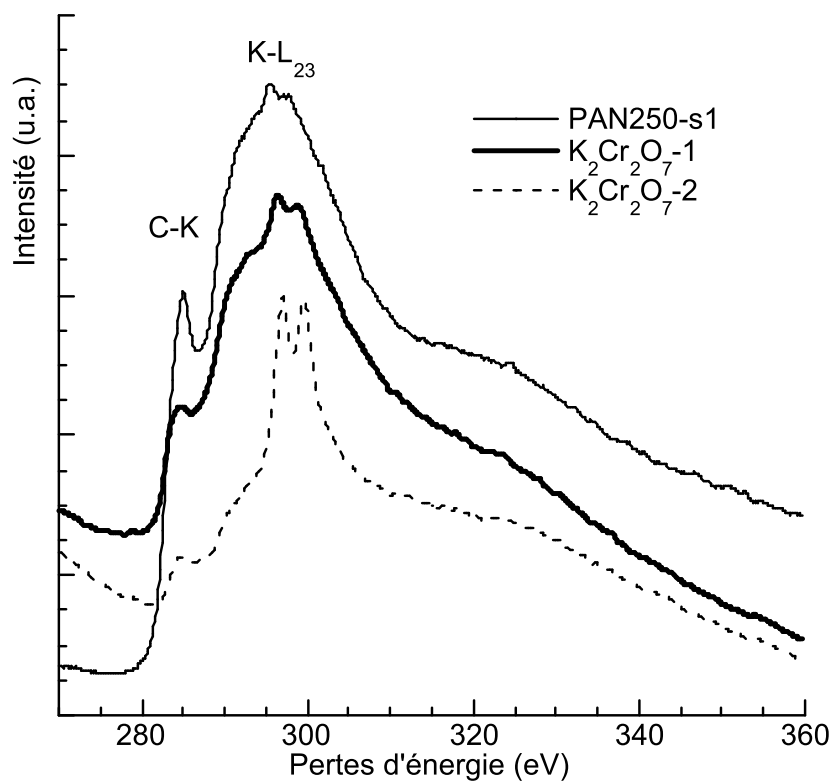


Figure 42 : spectre EELS au seuil K du carbone pour le PAN 250-s1. Les spectres sont comparés à deux spectres de référence de dichromate de potassium contenant du carbone

Les variations de la teneur en C, N et O pour les trois séries d'échantillons sont mesurées en premier lieu en EELS. Les mesures EELS ont été effectuées sur plusieurs zones de chaque échantillon qui se révèlent chimiquement homogènes à l'échelle de la sonde (~ 100 nm). La Figure 43 montre une série de spectres corrigés des variations de gain représentant l'évolution des seuils K du carbone, de l'azote et de l'oxygène (respectivement à 285, 399 et 532 eV) en fonction de la température de traitement thermique pour certains échantillons de la série 2.

Les signatures des seuils K de l'azote et de l'oxygène sont de plus en plus marquées jusqu'à des températures de 250°C-300°C, puis s'estompent quand la température de traitement thermique augmente à nouveau. Le même comportement est observé dans les deux autres séries. La quantité globale d'azote et d'oxygène varie pendant le traitement thermique de 2-20 %at et 1 à 10 %at.

Pour bien comparer les variations de composition chimique des hétéroatomes N et O dans nos échantillons, nous donnons les compositions en N et O relativement au C. Ceci suppose que la composition en carbone varie peu ou pas. Ce qui est le cas comme le montre la Figure 43, où le carbone reste à peu près constant, et des mesures équivalentes données par la littérature [FIT88].

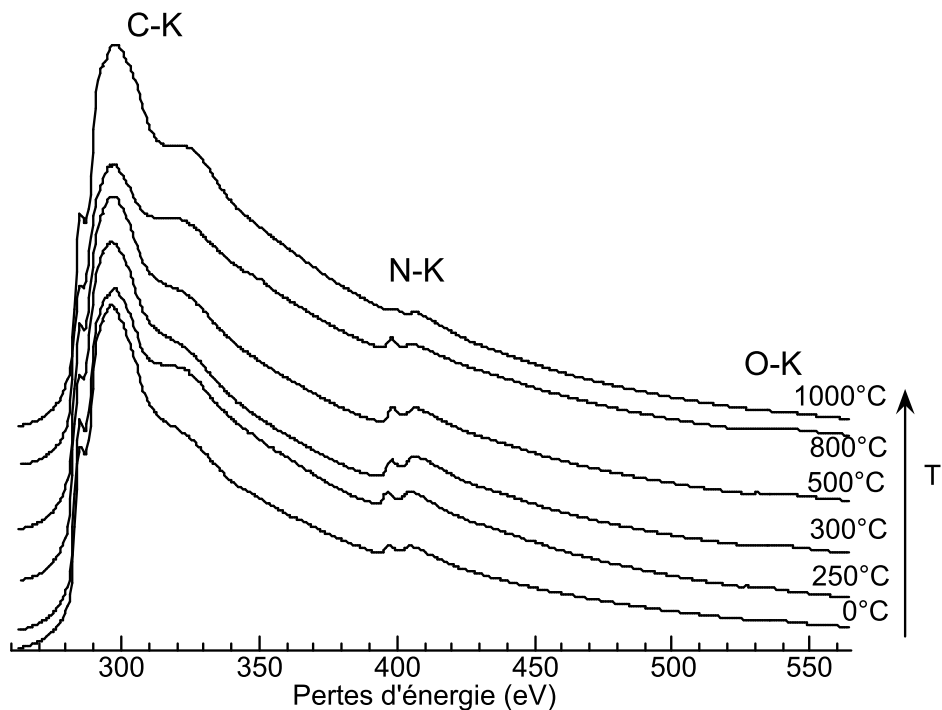
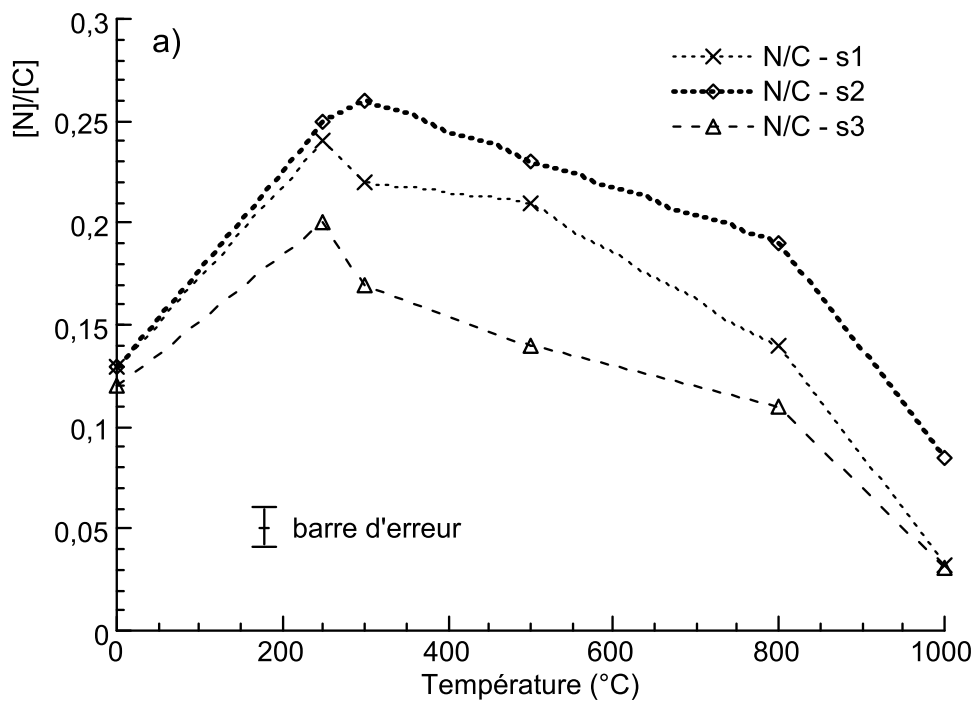


Figure 43 : évolution des seuils K du C, N et O en fonction de la température de préparation pour les échantillons PAN de la série 2

Les Figures 44a) et b) reportent respectivement les variations du rapport $[N]/[C]$ et $[O]/[C]$ en fonction de la température de traitement thermique pour les trois séries.



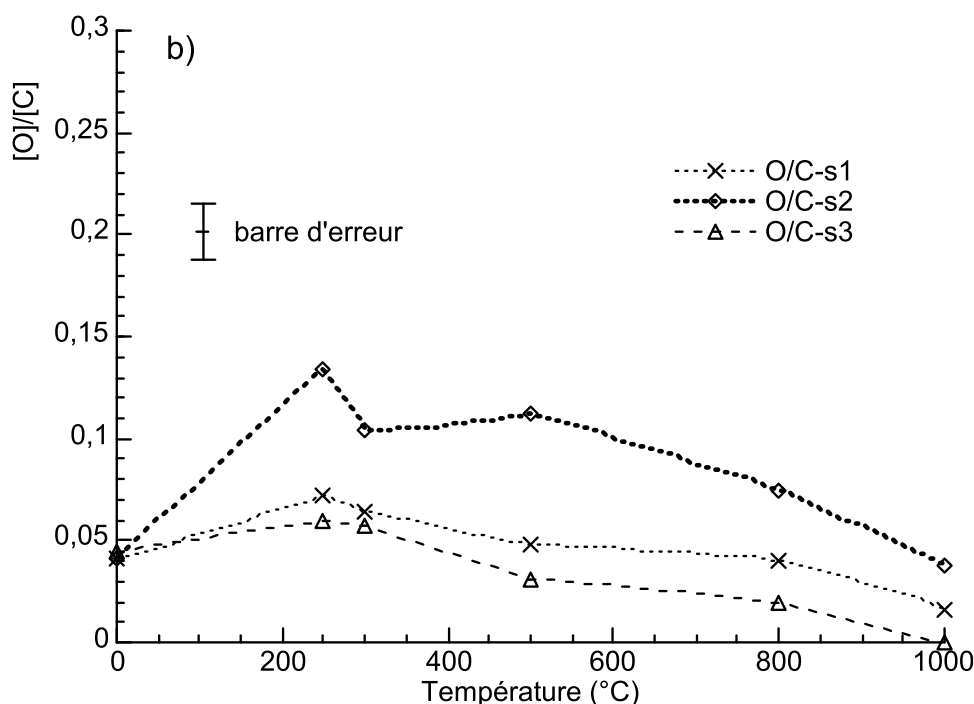


Figure 44 a) et b) : variation du rapport EELS $[N]/[C]$ et $[O]/[C]$ en fonction de TTT pour les trois séries d'échantillons

Durant la stabilisation effectuée sous air ($T=0$ à 250°C), une augmentation significative de la teneur en azote et en oxygène est observée. Pour la série 1 et 3, la prise d'azote est quatre fois plus importante que celle d'oxygène, alors qu'elles sont équivalentes pour la série 2. Cette augmentation significative d'azote est surprenante, puisque l'on s'attendait à ce que le mécanisme d'oxydation prévale sur la nitruration [DEU89]. Différents phénomènes sont en fait en compétition : la prise d'oxygène et d'azote provenant de l'air d'une part, et d'autre part l'élimination d'espèces peu liées dans le réseau et en surface, qui conduit à la désorption de gaz tels que HCN, NH_3 et CO_2 [BAH98, DEU89]. La nitruration importante de nos échantillons peut être reliée à plusieurs effets : la vitesse de chauffe qui impose une dynamique jouant un rôle important [HEL01] et/ou à des mécanismes complexes liés aux contraintes en volume ou en surface [FER00, HEL01]. Soulignons cependant que la prise d'oxygène est plus importante pour la série 2 ($\Delta([O]/[C]) \sim 0,09$) que pour la série 1 et 3 ($\Delta([O]/[C]) \sim 0,03$) alors que la prise d'azote est équivalente pour les trois séries.

De 250 à 1000°C (étape de carbonisation), les rapports $[N]/[C]$ et $[O]/[C]$ diminuent pour les trois séries avec une dynamique semblable. Le comportement des séries 1 et 3 se différencie légèrement de celui de la série 2. Pour cette dernière, la diminution de la teneur en azote est plus faible ($\Delta([N]/[C]) \sim 0,14$) que pour les séries 1 et 3 ($\Delta([N]/[C]) \sim 0,21$). D'autre part, bien que la variation de la teneur en oxygène soit équivalente pour les trois séries ($\Delta([O]/[C]) \sim 0,06$), la série 2 est toujours plus riche en oxygène du début à la fin de la carbonisation. Le traitement thermique entre 800 et 1000°C donne lieu à un départ plus important d'azote et d'oxygène pour les trois séries d'échantillons. La forme générale des

courbes [N]/[C] et [O]/[C] en fonction du TTT est en accord avec ce qu'on attendait : premièrement, un départ d'espèces gazeuses telles que O₂, CO₂, CO, HCN entre 300 et 800°C, puis une élimination principalement de N₂ et H₂O entre 800 et 1000°C [FIT83].

Cette étude montre que la série 2 présente une quantité d'azote et d'oxygène plus importante tout au long du processus de synthèse que celle de la série 1. Les hétéroatomes N, O de la série 1 sont donc plus facilement éliminés. L'effet de la contrainte entre la série 1 (étirée) et 2 (non étirée) est clairement mis en évidence et sera commenté en discussion.

IV-3. Analyse chimique par XPS

Comme nous allons le discuter ici, les mesures de concentrations atomiques déduites des expériences XPS constituent un apport supplémentaire relativement aux analyses EELS. La Figure 45 présente les rapports de concentrations atomiques [N]/[C] et [O]/[C] obtenus par l'analyse quantitative des données XPS (cf. chapitre II-II-3-2) en fonction de la température de traitement thermique et pour les trois séries d'échantillons. Comme pour les résultats obtenus en EELS, l'allure générale des courbes [N]/[C] et [O]/[C] en fonction du TTT est d'abord une augmentation de la quantité d'azote et d'oxygène pendant la stabilisation, suivie d'une diminution pendant la carbonisation.

Durant l'étape de stabilisation, une importante augmentation d'azote est observée pour les séries 1 et 2 ($\Delta([N]/[C]) = 0,09$) tandis que pour la série 3, aucun apport d'N n'a lieu (en conflit avec les résultats obtenus en EELS). La série 3 présente une augmentation importante en O ($\Delta([O]/[C]) = 0,12$) alors que celle-ci est nulle ($\Delta([O]/[C]) = 0$) pour les séries 1 et 2.

De 250 à 1000°C, le départ d'N est équivalent pour les séries 1 et 2 ($\Delta([N]/[C]) = 0,1$) mais est plus faible pour la série 3 ($\Delta([N]/[C]) = 0,06$). En ce qui concerne l'oxygène, son élimination est plus importante pour la série 2 ($\Delta([O]/[C]) = 0,5$) que pour les séries 1 et 3 ($\Delta([O]/[C]) \sim 0,06$). Ceci contredit les résultats EELS (la série 2 présente à la fin de la carbonisation la teneur en N et O la plus élevée). Notons plusieurs anomalies : les variations d'oxygène sont chaotiques pour la série 3 et la composition en oxygène re-augmente en fin de carbonisation pour la série 1. Ces différents points sont commentés avec les mesures EELS dans le paragraphe suivant.

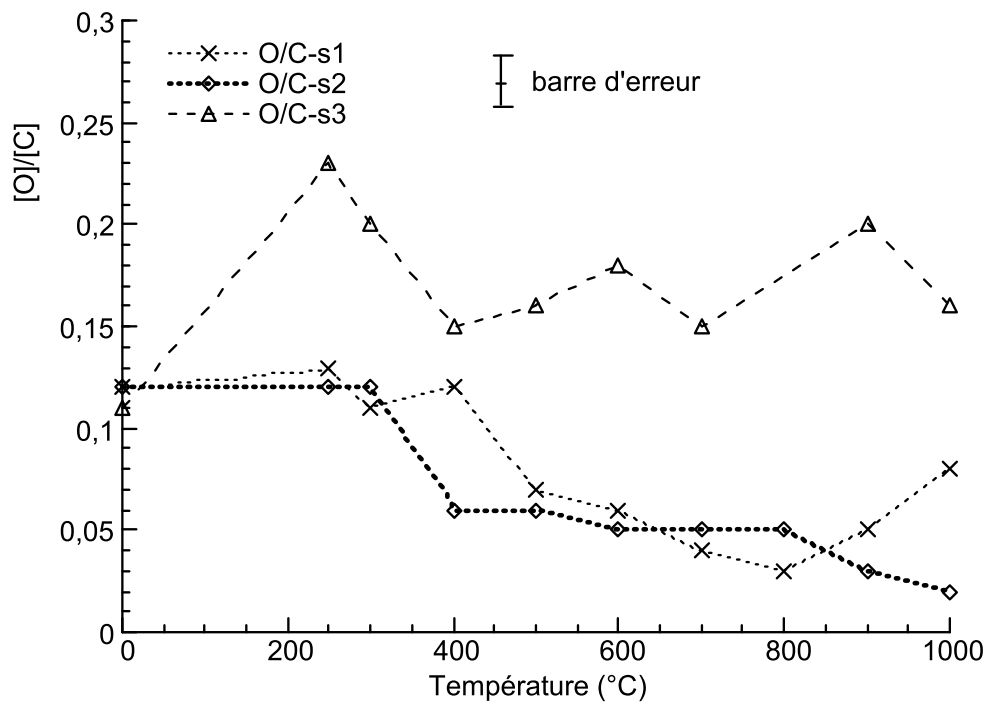
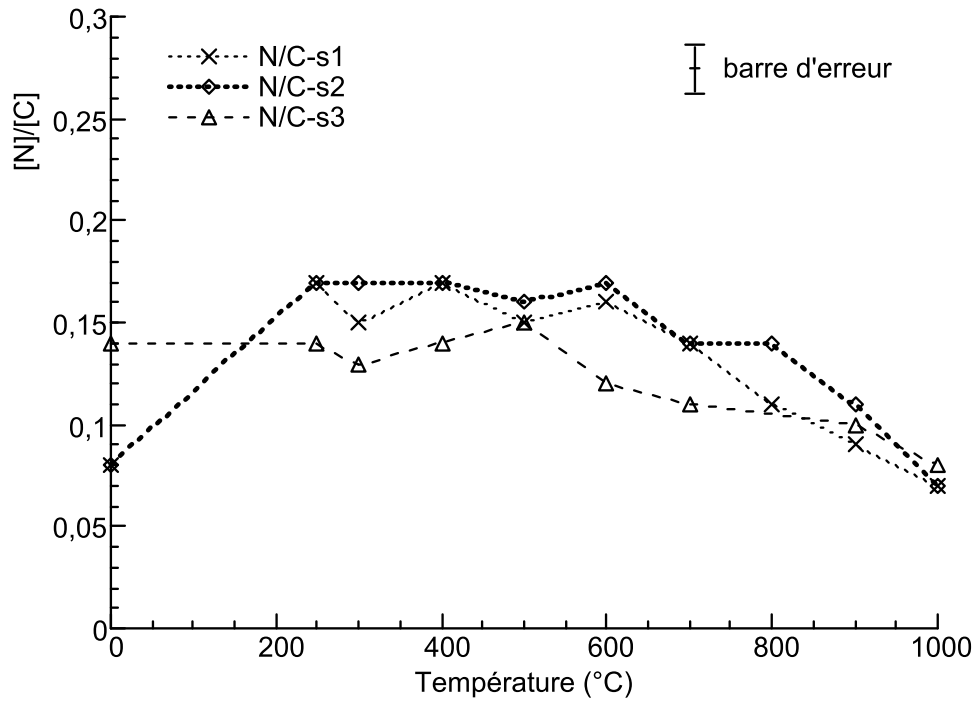


Figure 45 : variation du rapport XPS $[N]/[C]$ et $[O]/[C]$ en fonction du TTT pour les trois séries d'échantillons

IV-4. Apport EELS/XPS

Les résultats quantitatifs obtenus en EELS et XPS ne sont pas toujours cohérents, en particulier pour la série 3. Les raisons sont principalement liées au fait que les techniques sont intrinsèquement différentes en termes de processus d'excitation, de facteur de sensibilité et de profondeurs analysées. Une

attention particulière doit être accordée lors de la comparaison des mesures, une exposition à l'air entre deux mesures peut perturber cette dernière. Pour l'analyse chimique, les deux méthodes diffèrent principalement par les volumes de matière sondées : en EELS, la sonde est petite (~ 100 nm) et traverse l'objet (épaisseur ~ 50 nm), en XPS, la sonde est large (600 µm) et pénètre peu (~ 5 nm). Ainsi la très faible profondeur de pénétration de la sonde en XPS confère à cette technique une sensibilité particulière à la surface de l'échantillon. Ceci est mis en évidence par des rapports [O]/[C] mesurés systématiquement plus importants en XPS qu'en EELS et qui présentent quelquefois une variation chaotique (cf. série 3). L'étape de carbonisation étant conduite sous atmosphère inerte, l'augmentation d'oxygène pendant cette étape ne peut que provenir de l'exposition à l'air des échantillons. Celle-ci est amplifiée pour les échantillons de morphologie divisée en raison de la surface spécifique, qui est plus importante que celle des échantillons fibreux. Les résultats XPS permettent de bien suivre les évolutions chimiques en surface. Le Tableau 6 synthétise l'évolution des pourcentages atomiques mesurés en XPS et en EELS pour l'azote et l'oxygène, entre le début et la fin de la stabilisation et de la carbonisation.

Echantillons	% at	Série 1		Série 2		Série 3	
		Δ[N]	Δ[O]	Δ[N]	Δ[O]	Δ[N]	Δ[O]
Stabilisation	EELS	7	1,8	5,8	6,1	5,7	1,2
	XPS	6	0,5	6	0	0	8,5
Carbonisation	EELS	15	4,1	9,3	6,3	13	5
	XPS	7	3	7	7	3,5	4

Tableau 6 : variation du pourcentage atomique de l'azote et de l'oxygène entre le début et la fin des deux étapes (stabilisation et carbonisation)

Ce tableau permet d'approfondir notre compréhension de la dynamique surface/volume qui gouverne l'évolution chimique des échantillons PAN lors du TTT. Alors que durant la stabilisation, la prise d'azote pour les séries 1 et 2 est équivalente dans le volume (EELS) et à la surface (XPS), pour la série 3, en revanche, les mécanismes d'oxydation prédominent sur la nitruration. D'autre part, pour les échantillons fibreux, l'augmentation de la composition en oxygène durant la stabilisation s'effectue préférentiellement dans le volume plutôt qu'à la surface. Pendant la carbonisation, l'azote est éliminé plus facilement dans le volume qu'à la surface. Ces observations sont liées à la nature différente des liaisons (saturées ou non) et aux mécanismes de diffusion. Ils mettent en évidence les nombreux et différents processus jouant un rôle dans le volume et à la surface des échantillons PAN lors de leur synthèse. La présence de liaisons pendantes, qui piègent l'oxygène à la surface pendant la stabilisation, et l'action du mécanisme de Watt (voir chapitre I-III-4.1.1) qui favorise le départ de N₂ dans le volume durant la carbonisation, sont probablement des facteurs déterminants de cette évolution chimique.

En conclusion, pour l'analyse chimique, la série 2, qui est non étirée, présente des rapports atomiques [N]/[C] et [O]/[C] systématiquement supérieurs aux deux autres séries. La très faible contrainte appliquée au cours de l'étape de stabilisation induit une faible perte de masse et des liaisons chimiques relativement fortes par rapport à la série 1. Ce dernier soumis à la contrainte la plus élevée présente une contrainte résiduelle importante entraînant des liaisons chimiques relativement fragiles. La série 3 de

morphologie ‘poudreuse’ présente un départ d’effluents gazeux élevé durant le processus de préparation. Ceci provient de la facilité des effluents à atteindre la surface des grains. Par conséquent, la contrainte appliquée au précurseur durant la stabilisation joue un rôle essentiel dans l’élimination des hétéroatomes pour la morphologie fibreuse. D’autre part, l’élimination d’oxygène est moins favorisée dans les séries 1 et 2 que dans la série 3 car pour les échantillons fibreux, l’oxygène durant la stabilisation atteint le cœur de la fibre, facilitant les réactions de cyclisation du précurseur PAN fibreux et est ainsi plus fortement lié. La comparaison entre les deux techniques XPS et EELS permet de conclure que l’élimination d’azote durant la carbonisation est facilitée dans le volume (mécanisme de Watt) par rapport à la surface où l’azote est piégé par une densité vraisemblablement importante de liaisons pendantes ou non-saturées.

V. Etude des liaisons chimiques

Outre les informations relatives à la composition chimique pendant la synthèse des matériaux PAN, il est essentiel d’approfondir la nature des liaisons mises en jeu dans les processus chimiques. Les spectroscopies EELS, XPS et IR ont permis d’étudier l’évolution de ces liaisons chimiques ainsi que la ‘structure’ dans laquelle elles sont engagées.

V-1. EELS

Comme nous l’avons vu au chapitre II, la spectroscopie EELS apporte des informations complètes sur la structure, la composition chimique et aussi sur la structure électronique du matériau. Ainsi, les structures fines au seuil (ELNES) renseignent sur la liaison chimique, dans la mesure où les variations d’intensité rapides observées sur les 30 premiers eV du spectre reflètent, en première approximation, la densité d’états inoccupés au-dessus du niveau de Fermi. Les informations pertinentes sont ici extraites de l’examen de l’évolution du signal ELNES au seuil du carbone, de l’azote et de l’oxygène lors du TTT.

V-1-1. Carbone

La Figure 46 montre l’évolution, durant le TTT, du spectre EELS au seuil K du C pour la série 2. Les seuils K du carbone sont constitués d’un pré-pic π^* intense à ~ 285 eV et, à partir de 290 eV, d’une bande large σ^* . Ce sont respectivement les signatures des transitions des niveaux 1s vers la bande π^* et la bande σ^* au-dessus du niveau de Fermi. La présence du pré-pic à 285 eV est caractéristique d’un carbone hybridé sp^2 . Il provient des liaisons non saturées (doubles et triples). Son intensité plus faible et sa largeur plus grande que celles du graphite et le fait que la bande σ^* apparaisse sans structure fine particulière sont les signatures d’un carbone désorganisé [MER98]. Lors du TTT, globalement, les structures fines évoluent peu (Figure 46), ceci est aussi observé pour les deux autres séries d’échantillons (non montrées ici).

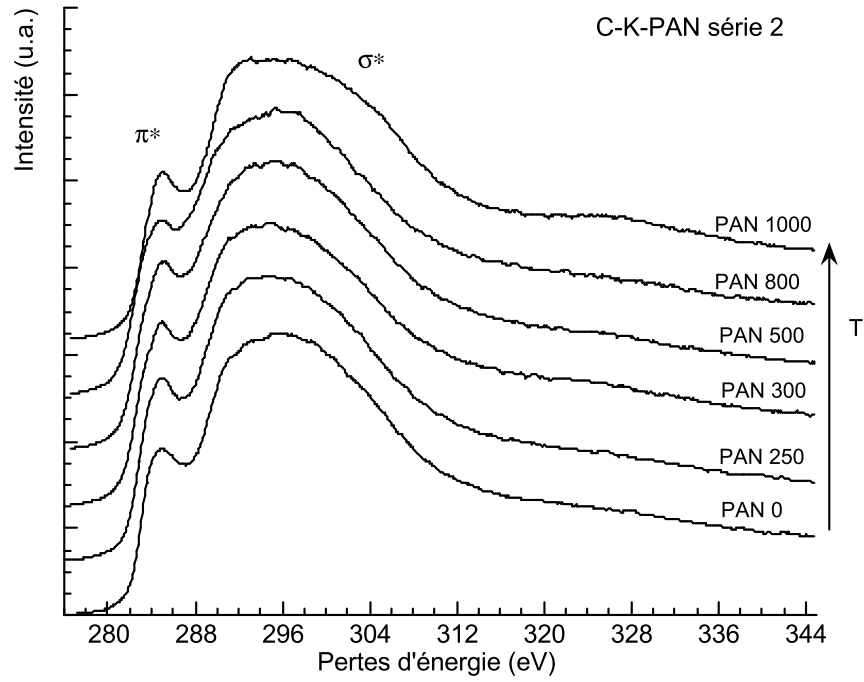


Figure 46 : évolution des spectres EELS au seuil K du carbone avec le TTT. Les spectres sont déconvolués des effets de diffusion multiple suivant la procédure GATAN [EGE96], puis normalisés à l'aire. Les spectres sont décalés verticalement de façon arbitraire

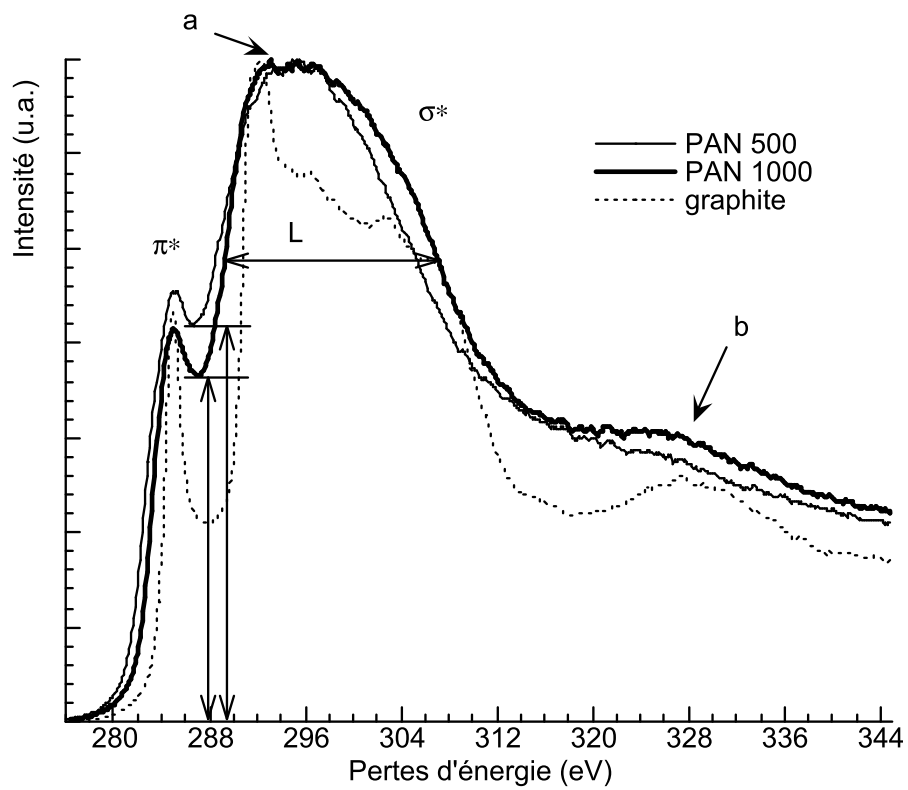


Figure 47 : seuils K du carbone superposés et normalisés au maximum pour le PAN 500 et 1000 de la série 2 et un échantillon de graphite HOPG

Néanmoins, quelques légères variations doivent être mentionnées :

- Dans la région du pré-seuil, comme le montre la Figure 47, l'intensité du pic à 285 eV, caractéristique de l'hybridation sp^2 , semble diminuer quand la TTT augmente. Une telle variation ne traduit pas, à priori, une évolution de la structure vers une meilleure graphitisation du matériau. Pour comprendre ce résultat, il est important d'intégrer que, dans ce matériau complexe, d'autres types de liaisons telles que C-H, $C\equiv N$, C-O ou bien des défauts locaux tels que des carbones hybridés sp^3 peuvent modifier l'allure du spectre dans ce domaine d'énergie. Les liaisons C-H, par exemple, donnent un pic à 287,9 eV [VAR97] (entre le pic π^* et la bande σ^*), les liaisons nitrile contribuent aussi à cette zone du spectre (pic à 287,2 eV dans le polymère PAN [LOP97]). Tout effet dans le spectre, relatif à des variations d'orientation des domaines cohérents, peut être écarté compte tenu de la dimension relative des USBs (1 nm) et de la taille du volume analysée (50 nm x épaisseur). La variation de la quantité d'hydrogène ($\sim 5\%$ dans le PAN stabilisé et $\approx < 0,3\%$ dans le PAN carbonisé [FIT88]), d'azote (2 à 20%, cf. paragraphe IV-2) et d'oxygène (1 à 10%) pourrait en revanche tout à fait justifier la diminution, lors du traitement thermique, de l'intensité observée non pas au niveau du pic π^* mais entre celui-ci et la bande σ^* (cf. Figure 47).
- L'amélioration du taux de graphitisation (c'est-à-dire de l'agencement des couches de graphènes) est par ailleurs confirmée par la largeur de la bande σ^* (notée L sur la Figure 47), qui augmente pour les températures supérieures à 500°C. L tend vers la largeur du graphite (19 eV), en particulier pour les échantillons PAN 1000 (L=17 eV).
- De plus, le pic large, à environ 320 eV (marqué b sur la Figure 47) est clairement visible pour les hautes TTT. Ce pic b est la signature d'un effet de résonance, autour de l'atome excité, des premières sphères de voisins. Sa position en énergie est inversement proportionnelle au carré des premières distances interatomiques (règle de Natoli [NAT83]). Dans le cas de nos objets, les premières sphères d'atomes voisins, mieux définies pour les échantillons PAN 1000 que pour les autres échantillons PAN, sont à l'origine de cette variation dans les spectres. Ceci est en accord avec les observations précédentes en microscopie c'est-à-dire avec l'augmentation de la taille des domaines 'cohérents' (paquets de graphènes).
- Mentionnons aussi l'apparition d'un pic de très faible intensité (noté 'a' sur la Figure 47), situé aux plus faibles énergies de la bande σ^* , à 293 eV. Bien que de faible intensité et même du niveau du bruit, 'a' est observé systématiquement pour les plus hautes températures. Cet effet excitonique peut être relié à la diminution de la courbure des plans de graphènes [STE96, SUE01a, SUE01b]. Il signe la meilleure orientation des plans de graphènes quand la TTT augmente.

V-1-2. Azote

La Figure 48 montre l'évolution des spectres au seuil K de l'azote pour la série 1.

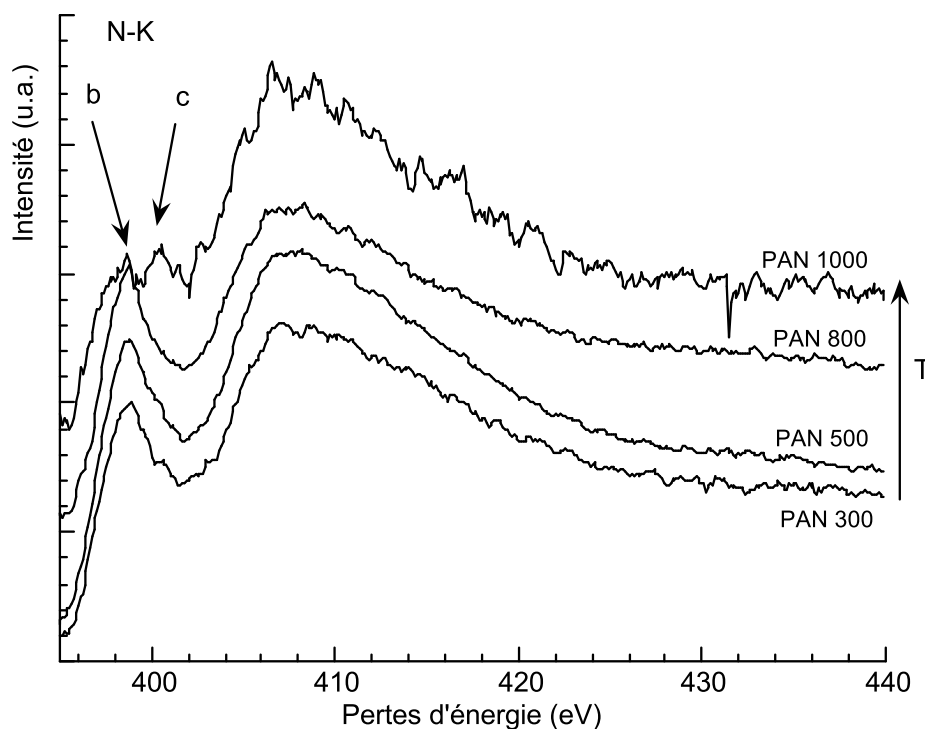


Figure 48 : évolution, avec le TTT, des spectres EELS au seuil K de l'azote pour le PAN-s1

Le seuil K de l'azote a une allure générale comparable à celle du carbone. Il comprend un pré-pic intense π^* à ~ 399 eV et une bande σ^* d'absorption sans structure fine particulière et de forme plutôt triangulaire. Ce type de profil a déjà été observé dans des matériaux CN_x ($x < 0,4$) graphitique [GRI01, AXE96, WAN96]. L'évolution, avec le TTT, des structures fines au seuil de l'azote diffère cependant de celle au seuil du carbone. A la plus haute température, malgré un signal plus bruité, justifié par la faible proportion d'azote alors présent dans l'échantillon, une dégénérescence du pré-pic π^* est clairement mise en évidence. Le pic supplémentaire (marqué c sur la Figure 48) apparaît à une énergie de 401 eV. Cette évolution particulière est aussi observée pour la série 2, tandis que pour la série 3, à 1000°C, le rapport signal sur bruit est insuffisant pour pouvoir mettre en évidence ces variations fines (très faible pourcentage d'azote).

L'interprétation de ces pics repose sur des travaux antérieurs en partie effectués dans le groupe au CEMES, portant sur des films CN_x graphitiques chauffés in-situ dans le microscope [GRI01, HEL01]. Les signatures qui y sont mises en évidence sont en tout point comparables avec celles que nous observons dans nos échantillons PAN. Dans la région π^* , le pic à 399 eV, marqué b, (associé à la bande σ^*) peut-être attribué à un azote de type 'pyridinique' (c'est-à-dire un azote lié à deux atomes de carbone et possédant un doublet libre, cf. Figure 49), tandis que le pic supplémentaire, à 401 eV, visible à 1000°C, peut correspondre à un azote de type 'graphitique' (c'est à dire un azote lié à trois carbones, soit un azote substitué à un carbone dans une couche de graphènes, cf. Figure 49).

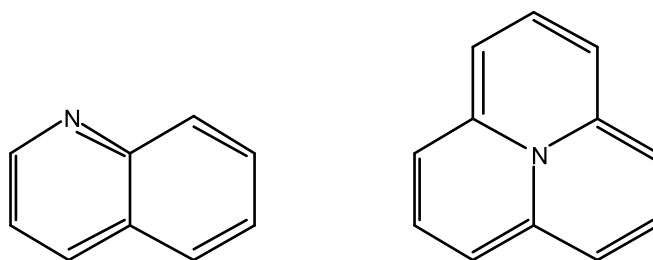


Figure 49 : représentation chimique de l'azote de type 'pyridinique' à gauche et de l'azote de type 'graphitique' à droite

Comme illustré sur la Figure 50, la position du pic (b à ~ 399 eV) dans la série PAN coïncide bien avec celle du pic π^* mesuré pour la bipyridine, matériau solide de référence dont la structure est représentée en insert. Notons que l'expérience n'a pu être conduite sur de la pyridine elle-même puisque celle-ci n'existe qu'à l'état gazeux. De même, la forme triangulaire de la bande σ^* observée dans les échantillons PAN semble être une caractéristique d'un azote 'pyridinique'. L'interprétation, en termes d'azote de type 'graphitique', du pic c à 401 eV, repose sur des simulations [PLA01, SAN00]. Sa présence est tout à fait en accord avec le comportement thermique des matériaux PAN décrit dans le chapitre I-III-4-1-1.

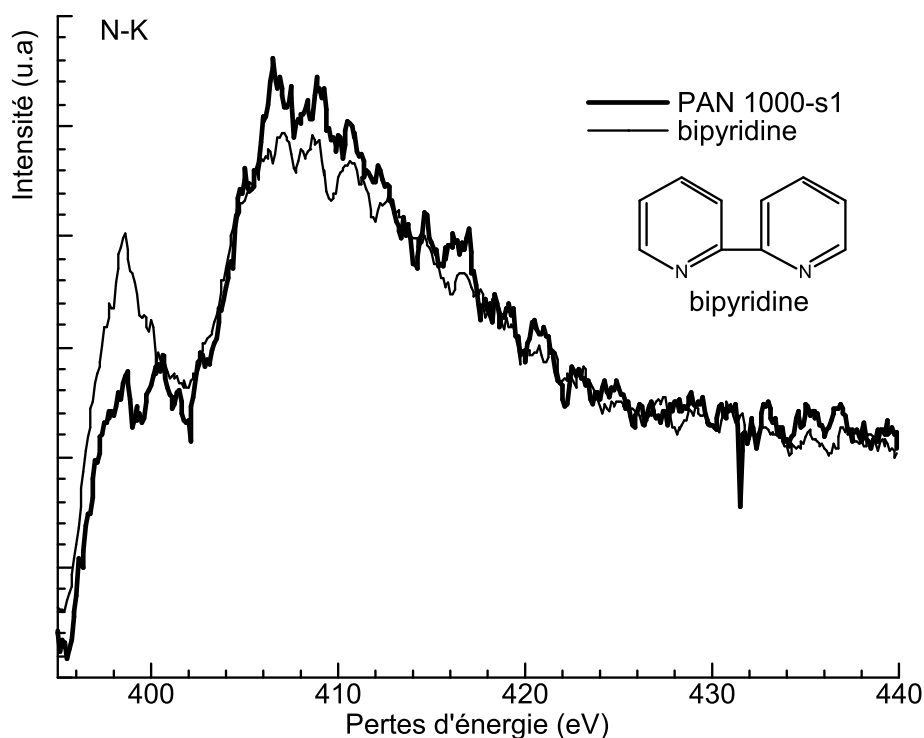


Figure 50 : seuil N-K du PAN 1000-s1 et de la bipyridine; la représentation chimique de la bipyridine est rappelée en insert. Le spectre de la bipyridine est extrait d'un spectre-ligne après l'utilisation du programme d'analyse multivarié (étude en 3 composantes-élimination de la composante bruit).

Un des objectifs que nous nous étions fixés dans ce travail, hormis tout l'intérêt que nous portons à la compréhension des fibres PAN, était de pouvoir suivre la transformation, du précurseur à la fibre elle-

même, d'une liaison particulière, la liaison nitrile. Le PAN est supposé contenir au début de cycle de préparation au moins 25 % de $C\equiv N$. Or, la signature de cette liaison au seuil de l'azote en EELS (mais aussi en XPS), n'est pas mise en évidence comme nous l'attendions [LOP97]. Cette signature devait intervenir à 400 eV entre le pic π^* et la bande σ^* . Son intensité devrait naturellement diminuer avec le TTT (d'où l'exclusion de l'assimilation du pic c comme signature de cette liaison). Ici, nous supposons que si elle est présente, elle est masquée par d'autres contributions majoritaires, telles que celle de la pyridine par exemple. Notre curiosité nous a donc poussé à contrôler tout de même la présence de $C\equiv N$ dans nos échantillons. Nous avons pour cela utilisé la spectroscopie IR, qui est bien adaptée à ce type d'investigations. La Figure 51 présente le résultat de ces expériences. Elle montre le spectre de transmission IR des échantillons du PAN-s3. Plusieurs vibrations sont ainsi mises en évidence. En particulier, le pic à 2243 cm^{-1} , attribué à la vibration $\nu(C\equiv N)$ [GUA92, LEC97] est clairement observé. Notons que la signature de cette vibration de distorsion diminue avec le TTT pour disparaître complètement à partir de 500°C . Les autres larges bandes d'absorption à 1610 , 1389 et 1270 cm^{-1} correspondent aux vibrations des liaisons $C=C$, $C=N$ et $C-N$ aussi contenues dans cette structure [TEO82, LER85].

La même évolution des spectres IR avec le TTT se produit pour les deux autres séries 1 et 2. Ceci nous permet de conclure que les liaisons nitriles sont bien présentes dans les échantillons PAN, mais probablement en plus faibles proportions que celles attendus, en particulier si l'on compare aux travaux de Deurbergue [DEU89], et qu'elles sont totalement éliminées à 500°C pour les trois séries.

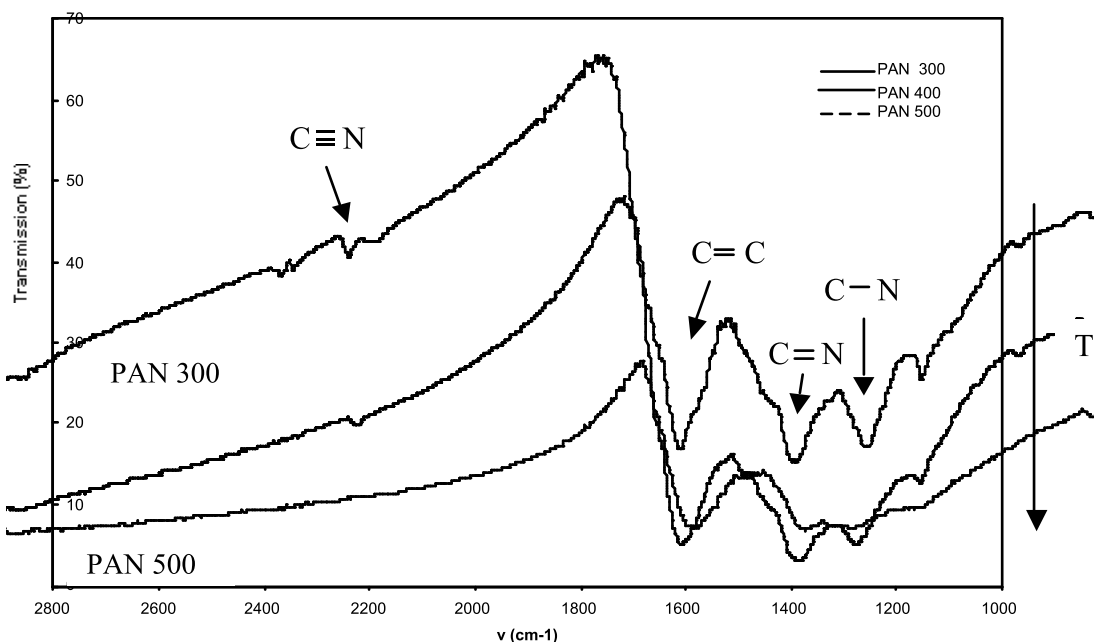


Figure 51 : variation du spectre de transmission IR pour le PAN-s3 durant le TTT

Notons par ailleurs, que pour les échantillons de la série 3, aucun pic d'absorption n'est visible à 1760 cm^{-1} , indiquant l'absence de résidu de DMF (dans lequel le PAN a été dissous, cf. paragraphe II-1). Ceci exclut donc que le DMF ait pu jouer un rôle quelconque dans la transformation du matériau.

V-1-3. Oxygène

L'oxygène joue aussi un rôle très important dans la formation des liaisons pendant le processus de préparation, aussi nous avons essayé, malgré des conditions difficiles d'extraction du signal, de mesurer les structures fines au seuil. Ceci n'a été possible que pour les échantillons les plus riches en oxygène, c'est-à-dire ceux de la série 2. La Figure 52 présente l'évolution au seuil K de l'oxygène pour des échantillons de la série 2. Le rapport signal sur bruit observé dans les spectres reste faible en raison de la faible quantité d'oxygène

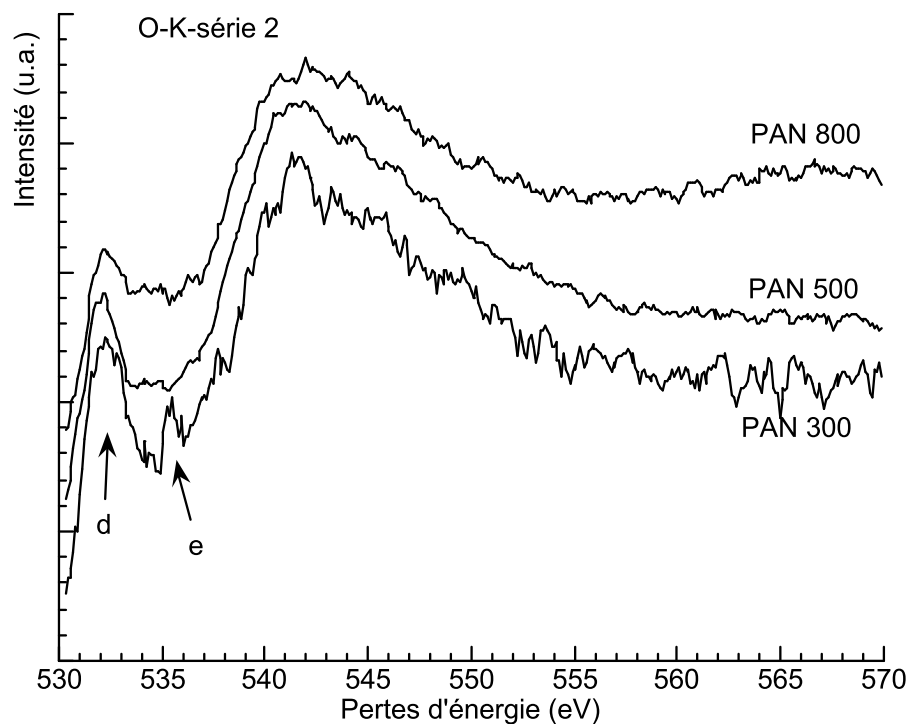


Figure 52 : évolution des spectres EELS au seuil K de l'oxygène pour le PAN-s2 (fond continu extrait)

L'allure générale du seuil K de l'oxygène est semblable à celle de l'azote et du carbone, avec un pic (d) marqué à ~ 532 eV et une bande d'absorption σ^* de forme plutôt triangulaire, sans structure fine particulière. A 300°C cependant, un pic supplémentaire (e) est mis en évidence. Ce double pré-pic (d et e) a déjà été identifié en XAS pour des matériaux carbonés [ZHU97, TUR97, TUR99]. Il est caractéristique de la molécule d'anthrone dont la structure est représentée sur la Figure 53.

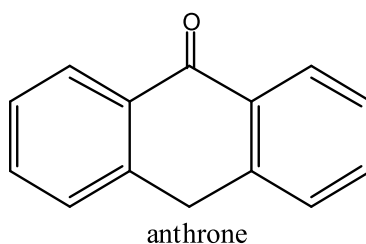


Figure 53 : représentation chimique de l'anthrone

Notons cependant que la signature de la molécule d'anthrone pour la série 2 n'est présente qu'à 300°C. Ceci implique que l'anthrone est ensuite transformé avec élimination d'oxygène. Par ailleurs, le fait que les seuils K de l'azote et de l'oxygène présentent des formes π^* et σ^* similaires nous conduit à envisager des analogies de la structure électronique, comme le type d'hybridation et la coordination de ces atomes, c'est-à-dire une symétrie comparable des plus proches voisins autour de ces deux atomes [BRY92, AXE96]. Ceci permet d'avancer l'hypothèse que l'azote et l'oxygène peuvent être impliqués dans des types de liaisons semblables et plutôt covalentes avec le carbone.

V-2. XPS

L'analyse chimique en XPS présentée au paragraphe IV-3 est complétée par l'étude de la nature des liaisons. Les trois séries d'échantillons ont été analysées par XPS. Les spectres sont déconvolués en des fonctions Gaussiennes et Lorentziennes afin d'identifier les états de liaison de chaque atome (voir chapitre II-II-3). Du fait du grand nombre de données, les spectres XPS ne seront pas tous montrés (cf annexe III). L'information extraite des spectres XPS est résumée dans une représentation en trois dimensions donnant pour chaque analyse et pour chaque type de liaison, la position en énergie et le 'pourcentage atomique' de la liaison correspondante en fonction de la température de traitement thermique (TTT) (la procédure suivie est succinctement décrite dans l'annexe III).

V-2-1. Carbone

Le seuil 1s du carbone pour les échantillons PAN apparaît relativement large en raison de la contribution de nombreux états de liaisons. Bien que les signatures des liaisons C=C (à 284,6 eV), C-O, C=N, C \equiv N (à ~ 286,1 eV en moyenne), C=O, N-C=O (à ~ 287,7 eV) et O-C=O (à 288,4 eV) soient mises en évidence pour tous les échantillons (leurs positions sont en accord avec la littérature [HEL99, MOR86, REI95]), quelques différences mineures sont observées d'une série à l'autre. Ces différences sont relatives à des variations de proportions des diverses liaisons carbone-hétéroatomes (voir V-2-2 et 3). Le graphe 3D correspondant à l'analyse du seuil 1s du carbone pour le PAN-s1 est représenté sur la Figure 54.

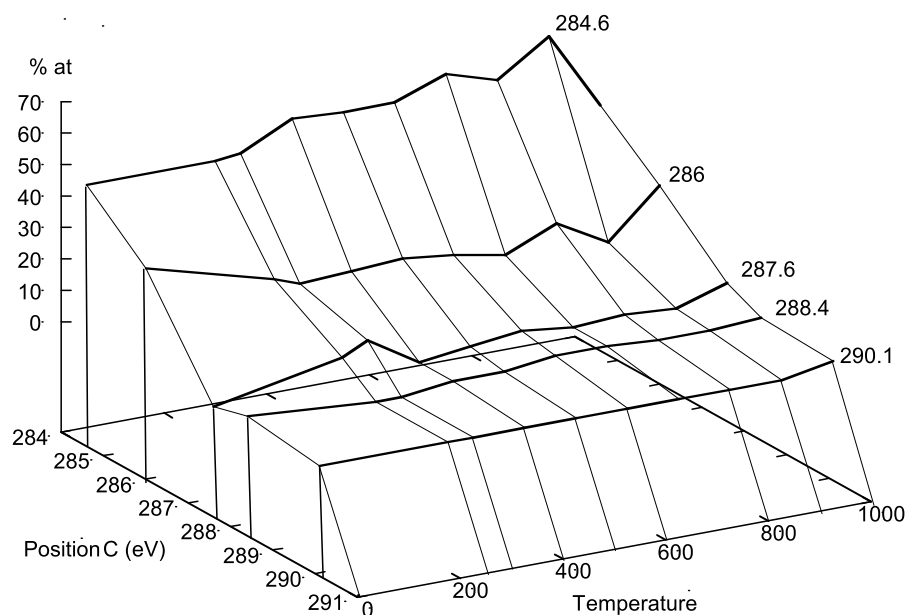


Figure 54 : évolution 3D pour le carbone des types de liaisons : pourcentage d'atome de carbone engagé dans chaque liaison en fonction de son énergie et du TTT (T°C) pour le PAN-s1

De l'analyse des spectres XPS du C 1s (à 284,6 eV), on déduit que la liaison C=C est majoritaire, ceci est dû à la structure en 'ladder-polymer' des échantillons PAN (voir chapitre I). Plus la température augmente, plus le 'poids atomique' de cette liaison augmente (de 40 à 60 %) tandis que la contribution des autres pics (C lié à l'azote et à l'oxygène) à plus haute énergie décroît (ou est stable). De plus, notons à 1000°C, pour l'échantillon PAN-s1, la présence d'un pic situé à la plus haute énergie (~ 290,1 eV) caractéristique de la transition $\pi \rightarrow \pi^*$. Il marque l'amélioration de l'ordre structural pour les plus hautes températures de carbonisation. Ce pic est moins visible pour les deux autres séries 2 et 3 (spectres 3D-annexe III) car l'ordre structural de ces deux séries est légèrement plus faible. Ceci est en accord avec les résultats MET et EELS, l'échantillon PAN-s1 possède à 1000°C la meilleure nanotexture, structure et texture.

V-2-2. Azote

Les seuils 1s de l'azote pour les échantillons PAN peuvent être décomposés en diverses contributions qui correspondent à quatre états de liaisons caractéristiques :

- le pic à ~ 398,2 eV, qui peut être attribué dans notre cas à un azote de type pyridinique (généralement nommé 'N-6' [PEL95]) (Figure 49). De telles liaisons sont présentes aux bords des couches de graphènes [SNI99],
- le pic à ~ 400 eV, qui correspond à une cétopyridine 'N-5' [PEL95], c'est-à-dire une pyridine avec un de ces carbones lié par une double liaison à un oxygène (Figure 55),
- le pic à ~ 400,7 eV. Celui-ci est souvent attribué à un azote de type graphitique 'N-Q' [PEL95] (Figure 49), c'est-à-dire un azote tri-coordonné en substitution d'un carbone sp^2 dans une couche de graphènes [SNI99, RON98],

- enfin le pic à ~ 402 eV d'intensité faible, qui correspond à des espèces de type pyridine-N-oxyde 'N-X' [PEL95], c'est-à-dire un azote de type pyridinique lié à un oxygène par une simple liaison (Figure 55). La signature de ce pic est caractéristique d'une liaison N-O et est aussi visible dans le spectre XPS de l'oxygène 1s (pic N-O à $\sim 533,4$ eV).

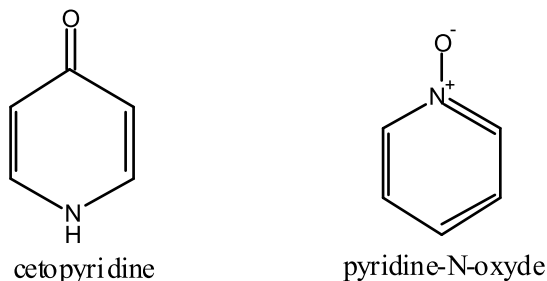
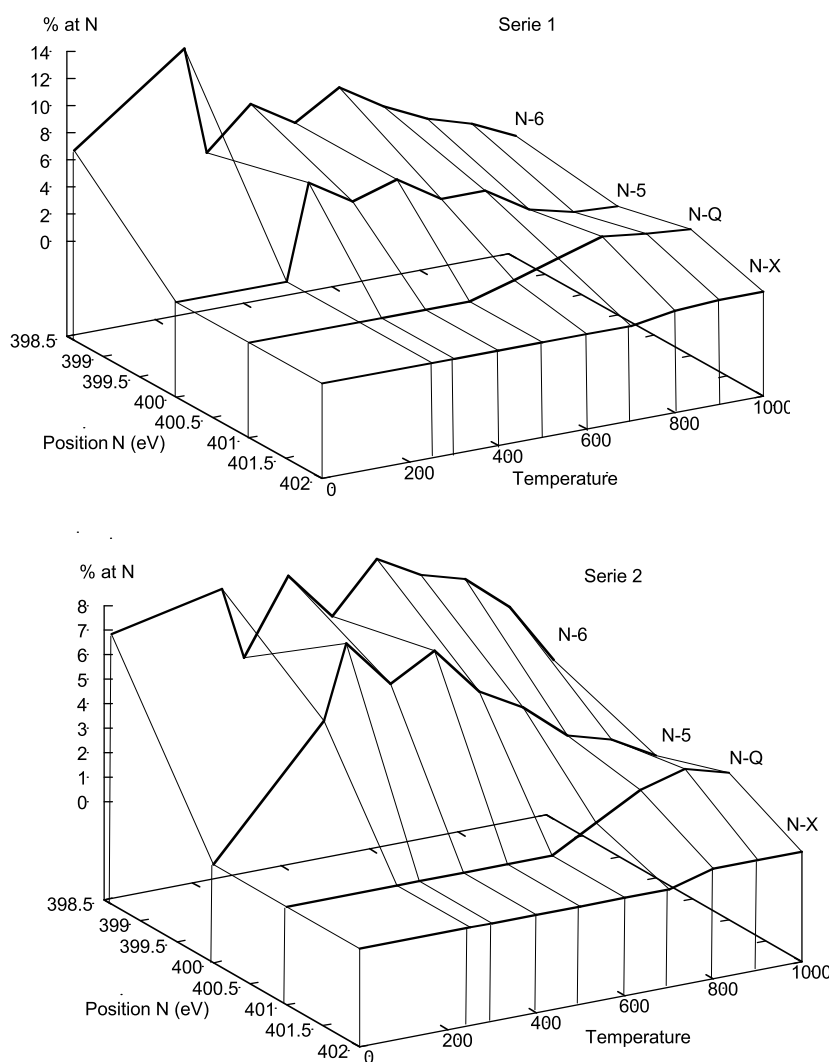


Figure 55 : représentation chimique de la kétopyridine et de la pyridine-N-oxyde

Les représentations 3D pour les trois séries d'échantillons sont reportées sur la Figure 56. Elles illustrent l'évolution des quatre types de liaisons caractéristiques de l'azote et de leur 'poids atomique' en fonction du TTT.



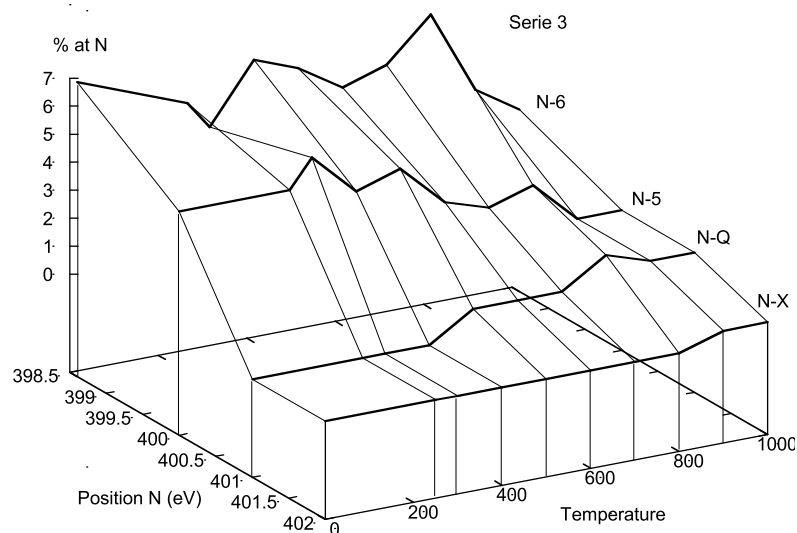


Figure 56 : représentation 3D, pour les trois séries d'échantillons PAN, des quatre types de liaisons caractéristique des spectres XPS de l'N 1s et de leur 'poids atomique (at %) en fonction de la température (°C) de traitement thermique (TTT)

On peut tout d'abord saisir, à travers la 'multitude' des courbes montrées, la complexité des variations de structures et de liaisons au cours du TTT. Ainsi, bien que la concentration totale décroisse avec le traitement thermique, chaque 'composante' de liaison suit sa propre évolution. Tout d'abord, puisque la technique XPS est très sensible aux possibles effets d'oxydation en surface, notre attention sera principalement concentrée sur les signatures des liaisons N-6 et N-Q, les autres mettant en jeu des liaisons avec l'oxygène.

La liaison prépondérante N-6, est conservée le plus longtemps dans la structure, alors que la liaison N-Q, absente au début du TTT, apparaît pour des températures qui dépendent de la série d'échantillons PAN. Pour la série 1, cette température est plus faible que pour les deux autres séries (~ 500°C pour la série 1 et 600°C pour les séries 2 et 3). Pour toutes les séries, le poids de N-6 tend à diminuer et celui de N-Q à augmenter avec le TTT. Ainsi, on peut en déduire qu'une partie des atomes d'azote engagés dans des liaisons de type de l'état N-6 se transforme en un état N-Q, et cela plus particulièrement à la surface. Cela signifie que la transformation du polymère PAN en couches de graphènes commence vraisemblablement plus tôt pour la série 1 que pour les autres séries.

V-2-3. Oxygène

L'étude fine des seuils 1s de l'oxygène n'a pas pu être effectuée en raison de spectres trop bruités, qui ne permettent pas une identification des signatures majeures. En particulier, les multiples phénomènes d'oxydation en surface sont à l'origine de cette limitation.

L'analyse XPS apporte des informations complémentaires à l'analyse EELS et nous autorise à proposer des hypothèses sur les états de liaisons pour l'azote et l'oxygène. Les deux techniques montrent la présence dans la structure PAN de deux types d'azote : azote de type pyridinique (N-6) et azote de type graphitique (N-Q). Pour le dernier, il est visible dans les spectres XPS à partir de 500°C environ pour la série 1 et 600°C environ pour la série 2 et 3 alors qu'il n'est observé en EELS qu'à partir de 1000°C. Ces différences de température semblent être dues soit à la limite pour la spectroscopie EELS à résoudre les signatures faibles, soit à des évolutions différentes surface / volume des échantillons, soit à la plus faible densité d'électrons π^* de l'état N-Q par rapport à l'azote de type 'pyridinique'.

Grâce à ces résultats, la modification de la structure et des liaisons peut être analysée en termes de 'défauts' évacués, de rupture de liaisons ou de liaisons formées, d'augmentation de tailles de domaines et de nature des liaisons dans le produit final. En effet, dans la structure finale, les domaines cohérents sont formés par la coalescence des états N-6 entre eux dont les bords sont limités par les liaisons N-X et N-6. Une évolution schématique de la structure est ainsi proposée et représentée sur la Figure 57. Des changements importants ont lieu à deux températures charnières : à 500°C, la structure N-6 est transformée en N-Q et à 800°C, une élimination significative des hétéroatomes a lieu ce qui améliore l'étendu de la couche de graphènes.

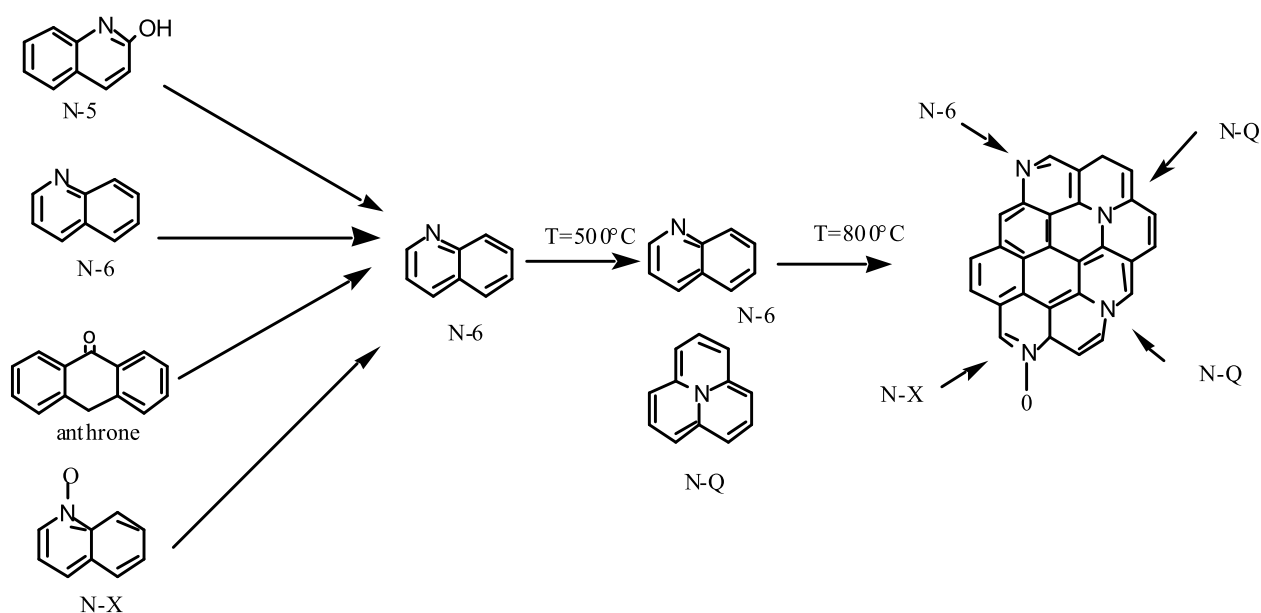


Figure 57 : diagramme schématisé d'évolution de la structure PAN durant le TTT

VI. Discussion

Quelles sont les variations de la composition chimique et l'évolution de la nature des liaisons dans les échantillons durant le processus de préparation, comment la morphologie et la contrainte influencent le départ des hétéroatomes ? Ce sont les questions importantes auxquelles nous allons essayer de répondre à la lumière des analyses déjà présentées.

Les analyses EELS et XPS et leur comparaison ont permis de comprendre les modifications des configurations des liaisons azote et oxygène. Nous avons montré que tous les échantillons des trois séries sont principalement constitués d'azote 'pyridinique', qui peut être situé au bord des couches de graphènes ou près d'une lacune de carbone. Ceci est cohérent avec la connaissance des matériaux carbonés PAN (chapitre I-structure 'ladder-polymer'). De plus, l'azote de type 'graphitique' (azote lié à trois atomes de carbone) est aussi mis en évidence mais seulement au dessus de certaines températures.

Comment évoluent ces liaisons avec le TTT ? La liaison de type N-6 est modifiée au cours du TTT et est partiellement transformée en N-Q. Cela conduit à des couches de graphènes, comme illustré sur le modèle de la Figure 57, de dimensions plus étendues. Cette transformation peut-être reliée à des réactions de condensation du type de celle schématisées sur la Figure 58. Le départ d'azote sous forme gazeuse N_2 est fortement suggéré par l'association de liaisons N-6. Ce dernier événement correspond au modèle proposé par Watt [WAT72a, WAT72b], qui explique le changement de structure du PAN durant le processus thermique. Les molécules hétérocycles (contenant des azotes de type pyridine) fusionnent pour former des couches de graphènes par élimination de l'azote de la structure sous forme de N_2 (chapitre I-Figure 11). La mesure simultanée de la diminution des concentrations en azote et l'augmentation des dimensions des domaines cohérents confirment l'évolution de la structure suivant ce mécanisme. Cette évolution a lieu entre 600 et 1000°C, ce qui correspond à la gamme de température où les spectres de l'azote subissent les modifications les plus prononcées. Ces analyses permettent de fixer les températures caractéristiques de changement de structure pour les trois séries d'échantillons et d'explicitier l'évolution de la structure du PAN polymère à la 'fibre PAN' qui est différente d'une série à l'autre.

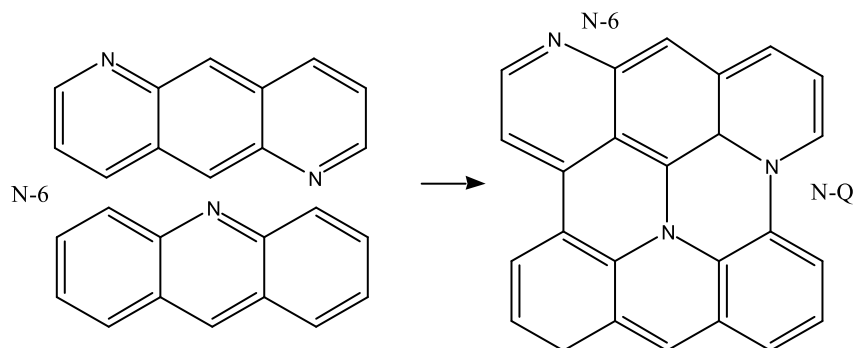


Figure 58 : représentation schématique des réactions de condensation

Nos résultats montrent que la morphologie et la contrainte jouent un rôle primordial dans le départ des hétéroatomes :

- L'importante surface spécifique de la série 3, due à la morphologie en poudre, facilite le départ des effluents du volume pendant l'étape de carbonisation relativement aux séries 1 et 2 (morphologie fibre). Pour ces derniers échantillons, la porosité longitudinale suivant l'axe de la fibre limite la diffusion des effluents. Des réactions secondaires comme des recombinaisons et de la chimisorption peuvent avoir lieu au niveau de cette porosité entraînant un départ d'effluents moins important par rapport aux échantillons en poudre.
- Le niveau de contrainte appliqué au précurseur pendant l'étape de stabilisation agit sur la transformation du polymère PAN en matériau carboné. Nos analyses montrent que l'azote est mieux éliminé dans la série 1, qui est étiré que dans la série 2, qui ne l'est pas. Par conséquent, l'azote est plus facilement éliminé de la structure lorsque le 'retrécissement' de la fibre est restreint par la contrainte appliquée. Cette contrainte, appliquée durant la stabilisation, favorise l'alignement des structures cycliques azotées suivant l'axe d'étirement. Les connections entre les cycles de type pyridinique (N-6) sont favorisées, ainsi que le départ de N₂. Ceci est cohérent avec le fait que l'extension des couches de graphènes est plus importante pour la série 1 que pour la série 2. L'orientation moléculaire initiale dans l'échantillon PAN après stabilisation joue donc un rôle dans le départ des hétéroatomes. Ainsi, si le précurseur PAN fibreux n'est pas étiré durant l'étape de stabilisation (série 2), la fibre se contracte très fortement et il en résulte une perte de la qualité d'orientation moyenne du précurseur. Les connections entre les cycles azotés sont donc plus difficiles. Ce qui explique que le PAN 1000-s1 présente à la fin de la carbonisation la plus faible quantité d'azote et d'oxygène. Plus la contrainte est importante, plus le départ des effluents est favorisé. Ainsi, la contrainte résiduelle à l'intérieur de la série 1 induit une fragilité plus importante des liaisons chimiques contrairement à la série 2.

VII. Conclusion

Cette étude a permis de décrire les différentes étapes de la transformation du polymère PAN en fibre de carbone. La morphologie fibreuse (en particulier la fibre contrainte) facilite l'élimination de l'azote par le modèle de Watt ainsi que le départ de l'oxygène alors que la poudre, présentant une orientation aléatoire du polymère PAN, favorise le départ des effluents grâce à une surface spécifique importante (mais présente une nanotexture moins organisée). En particulier, l'étirement des fibres pendant la stabilisation induit une contrainte importante, qui favorise le départ des hétéroatomes. Cette étude détaillée a permis de mettre en place un modèle (Figure 57) qui permet d'explicitier l'agencement des couches de graphènes, la présence de liaisons pendantes capables de capter l'oxygène de l'air et l'azote résiduel présent en substitution d'un carbone dans une couche de graphènes. Ce modèle résume une partie des analyses EELS et XPS effectuées dans ce chapitre.

Chapitre IV **Caractérisation nanotexturale et structurale des carbones polyaromatiques**

Dans le chapitre III, nous avons étudié le rôle de la contrainte et des hétéroatomes sur le processus d'élaboration des fibres de carbone PAN. La suite logique de ce travail est de tenter d'identifier les paramètres, pour un produit carboné 'fini', qui gouverne les propriétés physiques. Ainsi l'objectif des chapitres IV et V est de relier, pour une gamme étendue de matériaux carbonés, la structure, la texture et la nanotexture aux propriétés physiques. Dans le chapitre IV, notre attention s'est portée sur la détermination précise, par différentes méthodes, des paramètres structuraux et nanotexturaux. Le chapitre V utilisera ces résultats pour discuter, à la lumière des propriétés physiques dont la mesure par des méthodes spectroscopiques sera présentée, les facteurs qui les déterminent.

I. Problématique

Les matériaux carbonés polyaromatiques possèdent une grande variété de nanotextures et de textures (cf. chapitre I). Leur caractérisation est généralement effectuée à l'aide de la diffraction des RX sur poudre, de la spectroscopie Raman et de la microscopie électronique en transmission. La mesure des propriétés physiques y est généralement couplée. Hishiyama et al [HIS91] ont ainsi proposé d'employer des mesures de magnétorésistance pour déterminer la structure et la texture des matériaux carbonés. Par ailleurs, Oberlin a clairement montré que le développement structural des matériaux carbonés 'ex-thermoplastiques' est en étroite relation avec les paramètres texturaux et nanotexturaux [OBE84, OBE89]. D'autre part, d'autres travaux ont montré que les paramètres structuraux et nanotexturaux

obtenus par la diffraction des RX sur poudre et par la microscopie électronique en transmission sont comparables car ils sont tous deux déduits de l'interaction entre un faisceau cohérent et les périodicités structurales de l'échantillon [OBE98]. Néanmoins, quelques restrictions sur la complète identité entre les résultats issus de ces deux méthodes sont introduites par ces auteurs, elles découlent de la nature des faisceaux. Cependant, les différences et les similitudes entre les paramètres nanotexturaux et structuraux obtenus par ces deux techniques n'ont pas été clairement identifiées.

Afin de fournir à notre travail sur les plasmons au chapitre V les valeurs de paramètres nanotexturaux et structuraux les plus appropriées, nous avons étudié une large gamme de matériaux carbonés, dont une majorité de fibres tant par RX (diffraction par réflexion sur poudre) que par MET. De plus, nous avons choisi de comparer ces deux méthodes relativement usuelles à la diffraction X par transmission, qui apporte des informations supplémentaires sur la caractérisation des matériaux carbonés. En particulier, l'objectif était de tenter de s'affranchir de phénomènes perturbant le calcul des largeurs de pics inhérents aux cristaux bidimensionnels, que sont typiquement les matériaux carbonés tant qu'ils ne sont pas graphités.

II. Conditions expérimentales

II-1. Echantillonnage

Une large variété de matériaux carbonés a été étudiée. Tous ces matériaux ont été obtenus par carbonisation à différentes températures de précurseurs thermoplastiques variés. Les échantillons étudiés sont listés dans le Tableau 7.

L'échantillonnage comporte une majorité de fibres dont la texture est comparable à celle des matériaux étudiés au chapitre III et dont les valeurs de propriétés physiques sont mesurables et disponibles. Les fibres sélectionnées couvrent une large gamme de distances d_{002} et de propriétés. Les fibres étudiées sont synthétisées à partir du précurseur PAN ou brai. Le processus de fabrication des fibres (chapitres I et III) inclut le filage et la stabilisation sous contrainte qui entraîne une tension et une orientation préférentielle des couches de graphènes suivant l'axe de la fibre. Le diamètre des fibres étudiées est typiquement de l'ordre de 6 à 12 μm . L'état de graphitisation et la graphitabilité sont différents d'une fibre à l'autre suivant le précurseur et les conditions de carbonisation [OBE98, GUI85, DRE88].

Les carbones vitreux et les cokes d'anthracène préparés à différentes températures ont aussi été étudiés comme exemples de matériaux carbonés présentant une texture globalement isotrope, en opposition avec celle des fibres. Les carbones vitreux ont été obtenus par la carbonisation lente de résine phénolique, soit jusqu'à la température de 1000°C (CV 10), soit jusqu'à 2500°C (CV 25). Ces matériaux sont caractéristiques de matériaux non graphitables [LAM91]. Les cokes d'anthracène sont obtenus par carbonisation d'anthracène sous pression à différentes températures allant de 1800 à 2900°C (CA 1800,

CA 2050, CA 2400, CA 2700, CA 2900). Ces matériaux sont typiques de matériaux graphitables [ROU89]. Le graphite naturel de Madagascar est ajouté à la série d'échantillons comme standard pour la distance ultime entre couches de graphènes (d_{002}).

Nom	Précurseurs	Fournisseur	E (Gpa)	ρ ($\mu\Omega.m$)	κ (Wm.K ⁻¹)
T300	PAN	Torayca	230	20	10,48
T400H	PAN	Torayca	250	16	10,54
T800H	PAN	Torayca	294	15	35,10
T1000G	PAN	Torayca	294	14	31,9
M40J	PAN	Torayca	377	10	68,61
M46JB	PAN	Torayca	451	9	84,52
P25	Brai	Amoco	159 ?	13	22
P55	Brai	Amoco	400	8,5	120
P75s	Brai	Amoco	517	7	185
P120	Brai	Amoco	827	2,2	640
K-1100	Brai	Amoco	931	1,3	920
E-75	Brai	Dupont	518	7,6	?
K-13710	Brai	Mitsubishi	640	6,6	140
CV 10	Résine phénolique	Le carbone lorrain	28	55,5	0,04
CV 25	Résine phénolique	Le carbone lorrain	21,5	45,4	0,08
CA 1800	Charbon	Le carbone lorrain	?	?	?
CA 2050	Charbon	Le carbone lorrain	?	?	?
CA 2400	Charbon	Le carbone lorrain	?	?	?
CA 2700	Charbon	Le carbone lorrain	?	?	?
CA 2900	Charbon	Le carbone lorrain	?	?	?
Graphite	?	Nature	~ 1000	~ 4,5	?

Tableau 7: matériaux carbonés étudiés comprenant des fibres de carbone, des carbones vitreux (CV 10 et CV 25), des coques d'antracène (CA) et du graphite naturel. Les valeurs du module de Young (E), de la résistivité électrique (ρ) et de la conductivité thermique (κ) sont données par les fournisseurs. La résistivité électrique pour le graphite naturel provient de la référence [DON87] *

II-2. Méthode expérimentale

Les études ont été effectuées grâce à deux techniques de diffraction X et à la microscopie électronique en transmission. La préparation des échantillons pour la MET est équivalente à celle du chapitre II (cf. annexe II).

La diffraction sur poudre a nécessité de broyer les échantillons et de les mélanger avec une poudre de silicium afin de disposer d'un standard interne. L'obtention des diffractogrammes a permis la détermination du paramètre structural d_{002} et des paramètres nanotexturaux L_{10} et L_{002} (cf. chapitre II).

La diffraction par transmission a été effectuée uniquement sur les fibres de carbone. Les diagrammes de diffraction X numérisés obtenus ont permis d'extraire la taille des cristallites L_{10t} et le

* Nous remercions Amoco, Dupont de Nemours, Mitsubishi Chemical Ltd. et Soficar pour avoir gentiment fourni les échantillons de fibres et les données de propriétés physiques, et S. Bonnamy (CRMD-CNRS) pour les échantillons de coques d'antracène.

paramètre de désorientation ϕ des cristallites suivant l'axe de la fibre (ces informations sont difficiles ou impossibles à obtenir par la diffraction sur poudre, cf. chapitre II-IV-2).

Les images de MET et les clichés de diffraction électronique ont permis de déterminer les paramètres nanotexturaux : L_c , L_a (ou L_1), L_2 , N et β pour tous les échantillons étudiés (cf. chapitre I-II-1-1, Figure 5). N , qui est le nombre de couches de graphènes à l'intérieur d'une entité cohérente, est en principe relié à L_c par la distance moyenne entre deux couches de graphènes obtenue par la diffraction sur poudre ($L_c = (N-1)d_{002}$). Bien que l'angle β soit accessible en diffraction MET, ce sont les mesures par la diffraction par transmission que nous retiendrons dans cette étude, car les mesures sont davantage statistiques, cet angle sera notée ϕ (chapitre II). Les valeurs moyennes des paramètres nanotexturaux ont été obtenues grâce à l'exploitation d'une trentaine d'images pour chaque échantillon. L'incertitude sur les mesures est d'environ 10%.

III. Données expérimentales

III-1. Diffraction X par réflexion sur poudre

Les paramètres nanotexturaux et structuraux obtenus sur la série d'échantillons étudiés sont donnés dans le Tableau 8.

Nom	d_{002} (Å)	L_{10} (nm)	L_{002} (nm)
T300	3,498	2,9	0,9
T400H	3,492	3,2	1,1
T800H	3,480	4	1,1
T1000G	3,470	3,7	1,3
M40J	3,432	4,7	2,8
M46JB	3,434	7,6	3,5
P25	3,496	3,6	1,9
P55	3,431	11,3	4,1
P75s	3,423	16,8	12,2
P120	3,374	23,8	20,9
K-1100	3,362	24,8	26,2
E-75	3,428	22,1	6,9
K-13710	3,418	9,2	12,1
Graphite	3,354	M.I	M.I
CV 10	3,654	1,3	0,9
CV 25	3,545	2,5	2,6
CA 1800	3,424	2,7	3
CA 2050	3,407	6,2	25,2
CA 2400	3,375	11,3	37,3
CA 2700	3,361	22	39,5
CA 2900	3,365	32	36,5

Tableau 8 : valeurs des paramètres nanotexturaux et structuraux obtenues pour les matériaux poly-aromatiques étudiés par la diffraction X sur poudre (M.I : mesures impossibles)

Les fibres ex-PAN présentent des distances d_{002} entre les plans de graphènes supérieures à la valeur du graphite (valeurs toujours plus importantes que 3,4 Å) et des dimensions L_{10} et L_{002} pour les empilements cohérents de graphènes relativement faibles. Ceci est à relier au fait que toutes ces fibres ont une structure turbostratique, marquée par l'absence des réflexions à trois indices (hormis $00l$), due à des translations et des rotations aléatoires des couches de graphènes les unes par rapport aux autres (voir chapitre I-I-3). Les fibres ex-PAN 'haut module' (M40J, M46JB) présentent de plus petites valeurs de d_{002} et des valeurs de L_{10} et L_{002} légèrement plus importantes que les fibres 'haute résistance' (fibres ex-PAN de type Txxx). Les plus hautes températures de carbonisation appliquées aux fibres 'haut-module' pendant l'élaboration justifient ce comportement. Les dimensions moyennes L_{10} et L_{002} des 'domaines cohérents' (c'est-à-dire des empilements de couches de graphènes vus comme parfaits par le rayonnement incident dans les directions considérées) restent faibles bien qu'une légère augmentation est observée avec la diminution de d_{002} (c'est-à-dire avec l'augmentation de l'état de graphitisation). Les diagrammes RX correspondants sont caractéristiques de carbones turbostratiques peu organisés avec des bandes asymétriques 10 et 11. En exemple, le spectre de diffraction de la fibre ex-PAN T400 est montré comme exemple sur la Figure 59.

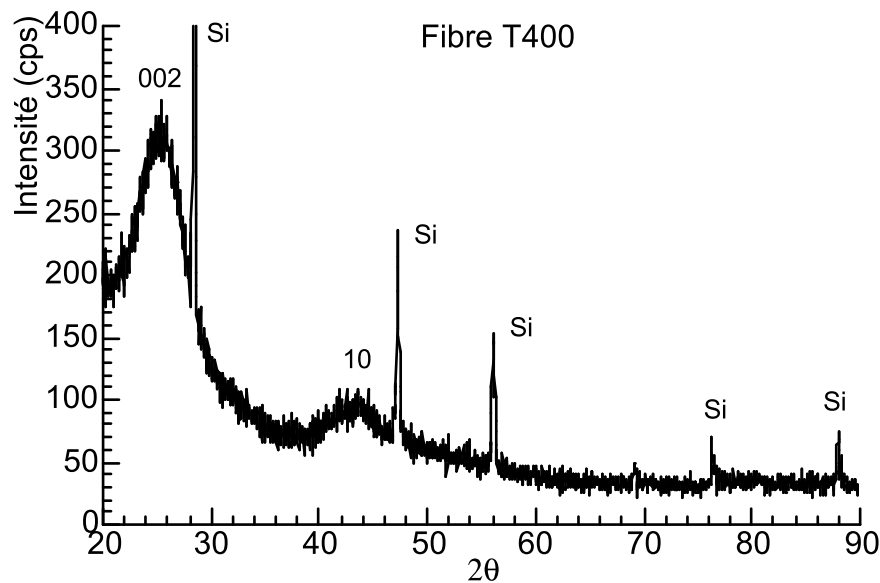


Figure 59 : diagramme RX sur poudre de la fibre ex-PAN T400

Les fibres ex-brai (cf. Tableau 7) sont des matériaux carbonés également anisotropes mais généralement graphitables, ce qui est révélé par exemple sur le diagramme de diffraction de la fibre ex-brai K-13710 (Figure 60) : Les réflexions hkl autres que $00l$, telles que 112, commencent à apparaître.

En fonction de leur degré de graphitisation, les fibres ex-brai présentent des valeurs de d_{002} diverses, plus élevées que celle du graphite ou proches comme pour les fibres P120 et K-1100. Les valeurs L_{10} et L_{002} des domaines cohérents sont systématiquement plus grandes que celles des fibres ex-PAN (exception faite de la fibre P25). La taille des empilements des couches de graphène augmente avec la diminution de d_{002} . Plus d_{002} diminue, plus le diagramme de diffraction tend vers celui du graphite, en particulier pour la

fibre la plus graphitée K-1100. Cette fibre ex-brai possède des paramètres nanotexturaux et structuraux équivalents à ceux du graphite.

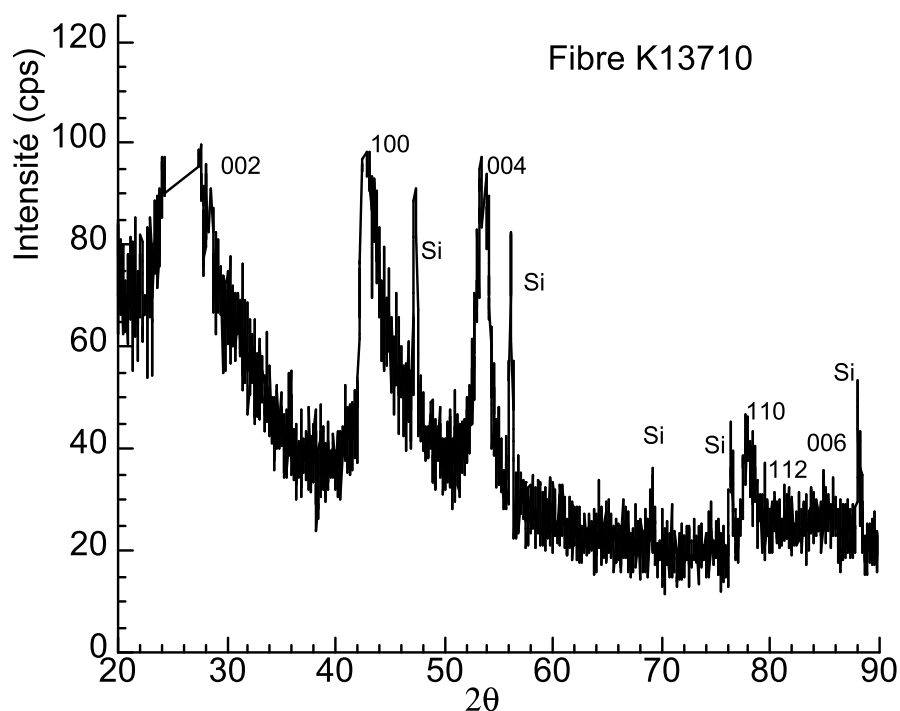


Figure 60 : diagramme de RX sur poudre de la fibre ex-brai K-13710

La zone des grands angles des spectres de diffraction de rayons X des fibres ex-brai de type Pxxx sont représentés sur la Figure 61. Les fibres y sont classées par ordre croissant du degré de graphitisation.

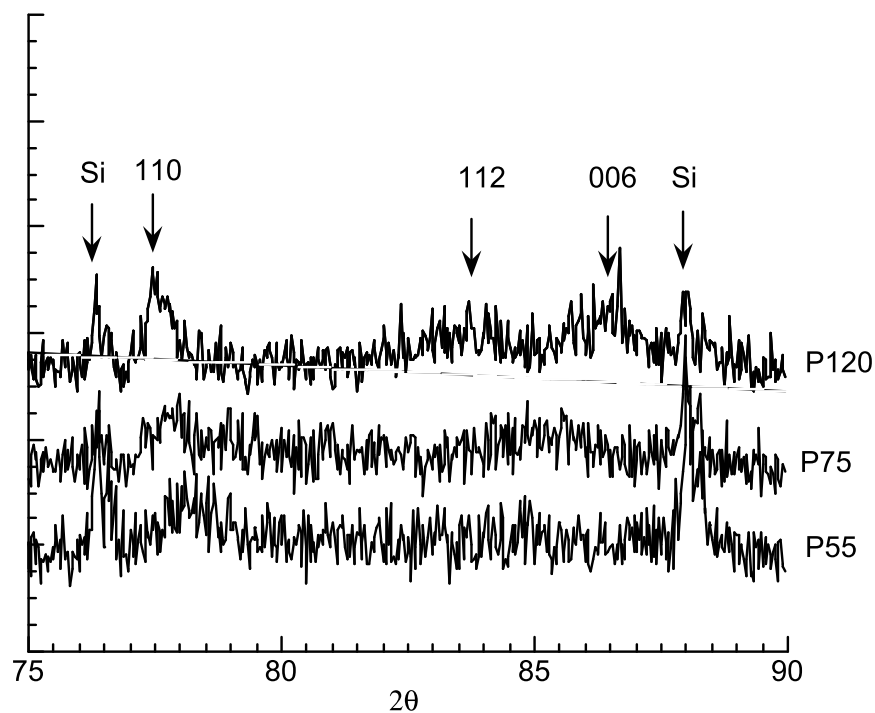


Figure 61 : spectres de diffraction de rayons X obtenus par la méthode des poudres sur les fibres ex-brai P55, P75 et P120

La bande asymétrique 11, qui est seulement présente dans les fibres turbostratiques P25 et P55 (Figure 61), se module en deux réflexions 110 et 112 dans les fibres P75 et surtout marqués pour la fibre P120. La présence de la réflexion 110 est caractéristique de l'établissement de l'ordre tridimensionnel. La largeur de la réflexion 110 diminue de la fibre P55 à la fibre P120 tandis que la réflexion 112 est de plus en plus visible, en particulier pour la fibre P120 qui montre une taille importante des domaines cohérents. Les mêmes phénomènes sont observés au niveau des réflexions 100 et 101 (non illustré).

Les cokes d'anthracène sont classés dans le Tableau 7 par ordre croissant de température de carbonisation : on constate que les paramètres nanotexturaux L_{10} et L_{002} augmentent avec la diminution du paramètre structural d_{002} . Ceci est en accord avec d'autres résultats [ROU89] et le comportement général des matériaux carbonés [BRO81].

Les carbones vitreux (cf. chapitre I) sont des matériaux turbostratiques non graphitables présentant des valeurs de paramètres nanotexturaux faibles.

III-2. Diffraction X par transmission

Les diagrammes de diffraction obtenus par transmission pour les fibres ex-brai P25 et K1100 sont représentés sur la Figure 62. Les caractéristiques les plus importantes sont : les arcs de diffraction 002, 004 et 006 qui sont situés près de l'équateur et les anneaux dûs aux bandes 10 et 11 pour les carbones turbostratiques (exemple de la fibre P25) et aux réflexions 100, 101, 110 et 112 pour les matériaux présentant un ordre tridimensionnel (exemple de la fibre K1100). Ces caractéristiques montrent les effets de l'orientation préférentielle des couches de graphènes et sont qualitativement similaires à celles obtenues pour les clichés de diffraction électronique (voir Figure 25, chapitre II). L'épaisseur plus grande de l'arc 002 pour la fibre P25 est essentiellement due à la faible dimension des domaines cohérents, par ailleurs turbostratiques. L'ouverture angulaire ϕ de cet arc, plus élevée, traduit une plus grande désorientation de ces domaines par rapport à l'axe de fibre.

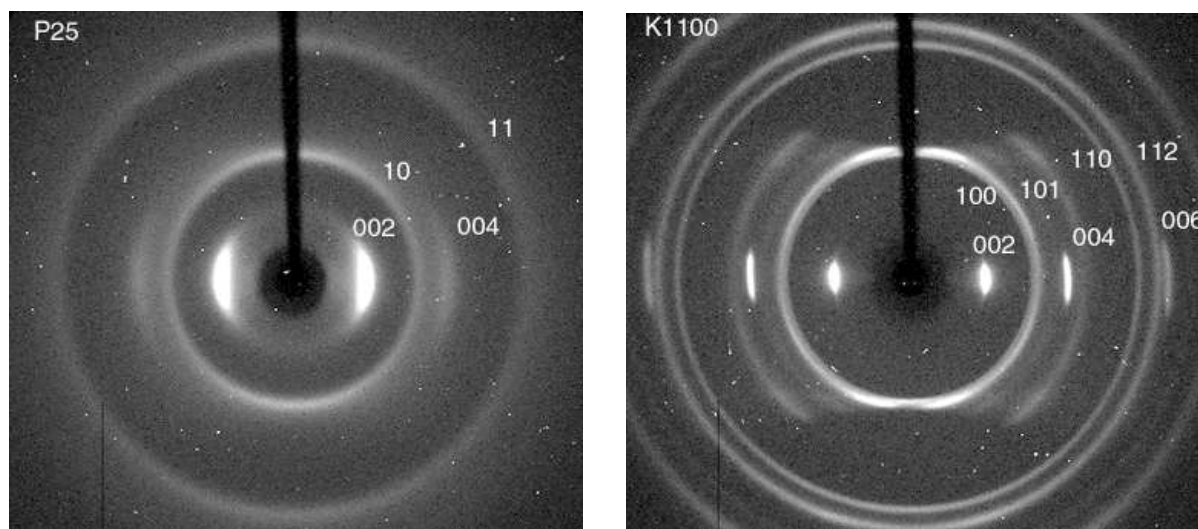


Figure 62 : diagrammes de diffraction obtenus par la méthode en transmission sur la fibre brai P25 turbostratique et la fibre K1100 (proche de l'état structural du graphite)

Le paramètre nanotextural L_{10t} et le paramètre de désorientation ϕ des cristallites, mesurés à partir des diagrammes de diffraction des fibres de carbone, sont rassemblés sur le Tableau 9.

Nom	ϕ (°)	L_{10t} (nm)
T300	22	2,2
T400H	21	2,2
T800H	20	2,4
T1000G	20	2,3
M40J	15	5,1
M46JB	15	5,3
P25	20	3
P55	15	5,7
P75s	9	9,4
P120	8	16
K-1100	8	7,5 ?
E-75	7	M.I
K-13710	7	8,7

Tableau 9 : paramètre nanotextural L_{10t} et paramètre de désorientation ϕ des cristallites obtenus à partir des diagrammes de diffraction par transmission pour les fibres de carbone étudiées (M.I : mesures impossibles). Pour la fibre K1100, la mesure de L_{10t} a donné une valeur anormalement faible sans doute erronée, dont il ne sera pas tenu compte dans la suite

Les fibres ex-PAN (Txxx-Mxxx) et la fibre ex-brai P25 présentent de faibles tailles de cristallites (empilements de couches de graphènes) et des valeurs de ϕ élevées comprises entre 14 et 22°, ceci est dû à leur caractère turbostratique. Néanmoins, les fibres (M40J, M46JB, P55), qui ont la même valeur de ϕ (15°), possèdent un paramètre nanotextural L_{10t} sensiblement identique pour M40J et M46JB, alors que ce n'est pas le cas pour la fibre P55. Cette distinction provient de la différence intrinsèque de comportement des précurseurs. La fibre ex-brai possède des USBs qui peuvent s'agencer entre elles très tôt au moment du filage alors que pour les fibres ex-PAN, il n'y a pas encore d'USBs au moment du filage. De plus, pour ces dernières, la diminution des valeurs de ϕ de 22° à 15° s'accompagne de l'augmentation de la taille des domaines cohérents tandis que pour les fibres ex-brai (en ne tenant pas compte des fibres P25 et P55) qui ont des valeurs de ϕ comprise entre 7 et 9°, la modification du paramètre nanotextural L_{10t} n'est pas proportionnelle aux changements de ϕ . Les fibres ex-brai suivent donc un comportement différent de celui des fibres ex-PAN. De faibles valeurs de ϕ s'accompagnent cependant systématiquement de tailles de cristallites élevées. A l'inverse, un haut degré de désorientation des cristallites s'accompagne d'une faible valeur de paramètre nanotextural pour les fibres ex-PAN turbostratiques. Le paramètre de désorientation ϕ des cristallites par rapport à l'axe de la fibre joue donc un rôle essentiel sur la taille des domaines cohérents.

III-3. Microscopie électronique à transmission

Les paramètres nanotexturaux L_1 , L_2 , N et L_c mesurés sont rassemblés dans le Tableau 10.

Nom	L ₁ ou L _a (nm)	L ₂ (nm)	L _c (nm)	N
T300	1	2	1,1	2
T400H	1,4	3	1,3	3
T800H	1,8	5	2	5
T1000G	2,3	6,3	2	6
M40J	3	5,2	3	8
M46JB	5	14	5	14
P25	2	6,8	1,4	4
P55	5,5	58	16	30
P75s	11,4	68	19	34
P120	22,7	185	33	70
K-1100	N.M	M.I	N.M	N.M
E-75	13	35	9,7	20
K-13710	18	N.M	19	60
Graphite	N.M	M.I	N.M	N.M
CV 10	1	3,4	2	4
CV 25	2,2	8,5	3	7
CA 1800	3,6	13	6	9
CA 2050	N.M	N.M	N.M	N.M
CA 2400	10	65	40	15
CA 2700	19	85	45	30
CA 2900	27,2	117	47	40

Tableau 10 : paramètres nanotexturaux déterminés à partir des images MET pour les matériaux carbonés étudiés (M.I : mesures impossibles, N.M : pas de mesure)

Différentes nanotextures sont déterminées :

- Les fibres ex-PAN, les fibres ex-brai P25, P55 et les carbones vitreux, de structure turbostratique, présentent des paramètres nanotexturaux très faibles dont les dimensions typiques pour L_a et L_c sont de l'ordre de 1 à 5 nm. Les domaines cohérents sont de petite taille et sont tous orientés préférentiellement selon la direction de l'axe de la fibre. Un exemple de nanotexture pour une fibre ex-PAN est représenté sur la Figure 63a pour la fibre T300.
- Certaines des fibres ex-brai, graphitables, ont été soumises pendant la procédure de préparation à des températures de carbonisation plus importantes que les autres fibres et présentent des paramètres nanotexturaux plus élevés que les fibres ex-PAN. Ces paramètres sont parfois difficilement mesurables pour les fibres les mieux graphitées comme les fibres K-1100 et K-13710 car la mesure de L₂ peut dépasser les dimensions de la plaque photographique (200nm). Un exemple de fibre ex-brai graphitée est représenté sur la Figure 63b pour la fibre P120.

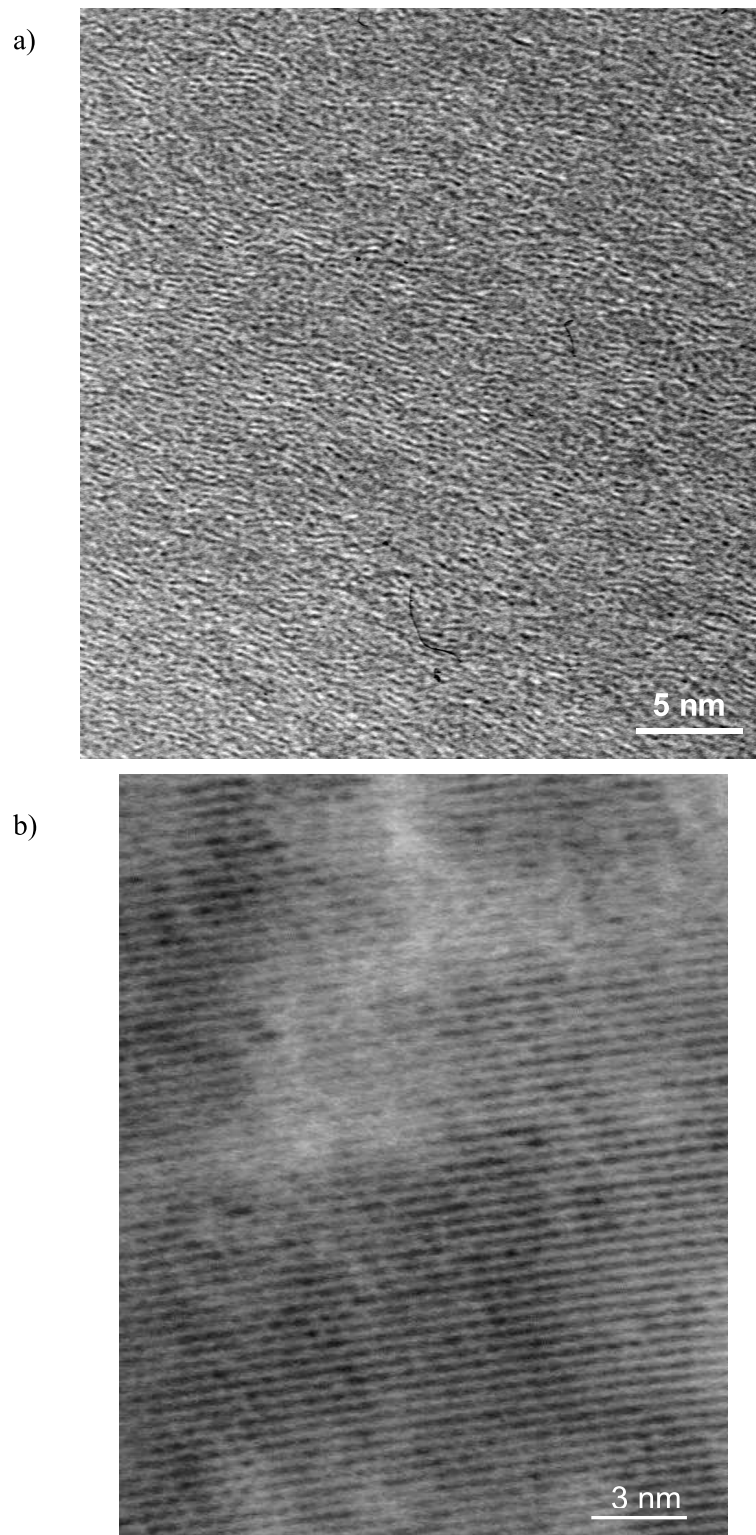


Figure 63 : Images en frange de réseau a) pour la section longitudinale de la fibre ex-PAN T300 et b) pour la section longitudinale de la fibre ex-brai P120. Exemples de deux matériaux polyaromatiques hautement anisotropes présentant des nanotextures typiques d'une structure turbostratique (T300) et graphitée (P120)

Une autre série de matériaux carbonés est étudiée : les cokes d'anthracène, dont on suit l'évolution des paramètres nanotexturaux avec le traitement thermique. A 1800°C, les cokes d'anthracène présentent des couches de graphènes distordues (de longueur L_2) dont chaque couche continue distordue

est séparée de la suivante par des défauts structuraux (Figure 64a). Néanmoins, pour des températures de traitement supérieur à 2000°C, les défauts structuraux sont éliminés, ce qui a pour conséquence de rendre les couches de graphènes ‘raides’ (Figure 64b). Les valeurs des paramètres nanotexturaux augmentent avec le traitement thermique : les coques d’anthracène acquièrent localement l’ordre tridimensionnel du graphite.

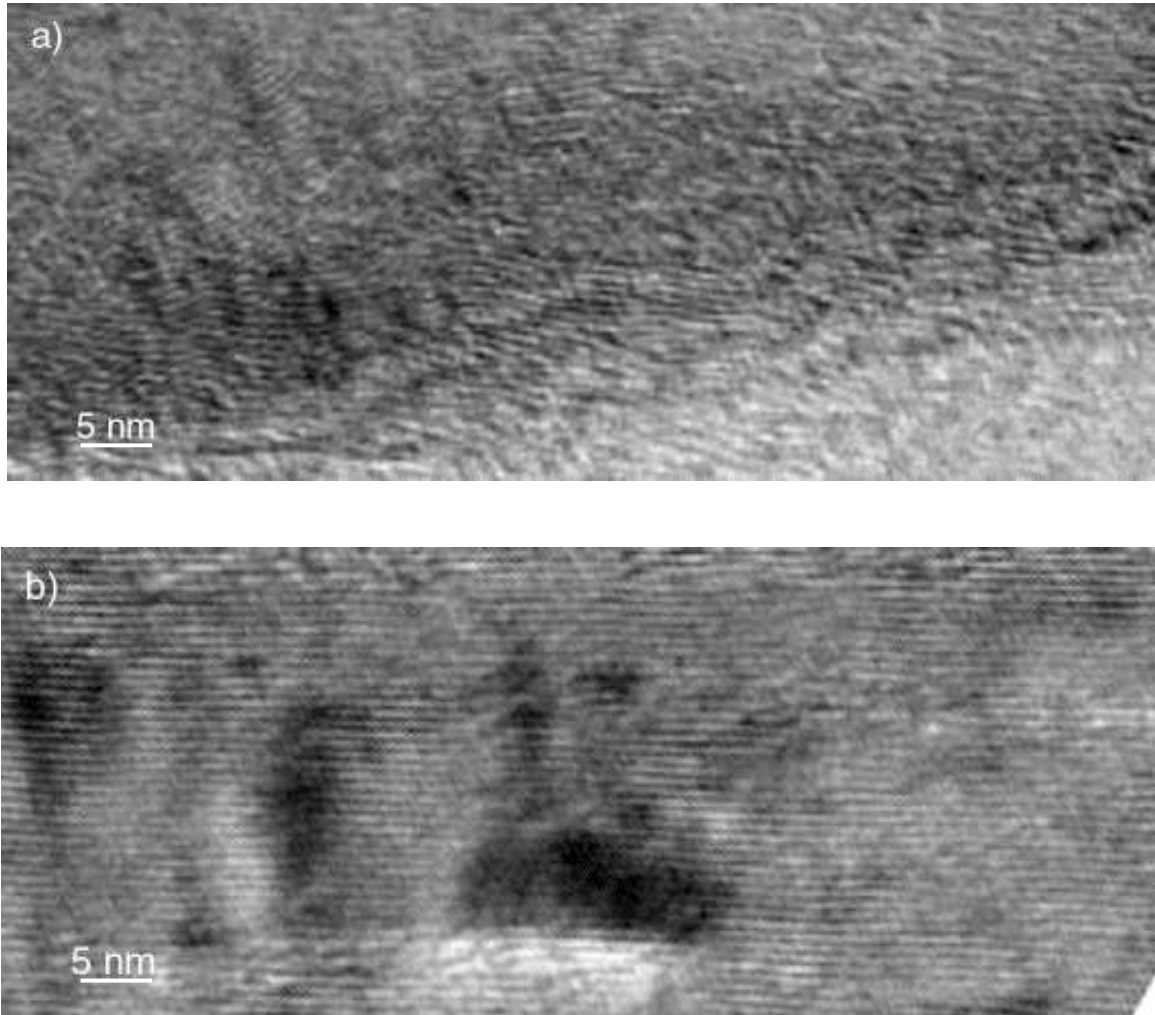


Figure 64a) et b) : clichés de MET en mode franges de réseau respectivement pour les coques d’anthracène CA 1800 et CA 2400

IV. Discussion

Nous allons comparer les différents paramètres nanotexturaux obtenus par ces trois techniques afin de caractériser le degré d’évolution structurale du matériau, qui rend compte de la graphitisation des matériaux carbonés et de relier les paramètres nanotexturaux aux paramètres structuraux. Les avantages et les inconvénients de chaque technique de mesure seront naturellement discutés.

IV-1. Nanotexture

IV-1-1. Techniques de diffraction : réflexion / transmission

La diffraction sur poudre est une méthode de diffraction par réflexion. L'épaisseur de la zone analysée est d'environ 100 μm en tenant compte du coefficient d'absorption et contribue à 95 % du signal de diffraction (zone analysée : 0,1 mm^3). La largeur des pics dans le diagramme de diffraction présente différentes contributions : a) la dispersion angulaire intrinsèque au dispositif expérimental, b) l'élargissement de la largeur du à la taille finie des cristallites pour les matériaux carbonés. Pour la diffraction par transmission, la zone analysée est d'environ 1 mm^3 . Les valeurs L_{10} (réflexion) tendent à être systématiquement supérieures à celles de L_{10t} (transmission), et ce d'autant plus que les matériaux concernés présentent de grandes valeurs de L_{10} (ou L_{10t}) (Figure 65).

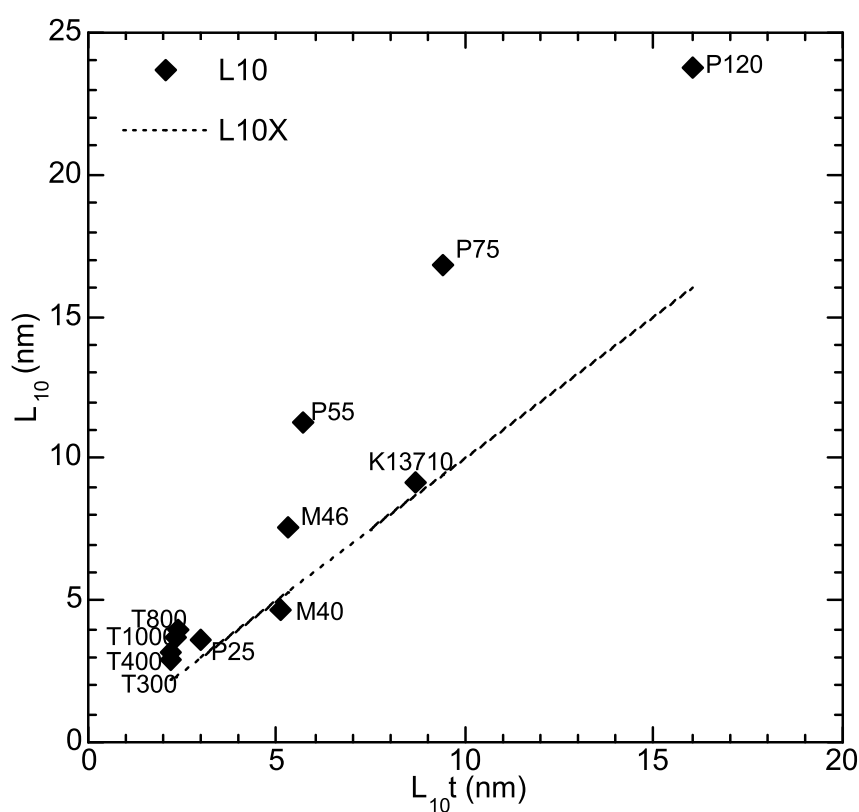


Figure 65 : relation entre l'extension des domaines cohérents moyen dans la direction parallèle aux couches de graphènes L_{10} (diffraction sur poudre) et le même paramètre noté L_{10t} (diffraction par transmission) pour les matériaux carbonés. Une identité parfaite entre les deux paramètres suivrait la droite en pointillés

La diffraction sur poudre donne des valeurs moyennes pour les paramètres nanotexturaux et structuraux. Le paramètre structural d_{002} est déterminé avec une incertitude d'environ 0,002 %. L_{002} est aussi déterminé avec une bonne précision, car le profil est gaussien. En revanche, la détermination de L_{10} n'est pas précise. En effet, elle est calculée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction 10 ou 100 et dans ce cas avec un facteur correctif de Warren de 1,77 (cf. Chapitre II), indiquant que le pic de réflexion n'est pas gaussien mais est en fait un profil de bande (voir chapitre II-1-2-1). La Figure 66, déjà

discutée au chapitre II (Figure 25) présente l'exemple de la formation d'un profil de bande dans le diagramme de diffraction, avec la schématisation d'une ligne réciproque 10 en rotation autour de l'origine 000. La ligne réciproque a une certaine largeur en raison de la taille finie des cristallites (dans la figure, pour des raisons de clarté, une seule ligne est représentée avec toute son épaisseur, quelques autres sont représentées seulement par leur axe). La courbe en encart schématise le profil d'intensité asymétrique de la bande 10 résultante. L'intensité est nulle à l'intérieur du cercle alors qu'à l'extérieur, elle est constituée de la superposition d'intensité décroissante [BOU65]. La ligne réciproque est d'autant plus large que l'extension des graphènes est faible. Ceci nous permet d'indiquer que l'erreur relative est plus grande pour les valeurs de L_{10} plus importante. Pour les fibres les mieux organisées, le broyage de la fibre entraîne des tailles de grains de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$, qui sont de la même dimension que les valeurs de L_{10} . L_{10} est donc sous-évalué pour les fibres hautement organisées comme K-1100 et K-13710.

D'une manière générale, la valeur L_{10} obtenue n'est donc qu'une approximation dont la qualité dépend de la pertinence du facteur correctif appliqué (facteur de Warren), qui ne peut être le même pour l'ensemble des matériaux étudiés compte tenu de la grande variété de leur état de graphitisation. En revanche, la valeur de L_{002} est fiable, ainsi que d_{002} .

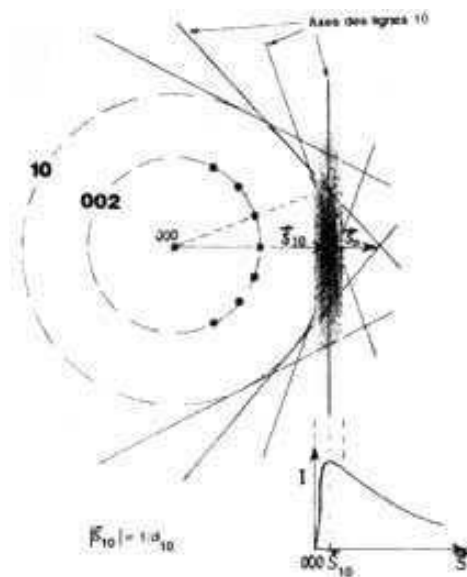


Figure 66 : schéma d'obtention d'un profil de bande hk pour des cristallites turbostratiques en orientation fibreuse. Tous les graphènes sont orientés perpendiculairement au plan du diagramme, mais sont en rotation aléatoire dans le plan (correspondance au cas de fibres de carbone en section transversale). Pour les mêmes cristallites en orientation complètement aléatoire, le même phénomène se produit, mais dans les trois directions de l'espace

La diffraction par transmission permet d'accéder de façon plus précise au paramètre nanotextural L_{10t} et aussi, en principe, à L_{002t} . Cependant, cette méthode utilise le faisceau monochromatique de rayons X $\text{Mb-K}\alpha$ ($\lambda = 0,7107\ \text{\AA}$) qui possède une longueur d'onde plus faible que celle du $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\ \text{\AA}$) utilisée pour la diffraction sur poudre. Pour une même réflexion, l'angle de diffraction est donc plus faible. Ceci explique que l'erreur sur la position du pic de diffraction 002 est importante. Les valeurs d_{002}

ainsi que L_{002} obtenues par la diffraction sur poudre seront donc celles que nous retiendrons pour l'étude du chapitre V. En revanche, le profil d'intensité de la réflexion 10 obtenu par la méthode par transmission dans la direction $\varphi = 90^\circ$ (voir chapitre II, paragraphe III-2) est gaussien, puisque correspondant au profil d'intensité transversal de la ligne réciproque. L_{10t} est donc calculée simplement par la mesure de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction 10 ou 100, en utilisant la formule de Sherrer, sans qu'il soit nécessaire d'avoir recours à un facteur correctif. L_{10t} est donc déterminé avec une meilleure précision par la diffraction des RX par transmission que par la méthode sur poudre et ceci en raison de la forme du pic de diffraction.

IV-1-2. Diffraction RX / microscopie électronique en transmission

La comparaison des paramètres nanotexturaux obtenus par la microscopie électronique en transmission et par diffraction sur poudre montre une bonne corrélation pour L_c , bien que les valeurs de MET soient systématiquement plus grandes et décrivent une relation vraisemblablement non linéaire (Figure 67).

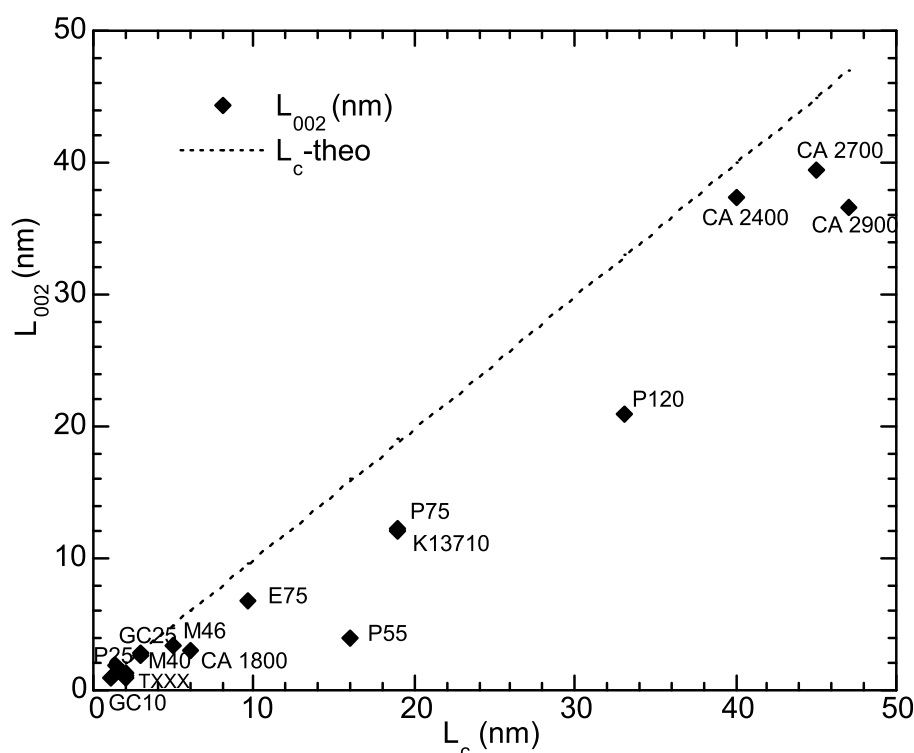


Figure 67 : relation entre l'extension du domaine cohérent moyen dans la direction perpendiculaire aux couches de graphènes L_{002} obtenue par la diffraction sur poudre et le même paramètre noté L_c mesuré sur les images de MET pour les matériaux carbonés. Une identité parfaite entre les deux paramètres donnerait la droite en pointillés

Une explication possible est liée au fait que le rayon de la sphère d'Ewald ($1/\lambda$) est plus important pour des électrons accélérés à 150kV ($\lambda_{\text{MET}} \sim 0,030 \text{ \AA}$) que pour les radiations X émises par Cu-K α ($\lambda_{\text{RX}} \sim 1,540 \text{ \AA}$). Du fait que les entités cohérentes sont de faibles dimensions, provoquant un élargissement des nœuds et des lignes réciproques, le grand rayon de la sphère d'Ewald pour le rayonnement électronique induit une tolérance plus grande à l'angle de Bragg. Cela entraîne une surestimation des valeurs de L_c en MET. En effet, des franges de réseau 002 pourront être vues dans les images comme faisant partie d'un seul empilement de graphènes vis-à-vis duquel elles sont pourtant légèrement désorientées, alors que les RX verront les graphènes correspondant comme constituant deux domaines cohérents différents (Figure 68).

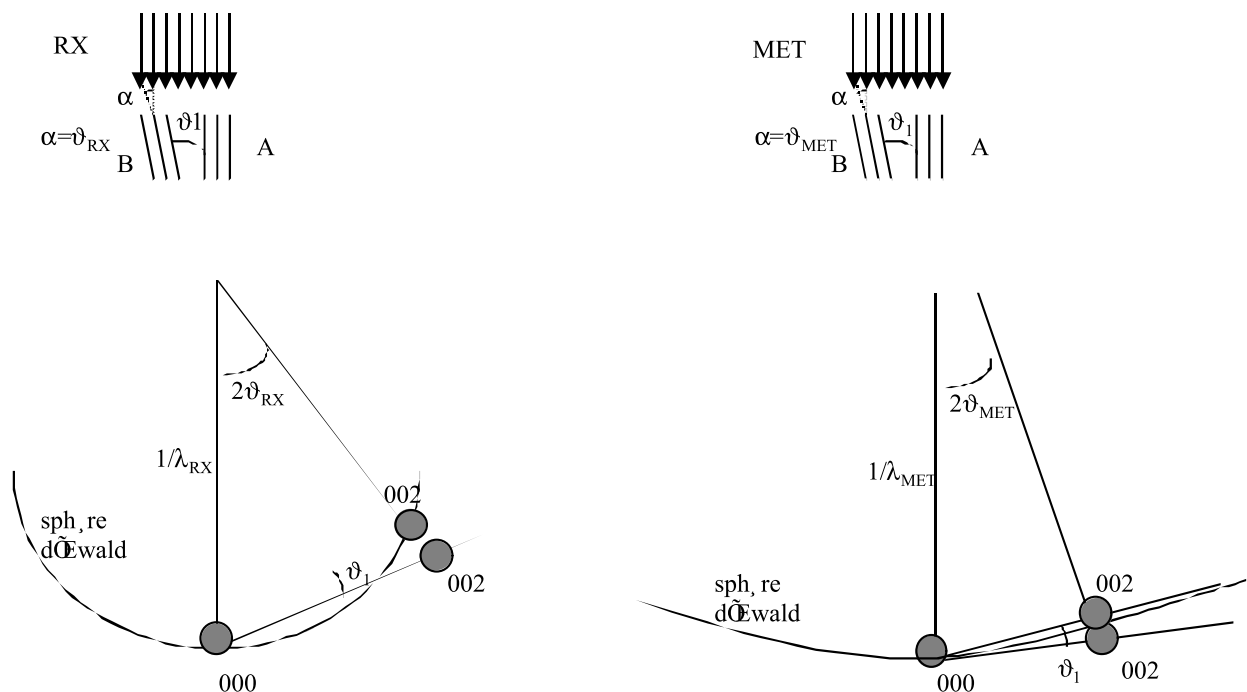


Figure 68 : cas des deux mêmes empilements A et B de dimensions finies désorientés d'un angle θ_1 l'un par rapport à l'autre, vus par les RX (seul l'empilement B est vu) et par le MET (les empilements A et B sont vus comme un empilement double)

Par ailleurs, la corrélation entre L_1 (MET) avec L_{10} est légèrement moins bonne (Figure 69) que la Figure 67. La raison majeure peut être que L_1 et L_{10} ne sont pas mesurés à partir des mêmes réflexions. En effet, L_1 (MET) est mesuré en utilisant le mode franges de réseau issu de l'interférence entre le faisceau incident et la réflexion 002 tandis que L_{10} est calculé à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction 10 ou 100. D'une manière générale, les valeurs de L_{10} tendent à être surestimées par rapport aux valeurs L_1 de MET. Cette surestimation peut être attribuée à la difficulté inhérente à la mesure de la largeur à mi-hauteur d'une bande asymétrique, et à l'inadéquation relative du facteur correctif appliqué.

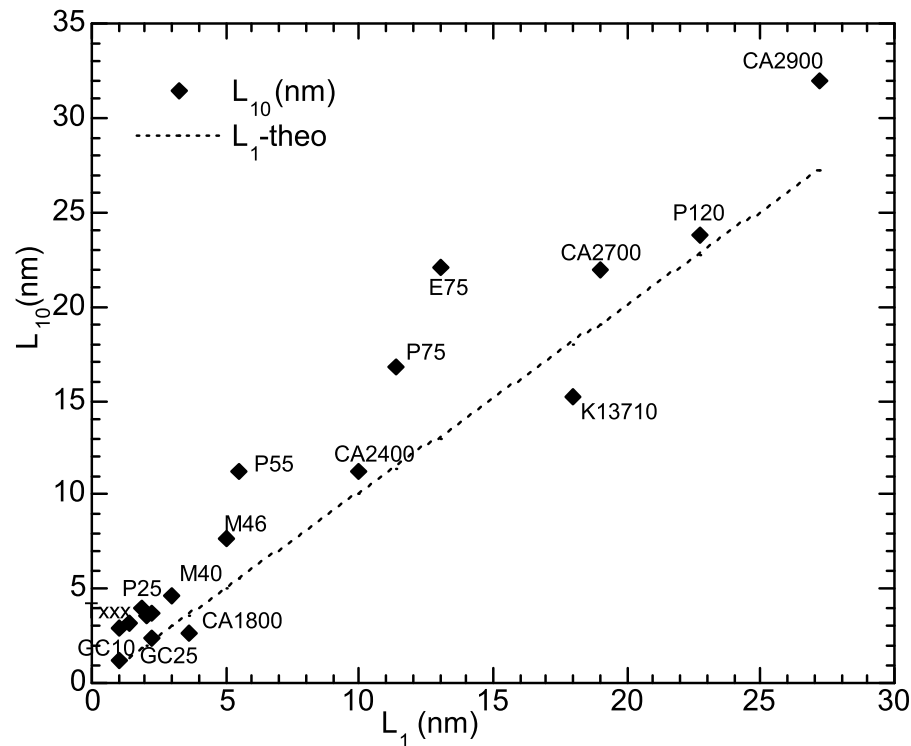


Figure 69 : relation entre l'extension des domaines cohérents moyen dans la direction parallèle aux couches de graphènes L_{10} (diffraction sur poudre) en fonction de l'étendu des couches de graphènes plans L_1 (MET) pour les matériaux carbonés. Une identité parfaite entre les deux paramètres suivrait la droite en pointillés

Pour comparaison, la Figure 70 montre la relation entre L_{10t} , mesuré cette fois par la diffraction par transmission, et L_1 mesuré par MET. La corrélation est bonne, quoique nécessairement définie avec moins de points puisque ne concerne que les fibres. Les valeurs de L_1 (MET) sont, au contraire de la Figure 69, systématiquement surestimées, et ce d'autant plus que les fibres sont mieux organisées. La raison est la même que précédemment (Figure 67) : la tolérance à l'angle de Bragg (ou erreur d'interférence) est plus grande dans le cas du rayonnement électronique que dans le cas du rayonnement X. Ceci est à relier à 'l'effet mosaïque', connu en diffraction des RX [MER54], qui traduit le fait qu'un cristal est rarement parfait et est constitué d'un assemblage (mosaïque) d'entités parfaites très légèrement désorientées entre elles.

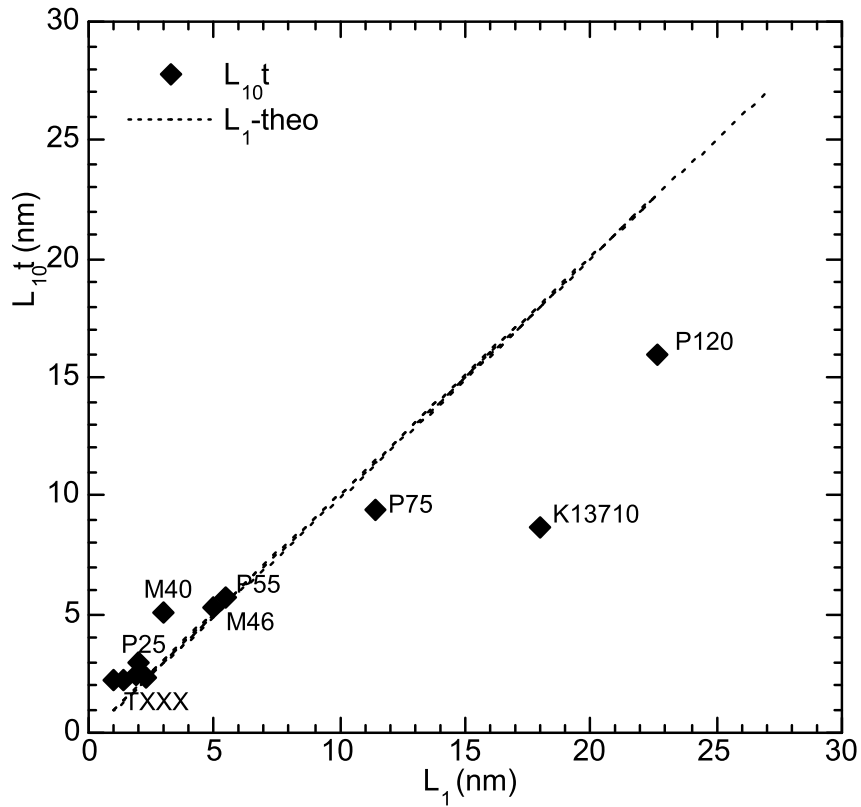


Figure 70 : relation entre l'extension des domaines cohérents parallèles aux couches de graphènes L_{10t} obtenue par la diffraction par transmission en fonction de l'étendue des couches de graphènes plans L_1 (TEM) pour les matériaux carbonés. Une identité parfaite entre les deux paramètres suivrait la droite en pointillés

Cet effet est attendu dans le cas des carbones polyaromatiques et en particulier des fibres. Les domaines cohérents présentent des fluctuations d'orientation dans les deux directions de l'espace par rapport à une entité cohérente de référence notée #1, pour une fibre dont l'axe est orienté selon AA'. Ces fluctuations sont schématisées par les angles α (défaut d'inclinaison) et β (défaut de torsion) dans la Figure 71. Pour la direction indiquée du rayonnement incident (X ou électronique), deux entités adjacentes (bord-à-bord) désorientées selon α apparaîtront comme une entité double tant que α sera de l'ordre de grandeur de la tolérance à l'angle de Bragg.

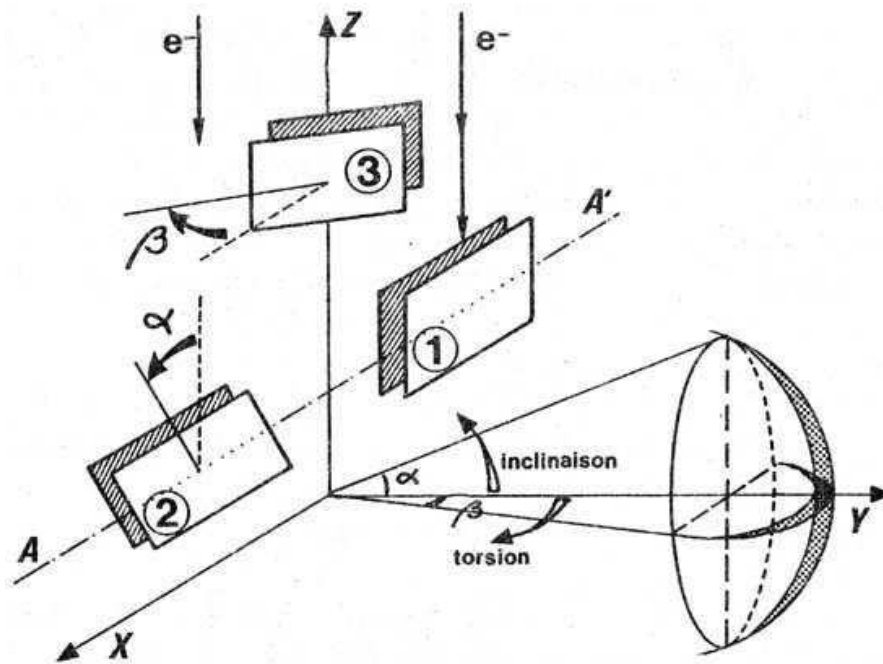


Figure 71 : description des fluctuations d'orientation d'une entité cohérente de référence notée #1 dans les deux directions de l'espace [VIL79]

L'écart important entre L_1 (MET) et L_{10t} (Figure 70) peut être expliqué par une autre raison également reliée à l'effet mosaïque. La Figure 72 illustre ce qui se passe lorsque deux cristallites sont en légère rotation l'un par rapport à l'autre : les nœuds du réseau réciproque correspondant à ces cristallites sont légèrement décalés du même angle. En A, les nœuds les plus proches se superposent partiellement, induisant des interférences parasites entre les faisceaux diffractés respectifs qui se composent en amplitude et en phase. L'entité cohérente associée au faisceau diffracté résultant apparaîtra comme ayant une dimension double de celle de chacun des cristallites initiaux. En revanche, pour les réflexions plus lointaines, comme les réflexions d'ordre supérieur, les interférences peuvent ne plus se produire (en B, ou C).

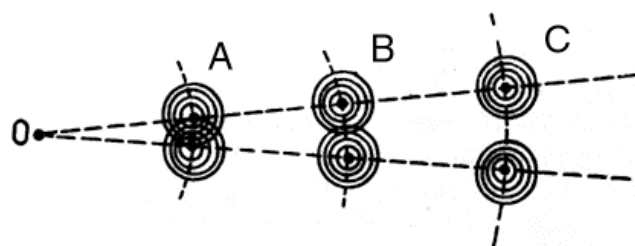


Figure 72 : rangée de nœuds réciproques pour deux cristallites légèrement désorientés [BOU65]

Le domaine cohérent mesuré en A apparaît donc plus grand qu'en C, qui donne en toute rigueur une valeur plus juste de la dimension du cristallite élémentaire. C'est vraisemblablement ce qui se passe dans notre comparaison entre MET et RX par transmission pour nos matériaux polyaromatiques. L_1 (MET) est obtenu en mode d'imagerie par l'interférence entre le faisceau transmis 000 et le faisceau diffracté 002. 002 étant une réflexion très proche de l'origine 000, les effets de superposition et d'interférences parasites mentionnés ci-dessus pour des entités faiblement désorientées d'un angle β

(Figure 71) peuvent se produire, donnant des domaines cohérents de dimensions apparentes trop grandes. Au contraire, dans le cas de la diffraction par transmission, L_{10t} est obtenu à partir de la réflexion 10, bien plus lointaine et donc peu susceptible de connaître les mêmes effets. Les dimensions de domaines cohérents obtenues par RX par transmission et notées L_{10t} sont donc considérées comme les plus fiables, cristallographiquement parlant.

Estimer dans quelle mesure les distorsions faibles, qui viennent d'être discutées, affectent les propriétés physiques est un autre problème. Il est en effet peu vraisemblable que des distorsions d'inclinaisons ou des torsions de quelques fractions de degré aient une incidence notable sur des propriétés telles que les propriétés de transport par exemple. Dans notre cas, il n'est pas exclu que même des fluctuations de torsions plus importantes puissent ne pas avoir d'incidence, puisque davantage dues à de faibles contraintes sur les angles de liaison qu'à de véritables défauts structuraux. Le paramètre L_2 (longueur des franges 002 distordues continues), exclusivement obtenu par la MET, pourrait donc être le paramètre nanotextural le plus approprié à relier aux propriétés physiques. Ce point sera abordé au chapitre V.

En conclusion, la caractérisation nanotexturale et structurale des matériaux carbonés étudiés est d'autant plus complète que différentes techniques sont utilisées : diffraction des rayons X sur poudre, par transmission, et la microscopie électronique à transmission. De cette étude, nous pouvons déduire les avantages et les inconvénients de chaque technique :

- Pour la diffraction sur poudre, les valeurs de d_{002} et $L_c (=L_{002})$ sont obtenues avec une bonne approximation. En revanche, $L_a (=L_{10})$ est surestimé en raison essentiellement du profil de bande de la réflexion 10.
- Pour la diffraction par la méthode par transmission, les valeurs de $L_a=L_{10t}$ sont obtenues avec un meilleur degré de confiance. Cette technique, pour les fibres de carbone, est complémentaire de la diffraction sur poudre et permet d'accéder à un paramètre caractéristique : le degré moyen de désorientation ϕ des graphènes par rapport à l'axe de fibre.
- Pour la microscopie électronique à transmission, les paramètres nanotexturaux L_c et $L_1=L_a$ tendent à être surestimés à cause de l'effet mosaïque et de la plus grande tolérance à l'erreur d'interférence. Néanmoins, L_2 peut être un paramètre important seulement accessible par cette technique.

Dans la suite, sauf exception signalée, les valeurs de d_{002} et L_c seront donc issues de la diffraction sur poudre, celles de L_a et ϕ (ou β , dans le chapitre I) de la diffraction par transmission, et celle de L_2 de la MET.

IV-2. Degré de graphitisation P

La distance intergraphène moyenne mesurée par la valeur d_{002} obtenue par la diffraction des RX sur poudre est un paramètre fréquemment utilisé pour caractériser le degré d'évolution structurale du

matériau. Cependant, un tel paramètre ne constitue pas un index de graphitisation à proprement parler ; l'index le plus pertinent que l'on puisse trouver dans la littérature est P_1 . P_1 est défini comme la probabilité pour que deux plans parallèles de graphènes adjacents se trouvent dans l'ordre du graphite, ce qui est calculé par une analyse de Fourier des profils de diffraction des bandes hk afin de traduire leur éventuelle modulation progressive en réflexion hkl [WAR41, HOU54]. Mais la mise en forme du calcul de P_1 est complexe, et nous lui avons préféré, pour des raisons pratiques, l'index $P=g^2$ ou $g = \frac{3,654 - d_{002}}{3,654 - 3,354}$ adapté de paramètres très similaires, ainsi que discuté par Rannou et al [RAN94], respectivement proposés par Franklin [FRA51] et Méring et Maire [MER65b]. L'adaptation a consisté à prendre la valeur 3,654 Å, la plus élevée de notre échantillonnage, plutôt que la valeur de 3,44 Å initialement choisie. Ceci était expliqué par la coexistence, en proportions variables, de deux valeurs d'espacements possibles entre couches, 3,354 Å pour le graphite et 3,44 Å pour les matériaux turbostratiques [WAR41, MER65a]. Sur ce point, il est important de rappeler que la valeur 3,354 Å ne peut être atteinte que si une paire de graphènes est disposée selon la séquence AB décrite au chapitre I. Sitôt que les graphènes concernés connaissent une translation ou une rotation l'un par rapport à l'autre par rapport à cet empilement idéal AB, la distance intergraphène ne peut être inférieure à 3,44 Å. Mais elle peut être supérieure pour les matériaux très désorganisés comme le sont les carbones vitreux et quelques unes des fibres ex-PAN. C'est pourquoi nous lui avons préféré 3,654 Å, afin de ne pas obtenir des valeurs de P négatives. Les valeurs de d_{002} et de P obtenues sur la série d'échantillons étudiés sont données dans le Tableau 11.

Nom	d_{002} (Å)	P
T300	3,498	0,27
T400H	3,492	0,29
T800H	3,480	0,34
T1000G	3,470	0,38
M40J	3,432	0,55
M46JB	3,434	0,54
P25	3,496	0,28
P55	3,431	0,55
P75s	3,423	0,60
P120	3,374	0,87
K-1100	3,362	0,95
E-75	3,428	0,57
K-13710	3,418	0,62
Graphite	3,354	1
CV 10	3,654	0
CV 25	3,545	0,13
CA 1800	3,424	0,59
CA 2050	3,407	0,68
CA 2400	3,375	0,86
CA 2700	3,361	0,95
CA 2900	3,365	0,93

Tableau 11 : valeurs des paramètres structuraux d_{002} et P pour les matériaux polyaromatiques étudiés

La courbe donnant le degré de graphitisation P en fonction de d_{002} pour les matériaux carbonés étudiés est montrée sur la Figure 73.

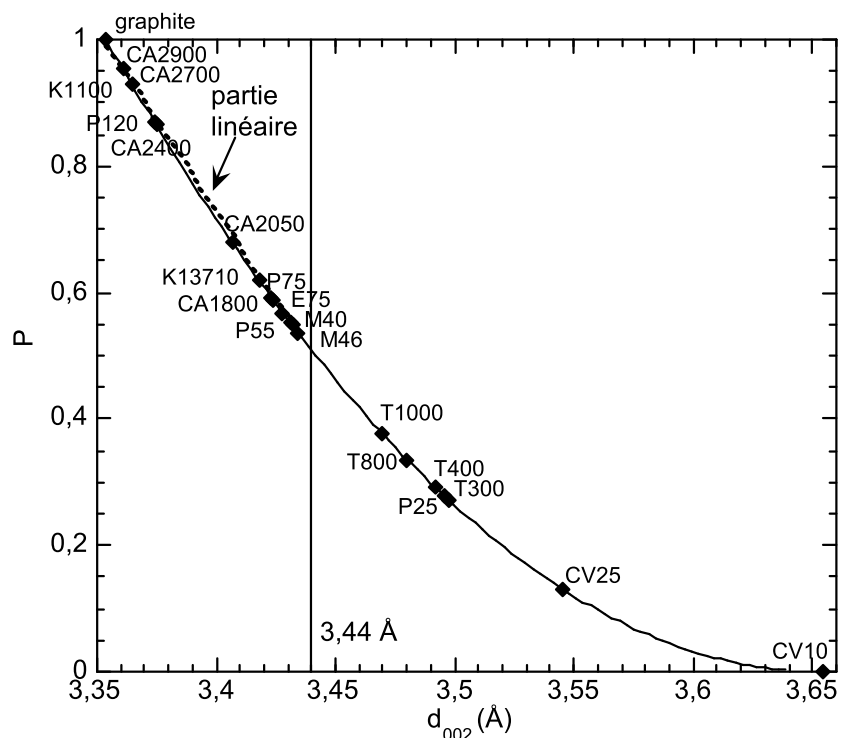


Figure 73 : relation entre le degré de graphitisation P et la distance moyenne entre les couches de graphènes d_{002} pour les matériaux carbonés étudiés

L'évolution phénoménologique de P en fonction du degré de graphitisation croissant peut se commenter de la manière suivante (en s'appuyant sur la Figure 73). Cette figure montre que l'index de graphitisation P est relié à d_{002} de façon très semblable à l'index probabiliste P_1 , au moins qualitativement :

- Lorsque $d_{002} < 3,44 \text{ \AA}$, la relation $P=f(d_{002})$ est linéaire. Malgré la discrétisation des valeurs de d_{002} possibles ($3,354 \text{ \AA}$ et $3,44 \text{ \AA}$), cette évolution n'apparaît continue, pour un carbone graphitable ou partiellement graphitable, que par effet de moyenne statistique, chaque paire de couches de graphènes n'obtenant pas la disposition AB en même temps. Cette linéarité se retrouve dans la relation $P_1=f(d_{002})$ [HOU54, BOW56] pour des résultats expérimentaux obtenus sur des matériaux à texture globalement isotrope comme les cokes et les noirs de carbone.
- Lorsque $d_{002} > 3,44 \text{ \AA}$, P_1 et d_{002} ne sont pas physiquement dépendants l'un de l'autre. Les valeurs de d_{002} dépendent de l'encombrement stérique et de la présence d'hétéroatomes et peuvent donc effectivement prendre toutes les valeurs possibles jusqu'à $3,654 \text{ \AA}$, et même au-delà [VIL79]. La relation $P_1=f(d_{002})$ n'est donc pas nécessairement linéaire, comme ne l'est pas non plus la relation $P=f(d_{002})$ de la Figure 73.

IV-3. Nanotexture-structure

La pseudo-dépendance de l'épaisseur des domaines cohérents L_{002} vis-à-vis de l'évolution structurale mesurée par d_{002} (comme souvent utilisé comme critère dans la littérature) et P est représentée respectivement sur les Figure 74 et Figure 75.

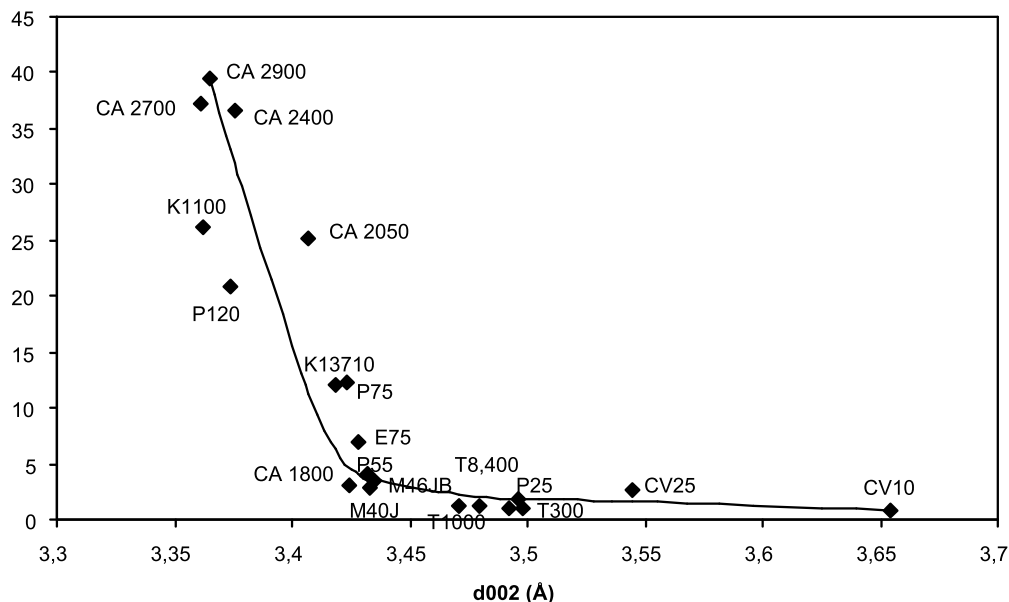


Figure 74 : relation entre l'extension moyenne du domaine cohérent perpendiculairement aux plans de graphènes (mesurées par L_{002}) en fonction du taux de graphitisation d_{002} pour notre échantillonnage de matériaux carbonés

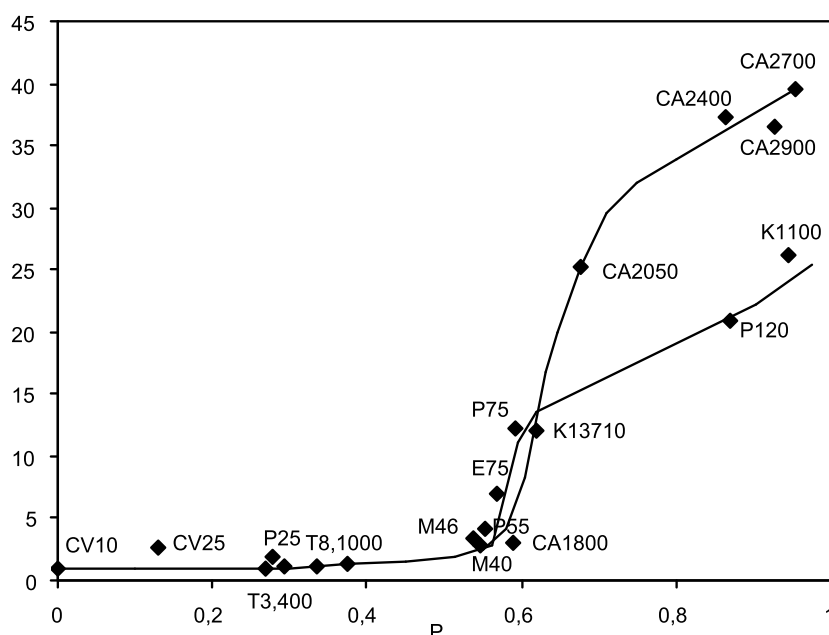


Figure 75 : évolution de L_{002} en fonction du degré de graphitisation P pour les matériaux carbonés étudiés

En tenant compte de la précision des mesures, l'évolution de L_{002} en fonction de d_{002} (Figure 74) semble obéir à la même loi quel que soit l'échantillon étudié, qu'il soit fibreux ou non, graphitable ou non. Ce comportement est en accord avec l'origine commune des échantillons qui proviennent tous de

précurseurs thermoplastiques. Cependant, la Figure 75, pour laquelle d_{002} est remplacé par P, montre clairement qu'au-delà de $P \sim 0,6$, les matériaux ayant subi des contraintes d'orientation (fibres) se distinguent des matériaux dont la carbonisation s'est déroulée sans apport de contraintes (matériaux globalement isotropes comme les cokes d'anhracène et les carbones vitreux). Quand d_{002} est utilisé comme paramètre de la graphitation, cette distinction est à peine perceptible (Figure 74). Le paramètre P est donc plus pertinent et plus précis que d_{002} . La corrélation de la Figure 75 montre que cela n'est dû qu'au simple fait que, au-delà du point correspondant à $d_{002} = 3,44 \text{ \AA}$, environ la moitié de l'échelle des valeurs de P est encore disponible pour quantifier la graphitation, alors qu'il ne reste que 30% de l'échelle des valeurs de d_{002} .

La dépendance du diamètre longitudinal des domaines cohérents L_{10} avec d_{002} et P est illustrée respectivement sur la Figure 76 et Figure 77. Dans ce cas, les deux paramètres révèlent une différence de comportement entre les matériaux fibreux et les matériaux isotropes, mais la distinction est plus flagrante avec P. Nous avons utilisé comme paramètre L_{10} plutôt que L_{10t} (transmission) même si ce dernier paramètre a été trouvé plus pertinent. La raison est que L_{10} est très souvent utilisé dans la littérature et que la gamme de matériaux étudiés est plus étendue (en effet, seules les fibres peuvent être étudiées en RX par transmission).

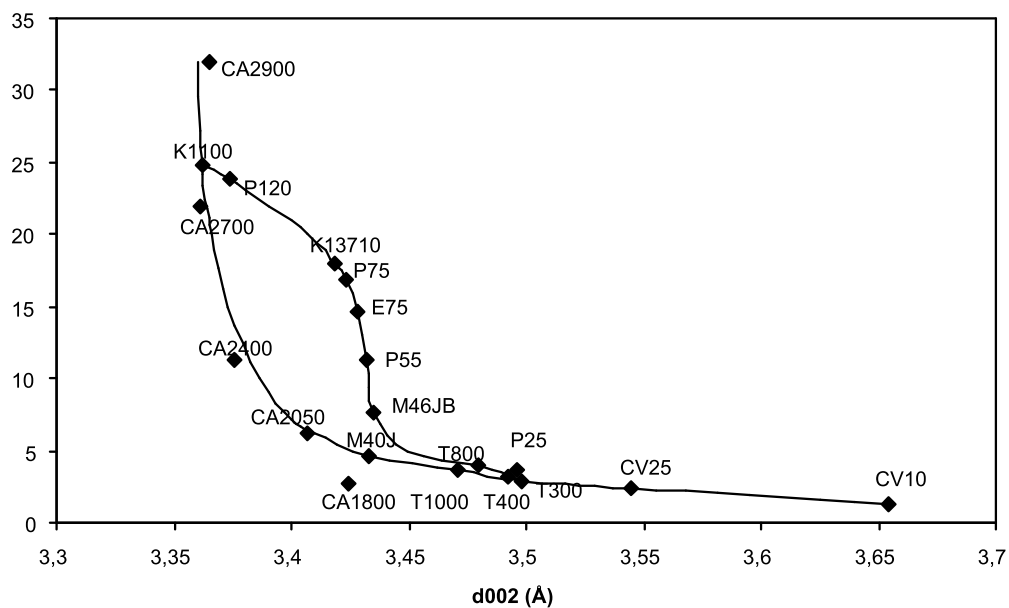


Figure 76 : relation entre l'extension moyenne des domaines cohérents parallèle aux plans de graphène (mesurée par L_{10}) et le taux de graphitation (mesuré par d_{002})

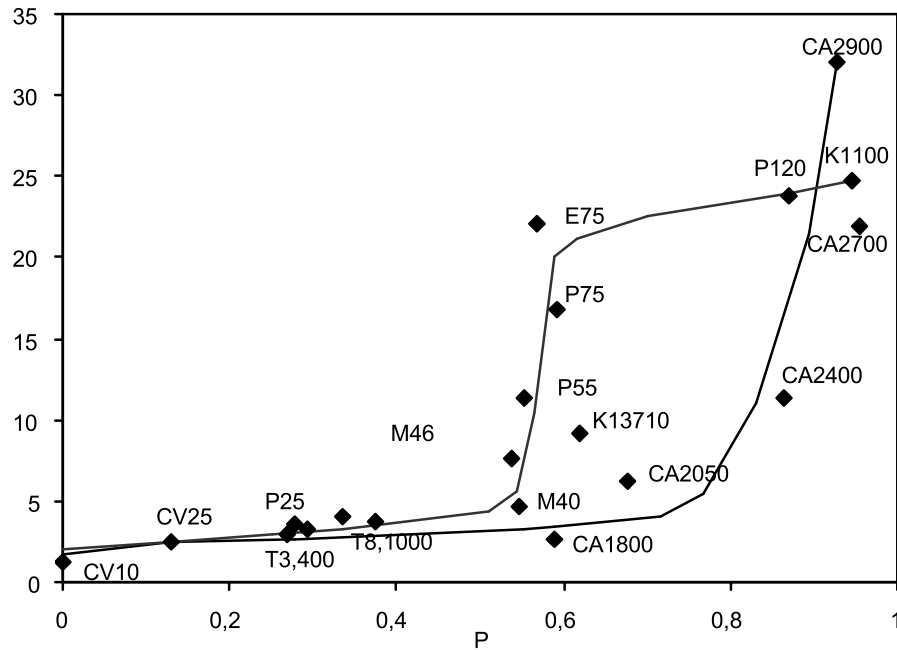


Figure 77 : évolution de L_{10} en fonction du degré de graphitisation P pour les matériaux carbonés étudiés

Quoi qu'il en soit, les graphes des Figure 75 et Figure 77, révèlent donc que les matériaux fibreux s'écartent à un moment donné du comportement standard représenté par les carbones vitreux (CV), puis les cokes d'antracène (CA). Au-delà d'une valeur de $P_1 \sim 0,55$ (correspondant à $d_{002} \sim 3,44 \text{ \AA}$), pour un même degré de graphitisation, les fibres présentent systématiquement des valeurs de L_{10} plus élevées. Cette différence provient de la contrainte d'étirement appliquée aux fibres durant la stabilisation qui favorise de façon anticipée un meilleur alignement des couches de graphènes parallèlement à l'axe de la fibre. Par conséquent, une meilleure élimination ou réduction des faibles désorientations avec la carbonisation croissante a lieu, comme cela a été démontré dans le chapitre III.

Néanmoins, la Figure 75 et la Figure 77 indiquent que, pour des degrés de graphitisation élevés (fibres ex-Brai P120 et surtout K1100), les contraintes d'étirement pourraient induire des valeurs d'épaisseur L_{002} et d'étendue L_{10} environ deux fois plus faibles que les valeurs 'normales' (c'est-à-dire, obtenues sur les matériaux isotropes, non contraints). Cela peut traduire l'effet de contraintes spatiales imposées par les caractéristiques géométriques de la filière, qui induisent des fluctuations d'orientation dans le sens transverse empêchant le développement d'empilements parfaits de graphènes plus épais et plus larges que $\sim 25 \text{ nm}$. A cet égard, il est sans doute significatif que le paramètre L_2 (MET) traduisant le diamètre moyen des graphènes distordus continus, ne subissent pas la même limitation, et que les fibres graphitables (P120) et les cokes d'antracène atteignent cette fois des valeurs du même ordre de grandeur (Figure 78).

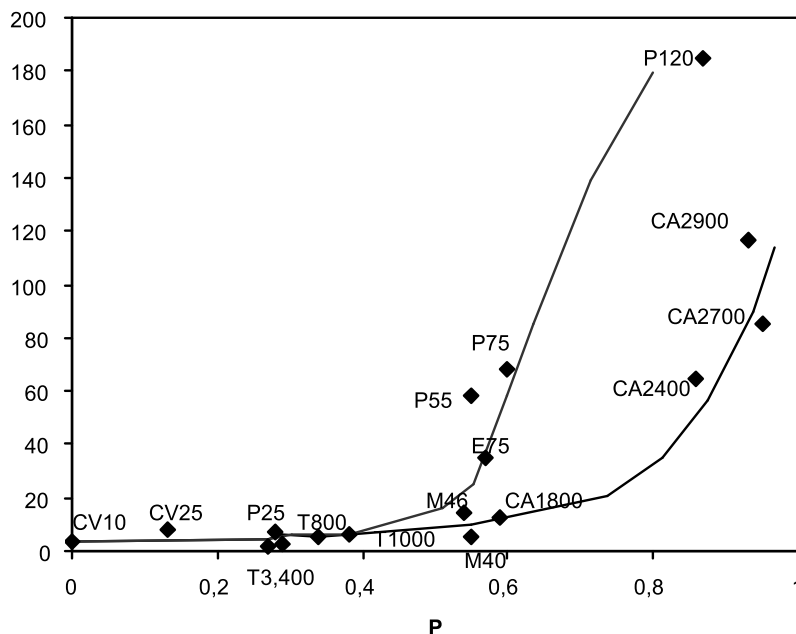


Figure 78 : relation entre la dimension des couches de graphènes distordues L_2 (MET) et le degré de graphitisation P (RX) pour les matériaux carbonés étudiés

Enfin, la Figure 79 relie le paramètre de désorientation ϕ des cristallites avec le degré P .

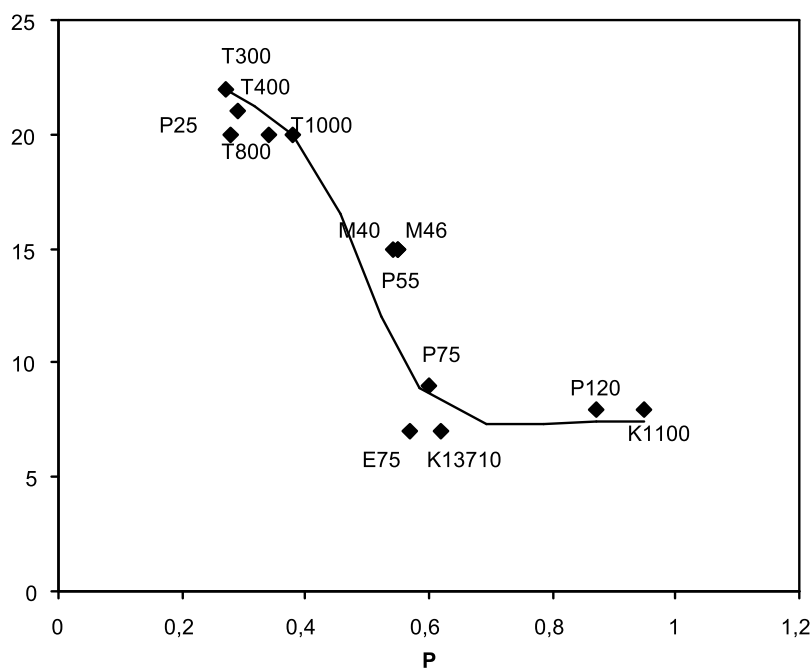


Figure 79 : relation entre le degré moyen de désorientation ϕ des cristallites par rapport à l'axe de fibre et le degré de graphitisation P

La forme de la courbe est en accord avec le comportement général des carbones polyaromatiques puisque, pour un carbone graphitable, les défauts intraplans sont éliminés ce qui a pour conséquence de rendre les couches de graphènes 'raides', avant que l'ordre graphitique ne s'installe (cf. chapitre I). Les fibres P75, E75 et K13710, non graphitées, ne sont peut-être pas loin d'être arrivées à ce stade. Cependant, la raison la plus plausible du plateau à $\phi \sim 8^\circ$ est que cet angle traduit davantage la dispersion

d'orientation des fibres elles-mêmes au sein de la portion de toron baignée dans le faisceau de RX. Toute nuance de fluctuation d'orientation inférieure à cet angle ne pourra donc être révélée. De manière générale, plus les distorsions entre les couches de graphènes diminuent, plus le matériau carboné a un degré de graphitisation élevé proche de celui du graphite.

V. Conclusion

Cette étude détaillée de la nanotexture et de la structure par la diffraction RX sur poudre, par la diffraction RX par transmission, et par la microscopie électronique en transmission nous a permis de définir la technique la plus appropriée à la détermination de chacun de ces paramètres. Le paramètre structural moyen d_{002} et mieux encore P , ainsi que le paramètre nanotextural L_c sont déterminés plus précisément par la diffraction par RX sur poudre ; le paramètre nanotextural $L_a (=L_{10}t)$ et le degré de désorientation ϕ des cristallites par rapport à l'axe de fibre sont mieux évalués par la technique de diffraction par transmission. Cependant, ce mode de diffraction présente l'inconvénient de ne pouvoir s'appliquer qu'aux textures fibreuses, ce qui ne permet pas de comparer celles-ci aux autres types de matériaux. Dans le chapitre suivant, la valeur L_{10} sera donc également utilisée. La microscopie électronique en transmission est la seule technique capable de donner le paramètre nanotextural L_2 .

De plus, la comparaison des matériaux carbonés entre eux grâce à la détermination des paramètres nanotexturaux et structuraux nous a permis de mettre en exergue les particularités de chaque matériau et notamment celles induites par l'application de contrainte lors de la carbonisation et donc nous avons pressenti l'importance au chapitre III. Cette étude est essentielle pour le chapitre V.

Chapitre V Relation structure, nanotexture – propriétés physiques

Il a été vu au chapitre III que les contraintes en tension appliquées à un matériau fibreux au cours de la phase de réticulation étaient susceptibles d'induire un comportement physico-chimique différent au cours de la carbonisation. La littérature nous indique que cela devrait se traduire par des différences de comportement mécanique, ce que nous ne pouvons vérifier au laboratoire faute de disposer des moyens d'essais nécessaires. Nous avons donc développé une méthode indirecte d'évaluation basée sur la mesure de la valeur d'énergie des plasmons en EELS, qui permet d'obtenir une estimation des propriétés physiques telles que le module de Young, les conductivités électriques et thermiques.

Ce chapitre porte sur l'établissement d'une relation, pour des solides polyaromatiques de référence (cf. chapitre IV), entre les paramètres structuraux et nanotexturaux d'une part et les mesures d'énergie de plasmon en spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons (EELS) d'autre part. Sachant que les caractéristiques structurales et nanotexturales des solides polyaromatiques (cf. chapitre I) sont directement responsables de leurs propriétés physiques (mécaniques, optiques, électroniques), des relations pourront être escomptées entre les propriétés physiques et les mesures d'énergie de plasmon, dont les valeurs varient avec l'état d'organisation du carbone.

I. Problématique

La mesure directe des propriétés physiques des matériaux carbonés comme les propriétés mécaniques et électriques est parfois difficile du fait d'environnements (composant carbone au sein de matériaux polyphasiques par exemple) ou d'un état de divisions (nano-objets par exemple) inadéquats.

Cette étude porte sur l'établissement d'une méthode 'in-situ' de détermination des propriétés physiques des matériaux carbonés basée sur la mesure de l'énergie des plasmons.

Le plasmon, tel qu'il est mesuré en EELS, résulte de l'excitation collective des électrons de valence (cf. chapitre II). Dans une approche simple utilisant le modèle de Drüde, l'énergie de plasmon dépend de la densité d'électrons de valence. Le spectre de faibles pertes d'énergie d'électrons des matériaux carbonés présente deux pics plasmon correspondant à l'excitation des électrons π et $\pi+\sigma$, dont la position en énergie varie d'un échantillon à l'autre (Figure 80).

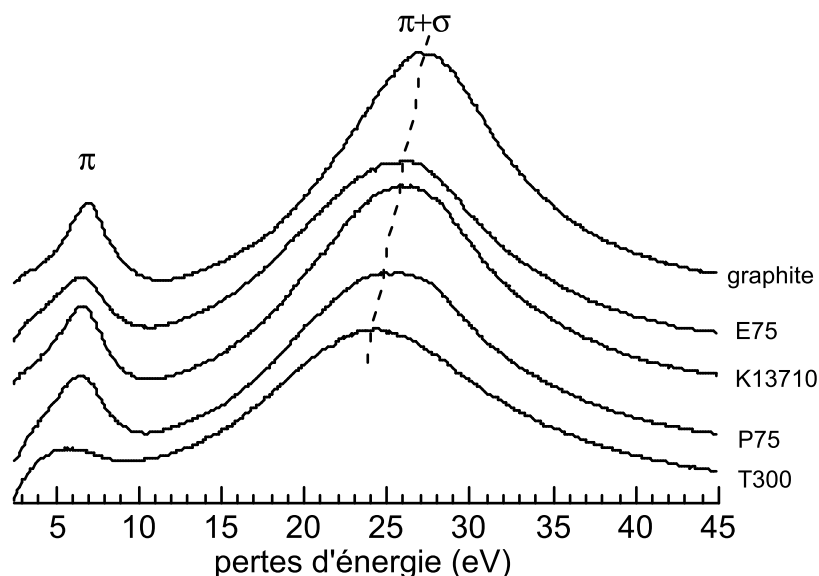


Figure 80 : spectres EELS de la zone de faibles pertes obtenus pour des matériaux carbonés présentant des valeurs de résistivité électrique décroissantes. Nous notons, du bas vers le haut, un changement des positions des énergies des plasmons vers les hautes énergies. Les spectres EELS sont soustraits du pic sans perte

Des études préliminaires ont montré que les valeurs d'énergie des plasmons pouvaient être en étroite relation avec les propriétés physiques comme le module de Young et la conductivité électrique [MON97a, SOU98b]. Néanmoins, les paramètres qui gouvernent ces relations n'ont pas été clairement identifiés bien qu'ils soient partiellement contrôlés par les défauts structuraux et /ou chimiques. Cette question est abordée dans ce chapitre par la confrontation des paramètres nanotexturaux et structuraux (déterminés au chapitre IV) ainsi que de la composition chimique déterminée par la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons des matériaux carbonés, avec d'une part les valeurs des propriétés physiques macroscopiques des matériaux et d'autre part, les mesures d'énergie de plasmons réalisées par spectrométrie EELS.

II. Conditions expérimentales

II-1. Echantillonnage

Une large variété de matériaux carbonés a été étudiée. Tous les matériaux ont été obtenus par la carbonisation à différentes températures de précurseurs thermoplastiques variés. Les matériaux étudiés sont les mêmes que ceux étudiés au chapitre IV et leurs caractéristiques sont rappelées dans le Tableau 12. Le recours à une large majorité de matériaux fibreux s'explique d'une part par un souhait 'd'identité morphologique' avec les fibres ex-PAN étudiés au chapitre III et d'autre part par la difficulté de disposer des valeurs de propriétés physiques macroscopiques fiables pour les matériaux pulvérulents (non fibreux) comme les cokes d'anthracène.

Nom	Précurseurs	Fournisseur	E (Gpa)	ρ ($\mu\Omega.m$)	κ (Wm.K ⁻¹)
T300	PAN	Torayca	230	20	10,48
T400H	PAN	Torayca	250	16	10,54
T800H	PAN	Torayca	294	15	35,10
T1000G	PAN	Torayca	294	14	31,9
M40J	PAN	Torayca	377	10	68,61
M46JB	PAN	Torayca	451	9	84,52
P25	Brai	Amoco	159 ?	13	22
P55	Brai	Amoco	400	8,5	120
P75s	Brai	Amoco	517	7	185
P120	Brai	Amoco	827	2,2	640
K-1100	Brai	Amoco	931	1,3	920
E-75	Brai	Dupont	518	7,6	?
K-13710	Brai	Mitsubishi	640	6,6	140
CV 10	Résine phénolique	Le carbone lorraine	28	55,5	0,04
CV 25	Résine phénolique	Le carbone lorraine	21,5	45,4	0,08
CA 1800	Charbon	Le carbone lorraine	?	?	?
CA 2050	Charbon	Le carbone lorraine	?	?	?
CA 2400	Charbon	Le carbone lorraine	?	?	?
CA 2700	Charbon	Le carbone lorraine	?	?	?
CA 2900	Charbon	Le carbone lorraine	?	?	?
Graphite	?	Nature	~ 1000	~ 4,5	?

Tableau 12 : caractéristiques mécanique, électrique et thermique des matériaux carbonés étudiés comprenant les fibres de carbone, les carbones vitreux (CV), les cokes d'anthracène (CA) et le graphite naturel. Les valeurs du module de Young (E), de la résistivité électrique (ρ) et de la conductivité thermique (κ) ont été données par les fournisseurs. La résistivité électrique du graphite provient de [DON87]

II-2. Méthodes expérimentales

Les méthodes d'analyse que nous avons utilisées sont la microscopie électronique à transmission, la spectroscopie EELS et la diffraction X. Les techniques de préparation et d'analyse d'échantillons ont été décrites dans les chapitres précédents. Les spectres de faibles pertes d'énergie d'électrons ont été

mesurés en mode diffraction avec des conditions angulaires : angle de convergence $\alpha=5,1$ mrd, angle d'acceptance $\beta=0,5$ mrd. Ces conditions d'étude seront commentées dans le paragraphe suivant.

III. Mesures du plasmon par EELS

III-1. Position du problème

Tous les matériaux carbonés étudiés présentent, comme nous l'avons vu au chapitre IV, des dispositions diverses des couches de graphènes. La dimension des domaines cohérents est généralement inférieure à celle du graphite. Notre objectif est de mesurer la réponse plasmon moyenne des types variés d'organisation de graphènes présents dans la large gamme d'échantillons carbonés polyaromatiques étudiés. Pour s'affranchir et moyenner les effets d'orientation, il est nécessaire de se placer dans des conditions particulières d'acquisition, où les densités d'électrons de valence caractéristiques respectivement de la liaison π et de la liaison σ sont mesurées avec un poids identique. Afin de comprendre l'influence des angles de convergence, d'acceptance et de diffusion, nous avons, en préambule à nos mesures moyennes d'énergie plasmons, effectué des expériences EELS, dites résolues angulairement ou résolues en quantité de mouvement.

III-2. Préambule : EELS résolue angulairement

L'investigation des faibles pertes d'énergie permet de déterminer les plasmons, dont l'intensité et la position en énergie dépendent du moment transféré q (celui-ci même défini par les conditions d'acquisition du spectre de pertes d'énergie) et de l'orientation du faisceau d'électrons incidents relativement à celle de l'échantillon [BUC77].

Pour les matériaux anisotropes, le moment transféré q , comme défini sur la Figure 81, est généralement donné par [EGE96] :

$$q^2 = q_{\perp}^2 + q_{\parallel}^2 \quad \text{où} \quad \begin{cases} q_{\perp} = k_0 \theta \\ q_{\parallel} = k_0 \frac{\Delta E}{2E_0} \end{cases}$$

L'angle de diffusion θ est généralement donné par $\theta = (\alpha^2 + \beta^2)^{1/2}$. ΔE est la perte d'énergie, E_0 l'énergie du faisceau d'énergie incident, k_0 le vecteur moment transféré associé, α et β respectivement les angles de convergence et d'acceptance.

Des expériences résolues angulairement sur des échantillons en couches comme le graphite permettent de mettre en évidence une dispersion de l'énergie des plasmons π et $\pi+\sigma$ en fonction du moment transféré q (voir paragraphe suivant) [BUC77, PLA96]. Pour le graphite, la méthode de

préparation par clivage impose, pour l'étude EELS, un axe \mathbf{c} toujours (ou à peu près) parallèle au faisceau incident. La dispersion du plasmon est définie par [EGE96] :

$$\hbar\omega_p(\mathbf{q}) = \hbar\omega_p(0) + Aq^2 \quad \text{avec} \quad A = \left(\frac{\hbar^2}{m_0}\right) \frac{3}{5} \frac{E_F}{\hbar\omega_p(0)}$$

(\hbar est la constante de Planck, $\alpha = 3/5 E_F / \hbar\omega_p(0)$ est le coefficient de dispersion et q est le moment transféré).

La dispersion du plasmon peut-être mesurée expérimentalement en analysant les électrons, dans le diagramme de microdiffraction dispersés seulement dans la direction $\theta+d\theta$ (avec $d\theta$, aussi petit que possible, fixé par α et β), où θ est sélectionné en plaçant la zone d'intérêt du diagramme de diffraction au niveau de l'entrée du spectromètre. De cette façon, seuls les électrons dispersés dans la direction θ sont collectés et analysés (Figure 81). Dans le contexte de cette étude, les mesures ont été faites pour le graphite et la fibre K-1100.

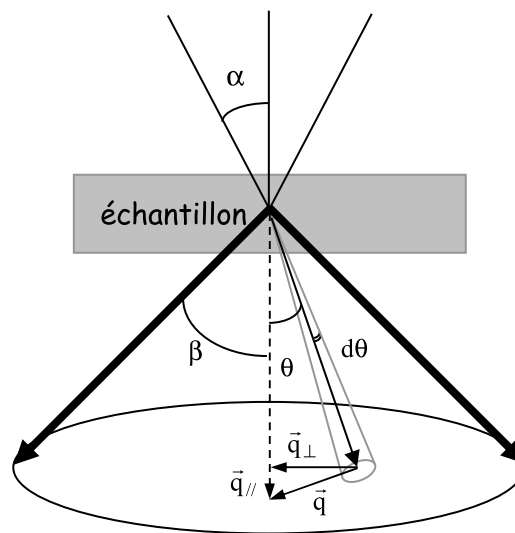


Figure 81 : schéma représentant les différents paramètres de l'acquisition en EELS

III-1-1. Graphite

Les mesures résolues angulairement, effectuées en mode diffraction, donnent une bonne précision des mesures et une intensité du signal suffisante. L'expérience consiste dans un premier temps à orienter le graphite pour que l'axe \mathbf{c} soit parallèle au faisceau d'électron incident. Le graphite HOPG est orienté suivant l'axe de zone [0001]. L'expérience consiste à collecter le spectre de faibles pertes d'énergie suivant une direction bien déterminée du réseau réciproque 0000 et -1010 (Figure 82).

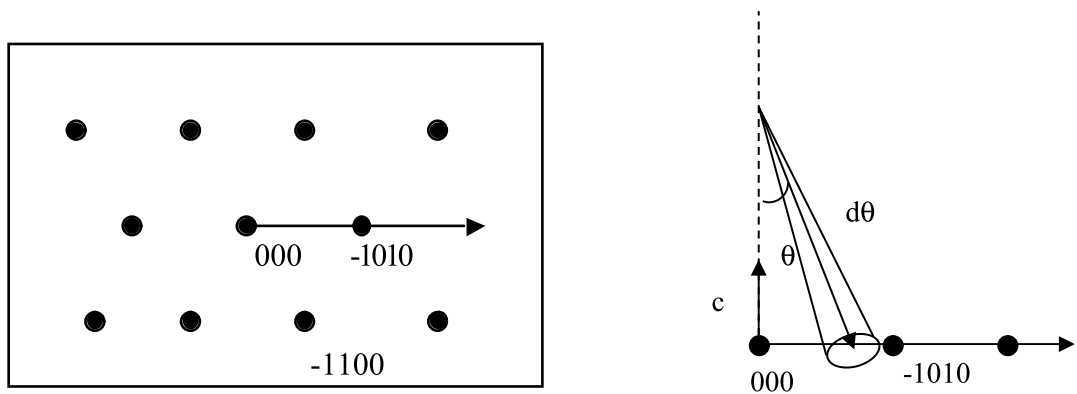


Figure 82: a) diagramme de diffraction du graphite en axe de zone [0001] b) vue en coupe

La résolution angulaire de l'expérience, équivalente à l'ouverture de collection $d\theta$, est voisine de 0,2 mrd, en tenant compte de l'angle de convergence du faisceau et de l'angle d'acceptance (toujours égal à 0,1 mrd). La collection s'effectue le long de la direction -1010 , qui correspond à un angle de diffusion θ variant de 0 à 9 mrd.

Pour le spectre de faibles pertes d'énergie, l'angle caractéristique $\theta_{\Delta E} = \Delta E/2E_0$ vaut 0,15 mrd pour $\Delta E = 30$ eV et $E_0 = 100$ kV ($q_{\parallel} = k_0\theta_{\Delta E} = 0,025 \text{ \AA}^{-1}$). Par conséquent, pour des valeurs de θ supérieures à 0,15 mrd, la contribution q_{\perp} ($q_{\perp} = k_0\theta$) est privilégiée.

Sur la Figure 83, différents spectres de faibles pertes d'énergie sont représentés pour le domaine angulaire de forte variation de la signature du plasmon $\pi+\sigma$ [0-0,65 mrd].

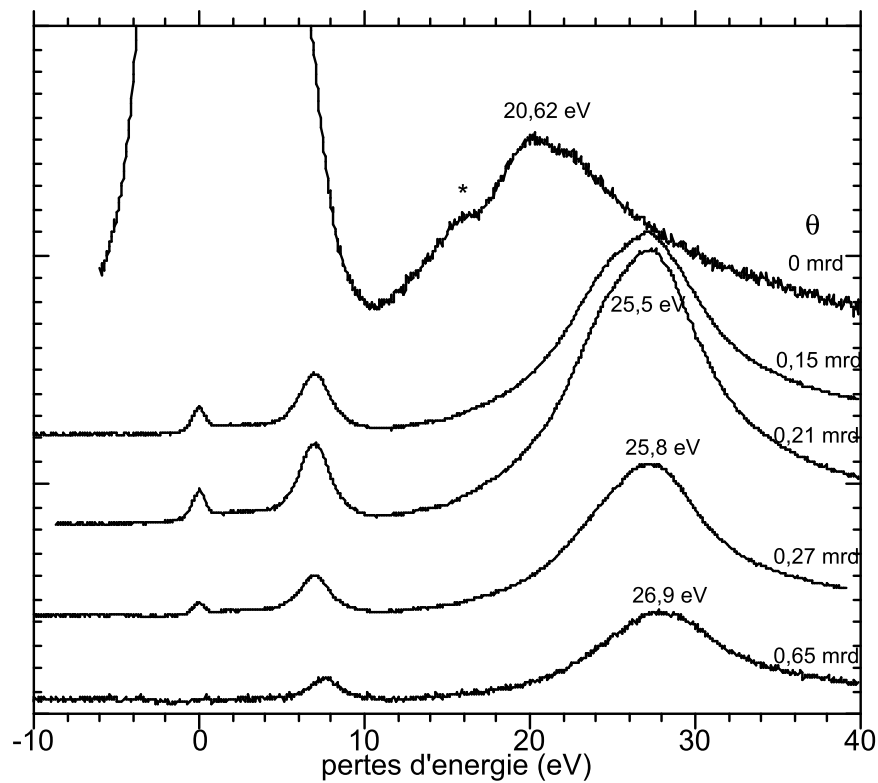


Figure 83 : spectres de faibles pertes d'énergie pour différents angle de diffusion du graphite ($q \perp c$), notons que * correspond à une transition interbande et que le plasmon $\pi+\sigma$ disperse plus que le plasmon π

Plus la valeur de l'angle de diffusion θ augmente, plus la valeur du plasmon $\pi+\sigma$ est déplacé vers les valeurs de haute énergie.

La courbe de dispersion du plasmon est montrée sur la Figure 84 (q varie de 0,02 à 1 \AA^{-1} et la valeur de dq correspond à $d\theta = 0,02$ mrd). Cette figure est caractéristique de l'équation de dispersion du plasmon : $\hbar\omega_p = \hbar\omega_p(0) + Aq^2$. L'énergie du plasmon $\pi+\sigma$ varie de 20,6 à 27,2 eV, en accord avec les résultats de la littérature pour le graphite et les matériaux apparentés, confirmant la loi de dispersion quadratique.

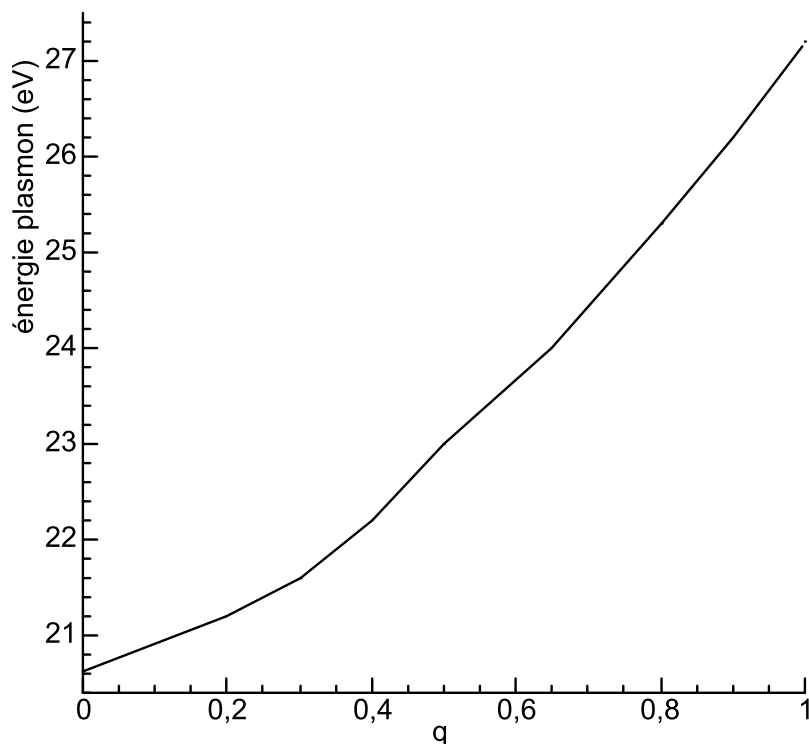


Figure 84 : dispersion de la valeur de l'énergie plasmon $\pi+\sigma$ avec le moment transféré q

Nous avons aussi effectué des mesures EELS résolues angulairement pour les seuils K du carbone, les résultats sont montrés dans l'annexe IV.

III-1-2. Application : fibre K-1100

L'expérience EELS résolue angulairement a été effectuée sur la coupe transversale de la fibre K1100. Le diagramme de diffraction obtenu se caractérise par les réflexions 100, 110, 112 (cf. chapitre II- Figure 25b). Les couches de graphènes sont en majorité perpendiculaires au faisceau d'électron incident (l'axe c est parallèle au faisceau d'électron incident).

La résolution angulaire de l'expérience, correspondant à l'ouverture de collection $d\theta$, est voisine de 0,2 mrd. La collection s'effectue le long d'une direction quelconque avec l'angle de diffusion θ variant de 0 à 9 mrd.

Pour le spectre de faibles pertes d'énergie, l'angle caractéristique $\theta_{\Delta E} = \Delta E/2E_0$ vaut 0,15 mrd pour $\Delta E = 30$ eV et $E_0 = 100$ kV. Par conséquent, la contribution q_{\perp} est privilégiée quelle que soit la direction de diffusion ($\theta > 0,15$ mrd). Les spectres de faibles pertes d'énergie sont représentés sur la Figure 85. La signature du plasmon $\pi+\sigma$ évolue de façon caractéristique avec l'angle θ .

L'énergie du plasmon $\pi+\sigma$ augmente avec l'angle θ , ce dont rend compte l'équation de dispersion du plasmon.

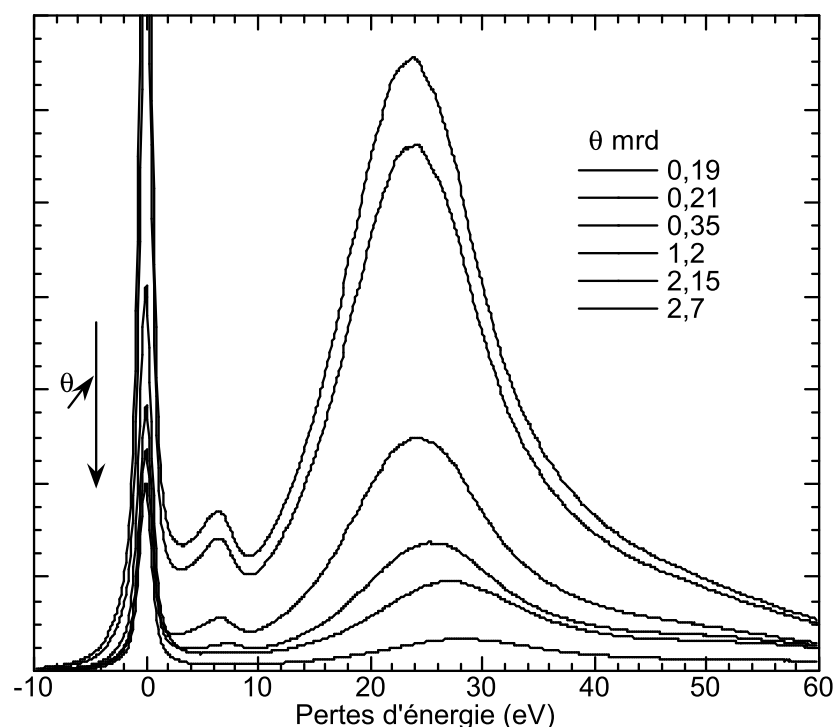


Figure 85 : spectres de faibles pertes d'énergie pour différents angles de diffusion

Les résultats obtenus pour le seuil K du carbone sont montrés dans l'annexe IV.

III-1-3. Validité des mesures plasmons des matériaux carbonés étudiés

Les expériences résolues angulairement permettent de mettre en évidence la dispersion de l'énergie du plasmon avec la quantité de mouvement transférée. De telles expériences montrent l'influence de la texture et de l'orientation relative des graphènes sur les mesures EELS. Les échantillons que nous souhaitons caractériser (fibres de carbone, carbones vitreux et cokes d'anthracène) présentent différents arrangements des couches de graphènes. Ces matériaux sont souvent turbostratiques et les domaines cohérents ont des dimensions plus faibles que pour le graphite. Afin de moyennner les effets d'orientation, les énergies du plasmon $\pi+\sigma$ ont été mesurées en utilisant une large taille de sonde (100nm). De plus, pour tous les échantillons, les spectres ont été acquis en utilisant des angles de convergence et

d'acceptance respectivement de 5,1 et 0,5 mrd, ce qui correspond à un angle de diffusion θ de 5,12 mrd et à une valeur de q de $0,86 \text{ \AA}^{-1}$. En accord avec la courbe de dispersion du plasmon (Figure 84), la valeur de l'énergie du plasmon $\pi+\sigma$ mesurée par la spectrométrie EELS correspond à la valeur moyenne de l'énergie du plasmon intégrée de $q=0$ à $0,86 \text{ \AA}^{-1}$ (avec une résolution en énergie de 0,9 eV). C'est ce dernier point qui est important, dans la mesure moyenne du plasmon, on somme les contributions alors que dans les mesures EELS résolues angulairement, on mesure une contribution autour d'une direction θ particulière. L'influence des électrons π (entre les plans de graphènes) et des électrons σ (dans les plans) est aussi moyennée, ce qui conduit à des valeurs comparables pour tous les échantillons. Ceci est vérifié pour des mesures EELS effectuées pour différentes orientations des fibres de carbone (section longitudinale et transversale de la fibre) : des valeurs proches de l'énergie plasmon sont mesurées pour une même fibre, en particulier pour la fibre T300 qui est la fibre dont la texture est la plus aléatoire. Ceci est également vérifié en contrôlant l'effet de $q_{//}$ et q_{\perp} pour différents angles α et β .

Pour mettre en évidence l'effet de $q_{//}$ et q_{\perp} pour différents angles α et β , différentes conditions de travail ont été étudiées. En effet, nous avons fait varier le diamètre du condenseur C_{II} (qui influe sur l'angle de convergence α) ainsi que la longueur de caméra (distance entre l'échantillon et l'écran du microscope), qui conditionne en partie la valeur de l'angle β . Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

	α (mrd)	β (mrd)	$q_{//}$ (\AA^{-1})	q_{\perp} (\AA^{-1})	E_p (eV)
T1000	1,1	0,64	0,025	0,2	23,1
	1,1	0,14	0,025	0,19	23,1
	5,1	1,13	0,025	0,89	24,4
	5,1	0,14	0,025	0,86	24,4
Graphite	1,1	0,64	0,025	0,2	24,7
	1,1	0,14	0,025	0,19	24,7
	5,1	0,64	0,025	0,87	27
	5,1	0,14	0,025	0,86	27

Tableau 13 : variation de la valeur du pic plasmon $\pi+\sigma$ suivant les conditions expérimentales

Nous vérifions que la valeur maximale du plasmon $\pi+\sigma$ est celle pour laquelle le diamètre du condenseur C_{II} est le plus grand, c'est-à-dire celle qui détermine la valeur de q la plus grande. Pour toutes les mesures effectuées, nous nous sommes placés dans ces conditions. Pour tous les matériaux carbonés étudiés, les valeurs d'énergie de plasmon ainsi obtenues sont reportées dans le Tableau 14. Ces valeurs ont été obtenues pour des épaisseurs t/λ équivalentes ($\sim 0,9$) afin d'avoir un meilleur contraste dans les signatures plasmons. Elles correspondent à une moyenne d'une dizaine de mesures (l'écart type pour chaque matériau est inférieur à 0,1 eV). Nous ne sommes pas surpris par les mesures que nous obtenons. En effet, les fibres les mieux organisées (P120, K1100) ont des valeurs de plasmon élevées et proches du graphite. A l'inverse, les valeurs les plus basses (CV10, CV25, Txxx) sont associées aux matériaux les moins bien organisés, qui possèdent les paramètres nanotexturaux et structuraux (L_a , L_c) les plus faibles (cf. chapitre IV). On pressent déjà les corrélations que nous allons établir dans les paragraphes suivants et

donc tout l'intérêt de ces mesures qui peuvent être effectuées simplement dans le microscope. Notons tout de même deux valeurs d'énergie de plasmon qui sont données pour les fibres P25 et P55. Comme nous le verrons au paragraphe V.1, la coexistence dans ces fibres de domaines isotropes et anisotropes est à l'origine de cette double valeur.

Nom	Ep (eV)
T300	24,4
T400H	24,4
T800H	24,7
T1000G	24,7
M40J	24,4
M46JB	24,7
P25	24,4 / 25,2
P55	24,7 / 25,4
P75s	25,7
P120	26,8
K-1100	27,1
E-75	26,0
K-13710	26,2
CV 10	23,5
CV 25	23,7
CA 1800	25,2
CA 2050	25,4
CA 2400	25,6
CA 2700	25,8
CA 2900	26,2
Graphite	27,2

Tableau 14 : valeurs du plasmon $\pi^+\sigma$ pour les matériaux carbonés étudiés

IV. Relation paramètres nanotexturaux-propriétés physiques

Avant d'étudier les relations entre les propriétés physiques et les valeurs de plasmon, la dépendance physique des propriétés vis-à-vis des paramètres nanotexturaux doit être vérifiée et discutée. Pour les corrélations impliquant l'extension des domaines cohérents L_a , ce sont les valeurs L_{10} obtenues par la diffraction par réflexion sur poudre qui seront essentiellement utilisées, alors qu'il a été montré au chapitre précédent que les valeurs L_{10t} obtenues par la diffraction par transmission étaient plus exactes. La raison en est que les premières permettent de décrire plus complètement les corrélations en prenant en compte certains matériaux non fibreux (carbones vitreux) pour lesquels la diffraction par transmission n'était pas adaptée. Un autre intérêt est de permettre une meilleure comparaison avec les données de la littérature qui utilise pour l'essentiel les valeurs L_{10} obtenues par la diffraction 'sur poudre'.

IV-1. Résistivité électrique

La courbe de la résistivité électrique ρ en fonction de L_{10} pour les matériaux carbonés étudiés est montrée sur la Figure 86a). La courbe équivalente utilisant L_{10t} est donnée en Figure 86 b).

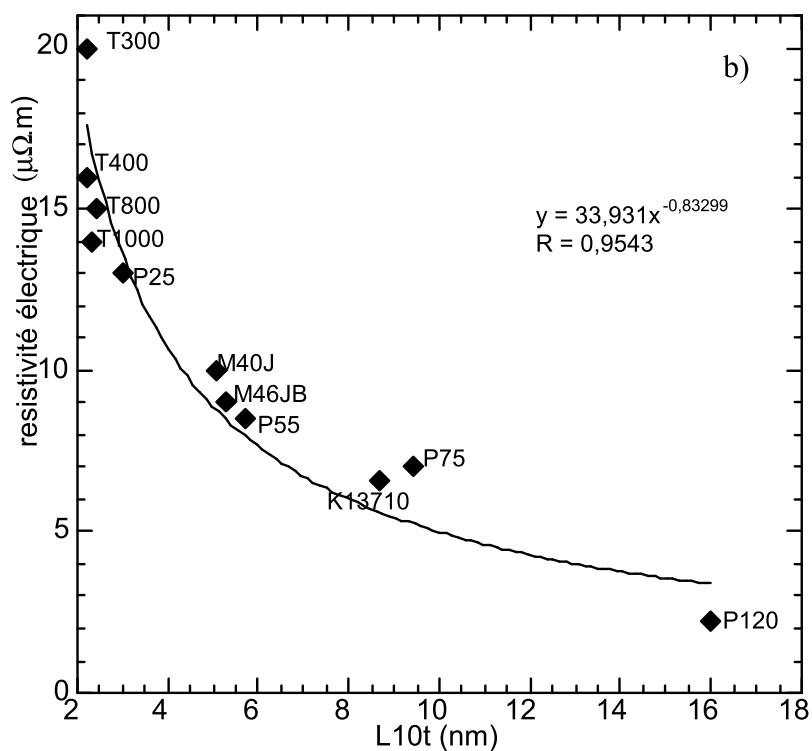
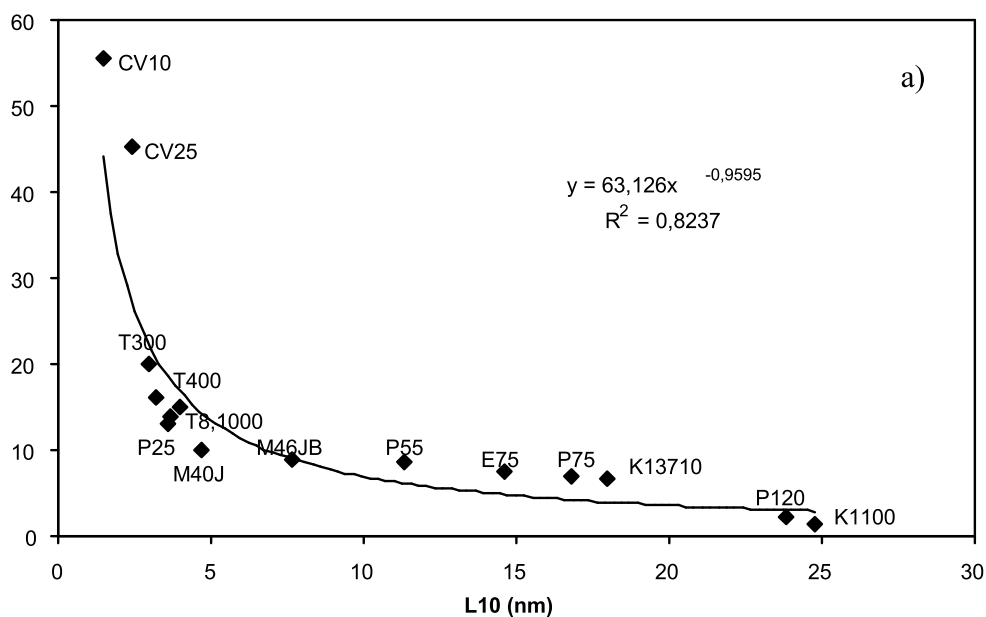


Figure 86) : relation a) entre la résistivité électrique ρ et le paramètre nanotextural L_{10} pour les fibres de carbone ex-PAN, ex-brain et les carbones vitreux b) entre ρ et L_{10t} pour les fibres

Les Figure 86 a et b suivent un même type de loi en puissance avec cependant un meilleur coefficient de corrélation pour la Figure 86 b). La résistivité électrique ρ décroît continuellement avec l'augmentation de L_{10} . En tenant compte de la large gamme de résistivité des matériaux, de la faible

dispersion de la courbe moyenne et de la variété d'origine des matériaux étudiés, cette relation montre que L_{10} (longueur moyenne des domaines cohérents) est un paramètre essentiel de contrôle des propriétés électriques. L'explication pertinente de cette bonne corrélation est que la résistivité électrique dans les matériaux carbonés augmente avec le nombre de défauts structuraux situés en bordure des graphènes parfaits [GUI85, NYS91, ISS96]. La diminution des valeurs de L_{10} correspond donc à une augmentation du nombre de 'frontières' entre les domaines cohérents le long de l'axe de la fibre. Ces frontières rassemblent et concentrent les défauts de liaison (disinclinaisons, liaisons distordues, atomes de carbone en configuration sp^3 , hétéroatomes...) qui sont nuisibles à des degrés variables aux transports des porteurs de charge dans la structure aromatique. Cette corrélation est en accord avec les travaux effectués précédemment sur des relations possibles entre la résistivité électrique et les paramètres nanotexturaux sur une gamme de matériaux carbonés plus restreinte [ISS96, NYS91, GUI84]. La non-linéarité de la relation n'est pas surprenante puisque la nature des porteurs de charges change avec l'évolution structurale croissante du matériau (cf. paragraphe V.1). Cependant, la présence d'hétéroatomes résiduels pourrait également jouer un rôle, ceci sera discuté au paragraphe VI.2. De plus, les distorsions structurales ou de liaisons représentées par le paramètre L_2 ont une incidence notable sur la résistivité électrique (Figure 87). En effet, cette figure présente une loi équivalente aux Figure 86, mais avec un mauvais coefficient de corrélation. Nous ne pouvons pas conclure sur la prédominance des défauts structuraux par rapport aux défauts d'orientation. Ces défauts jouent un rôle sur la résistivité électrique.

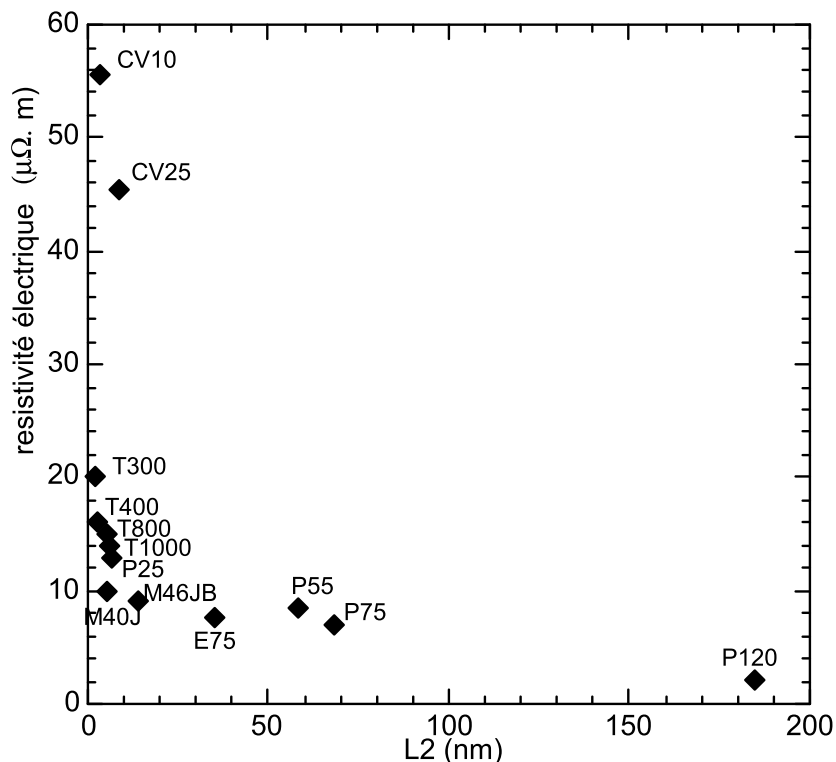


Figure 87 : relation entre la résistivité électrique et le paramètre L_2 (longueur des franges 002 distordues) exclusivement obtenu par le MET

IV-2. Module de Young

D'autres propriétés physiques dépendent de l'évolution texturale et structurale du matériau au cours du traitement thermique. Ce sont les propriétés mécaniques comme le module de raideur en tension ou le module de Young [GUI85, DRE88, NYS91]. La Figure 88a) montre le module de Young E en fonction de L_{10} , et la Figure 88b) en fonction de L_{10t} .

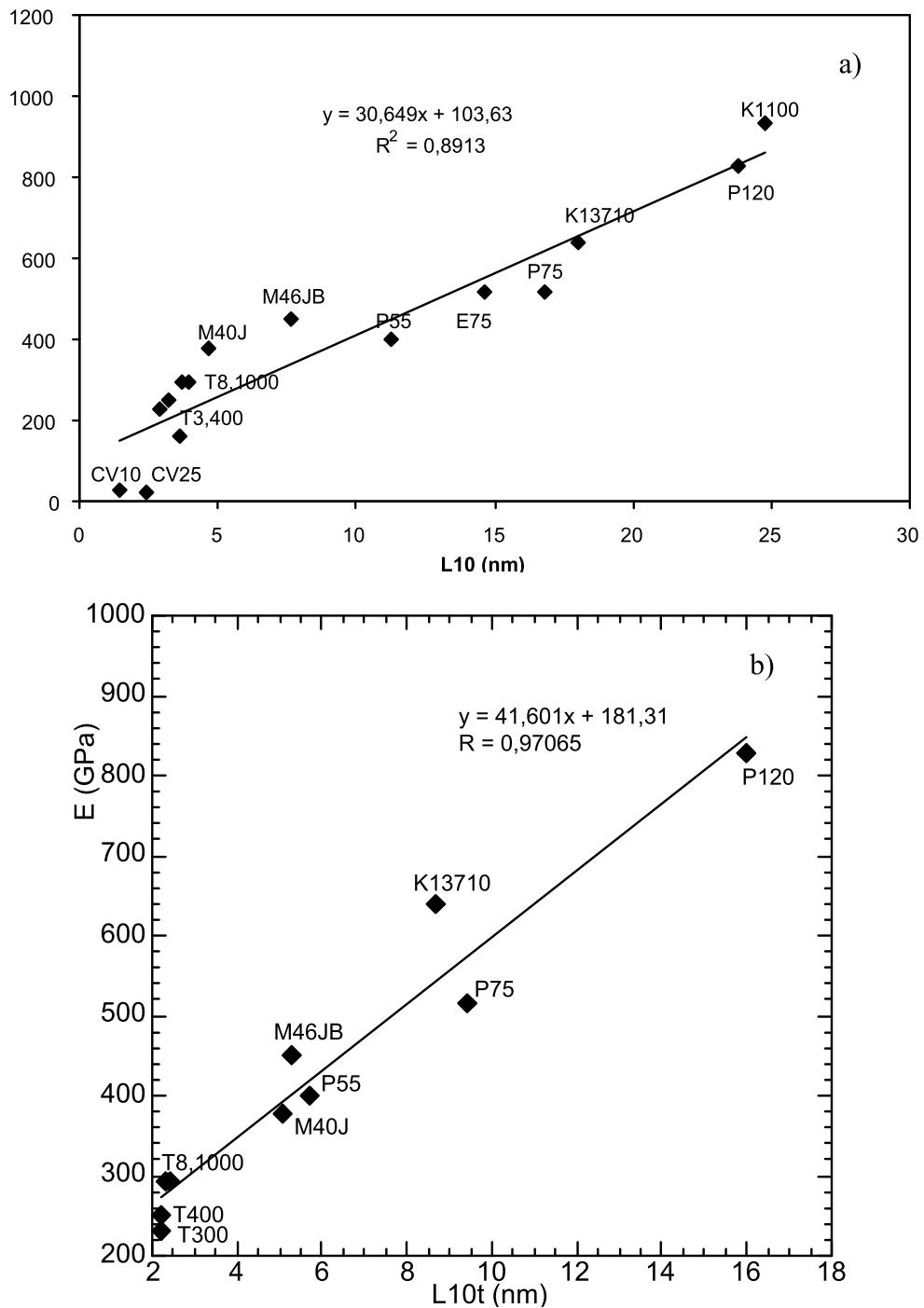


Figure 88 a) et b) : relation respectivement entre le module de Young E et le paramètre nanotextural L_{10} et L_{10t} pour les matériaux carbonés étudiés

Bien que les données soient quelquefois dispersées, la relation est linéaire avec un très bon coefficient de corrélation pour la Figure 88b, indiquant que le module de Young est directement contrôlé par l'ordre nanotextural et surtout par les défauts structuraux. En 1969, Bacon et Shalomon avaient déjà proposé une corrélation possible entre le paramètre L_{10} et le module de Young [BAC69]. De plus, une relation entre E et le paramètre L_2 est représentée sur la Figure 89. Cette figure montre une moins bonne corrélation avec L_2 qu'avec L_{10} . Par conséquent, le module Young dépend à la fois des défauts structuraux et des défauts d'orientation.

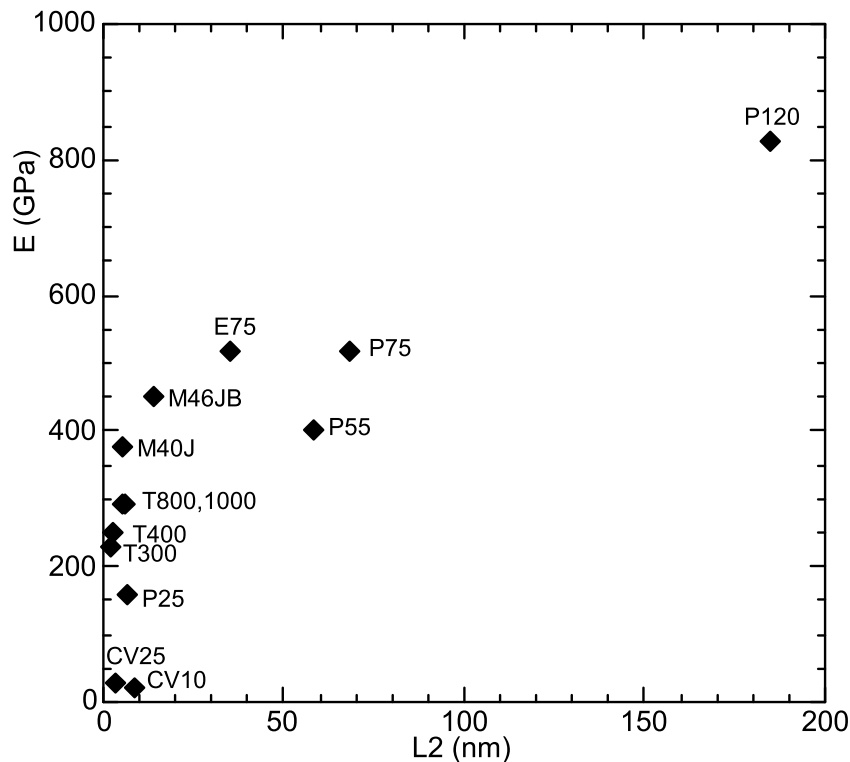


Figure 89 : relation entre E et le paramètre nanotextural L_2 obtenu par la MET

IV-3. Conductivité thermique

Différents auteurs [ISS96, LAV93, PIR84, HER85] ont montré que la conductivité thermique des fibres de carbone est directement reliée à la perfection cristalline indiquant ainsi que sa mesure est caractéristique de la nanotexture et de la structure des matériaux carbonés. Ceci est confirmé par la bonne corrélation entre les mesures de conductivité thermique κ et le paramètre nanotextural L_{10} (Figure 90). Plus L_{10} augmente, plus κ augmente suivant une loi en puissance.

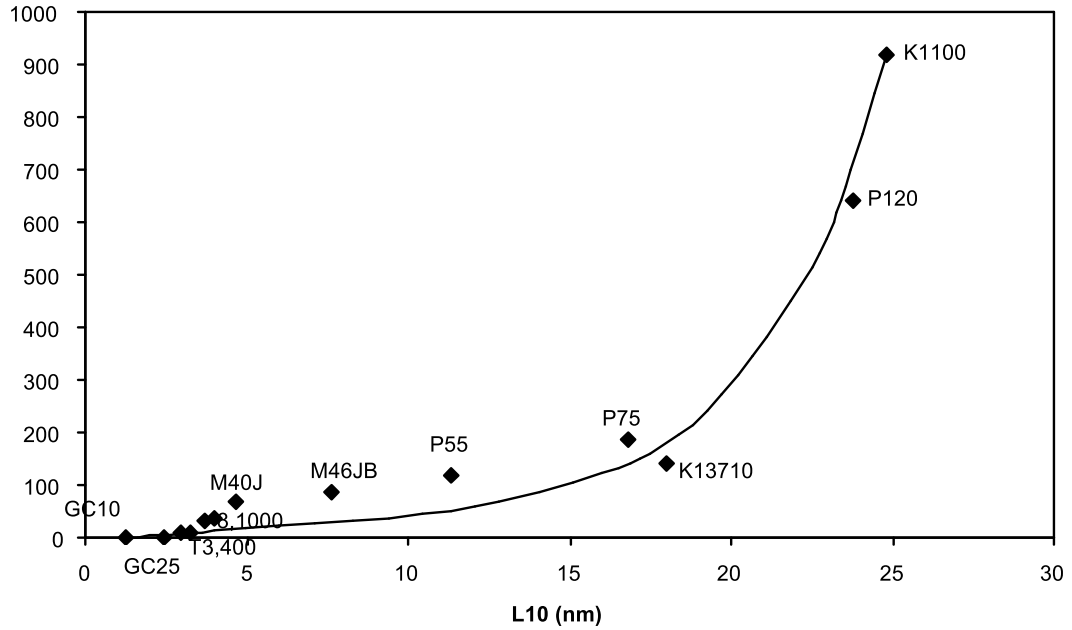


Figure 90 : relation entre la conductivité thermique κ et le paramètre nanotextural L_{10} pour les matériaux carbonés étudiés

Ce graphique indique que la conductivité thermique des matériaux carbonés est en étroite relation avec la nanotexture et augmente avec l'amélioration de la perfection de l'empilement des graphènes. Elle dépend donc de la taille moyenne des domaines cohérents ainsi que de leur orientation moyenne dans les matériaux polyaromatiques étudiés. Cette corrélation est en accord avec Issi et Lavin [ISS96, LAV93]. Ces travaux ont montré que le diamètre L_{10} des couches de graphènes planes était égal au libre parcours moyen des phonons λ_P pour des mesures de conductivité thermique à basse température. Dans cette approche simple, la conductivité thermique à basse température est exprimée par la relation de Debye : $\kappa \sim 1/3 C_v V_s \lambda_P$ C_v étant la chaleur spécifique et V_s la vitesse de la lumière (C_v et V_s varient peu d'un échantillon carboné à l'autre). La conductivité thermique est donc directement déterminée par λ_P qui reflète le désordre structural. De plus, la Figure 91, qui représente la conductivité thermique en fonction de L_2 , montre que des distorsions d'inclinaisons ou de torsions de quelques fractions de degré ont une incidence notable sur la conductivité thermique. Le paramètre L_2 reflète mieux la dépendance de la conductivité thermique avec le désordre structural.

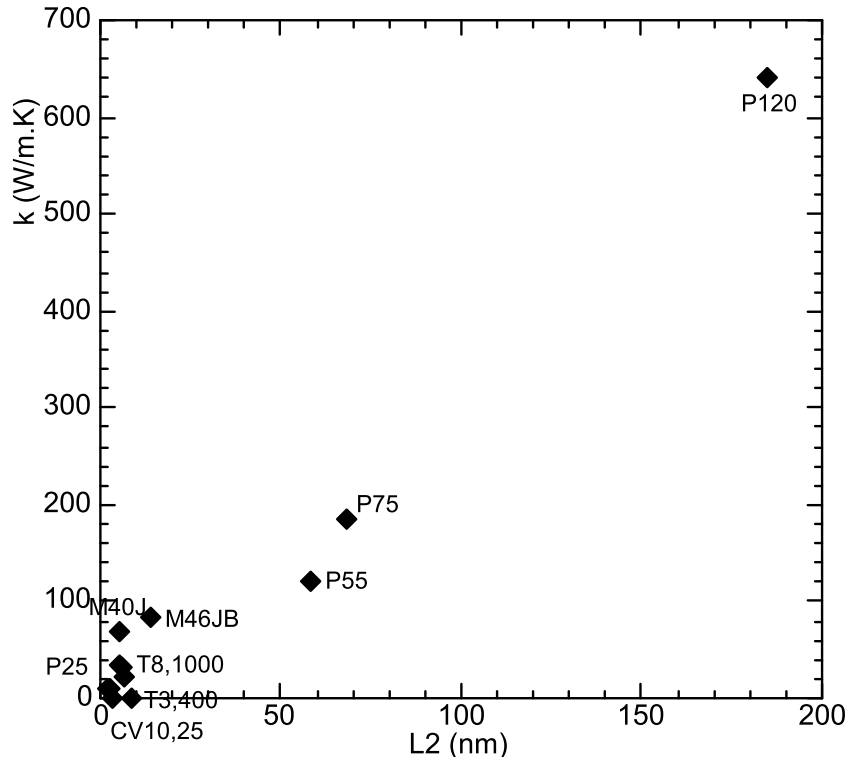


Figure 91 : relation entre k et le paramètre nanotextural L_2 obtenu par la MET

En conclusion, une propriété physique comme le module de Young apparaît sensible au moindre défaut affectant la planéité des graphènes (défauts de distorsions d'angle ou de longueur de liaisons, et défauts structuraux), alors que la conductivité thermique apparaît essentiellement sensible aux défauts structuraux (carbones tétraédriques, disinclinaisons). Ce cas ne peut être tranché pour la résistivité électrique.

V. Relation propriétés physiques – énergie de plasmon

V-1. Propriétés physiques – énergie de plasmon

L'énergie de plasmon et la résistivité électrique dépendent de la densité d'électrons de valence. Une corrélation entre ces deux paramètres est attendue et montrée dans la littérature [MON97, SOU98b]. Cette corrélation (Figure 92), qui a été étendue à un plus large panel d'échantillons, peut-être considérée comme linéaire ; néanmoins deux pentes sont mises en évidence. La pente plus faible concerne principalement les fibres ex-brai (et le graphite comme cas extrême), qui sont les matériaux les plus conducteurs et les mieux graphités.

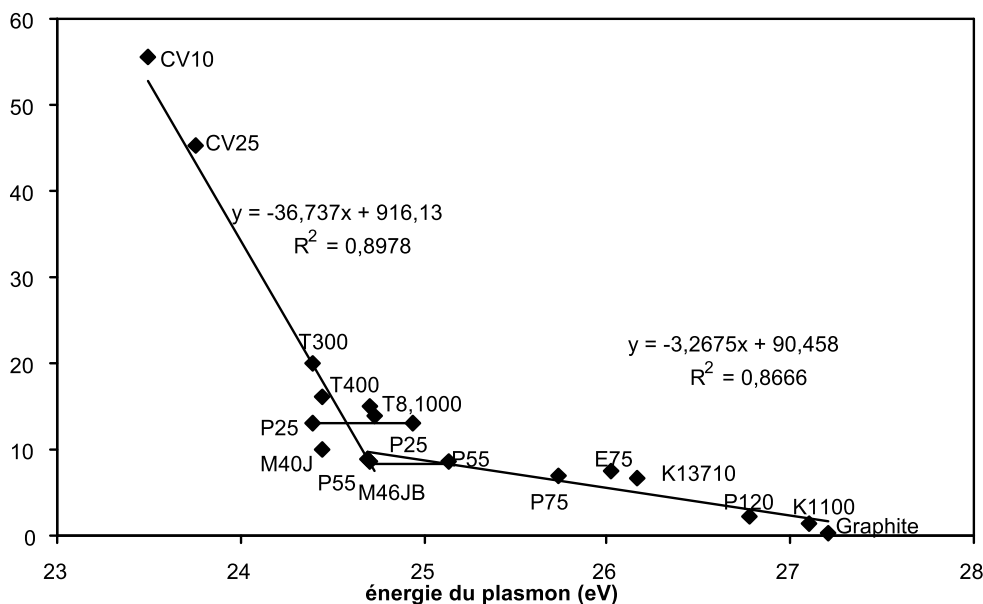


Figure 92 : relation entre la résistivité électrique ρ et l'énergie du pic plasmon $\pi+\sigma$ pour les matériaux carbonés étudiés

La pente plus forte concerne les fibres ex-PAN et les carbones vitreux, qui sont les matériaux les plus résistifs et les moins graphités. Le changement de pente se produit pour une valeur de résistivité d'environ $10\mu\Omega.m$ qui correspond au comportement général des carbones polyaromatiques avec le passage du caractère semi-conducteur (pour les valeurs supérieures à cette valeur) au caractère semi-métallique (se rapprochant du graphite). En effet, le changement de comportement électrique est à relier aux différents types de transport de charge : les 'trous' pour les matériaux peu graphités et la combinaison électrons-trous pour les matériaux graphités [ISS96, LAV93].

Notons que les fibres ex-bras P25 et P55 présentent deux valeurs différentes d'énergies du pic plasmon $\pi+\sigma$ (Figure 92). La raison qui justifie cette double valeur de plasmon est bien comprise grâce aux expériences de microscopie électronique en transmission et de spectrométrie EELS (exemple pour la fibre ex-bras P25 - Figure 93a) et b)). La microscopie électronique en transmission révèle deux zones : une zone anisotrope où toutes les couches de graphènes sont orientées parallèlement à l'axe de la fibre et une zone isotrope où tous les empilements de graphènes sont orientés dans toutes les directions (Figure 93a). De plus, la variation de position du plasmon correspondant à la coexistence de deux zones est bien mise en évidence en EELS. En effet, sur la Figure 93b), le spectre-ligne qui est obtenu grâce au balayage de la sonde (2nm) suivant une ligne (Figure 93a) montre bien la variation de plasmon : la valeur de l'énergie plasmon à 24,4 eV est caractéristique de la zone isotrope et la valeur d'énergie plasmon à 25,2 eV est caractéristique de la zone anisotrope.

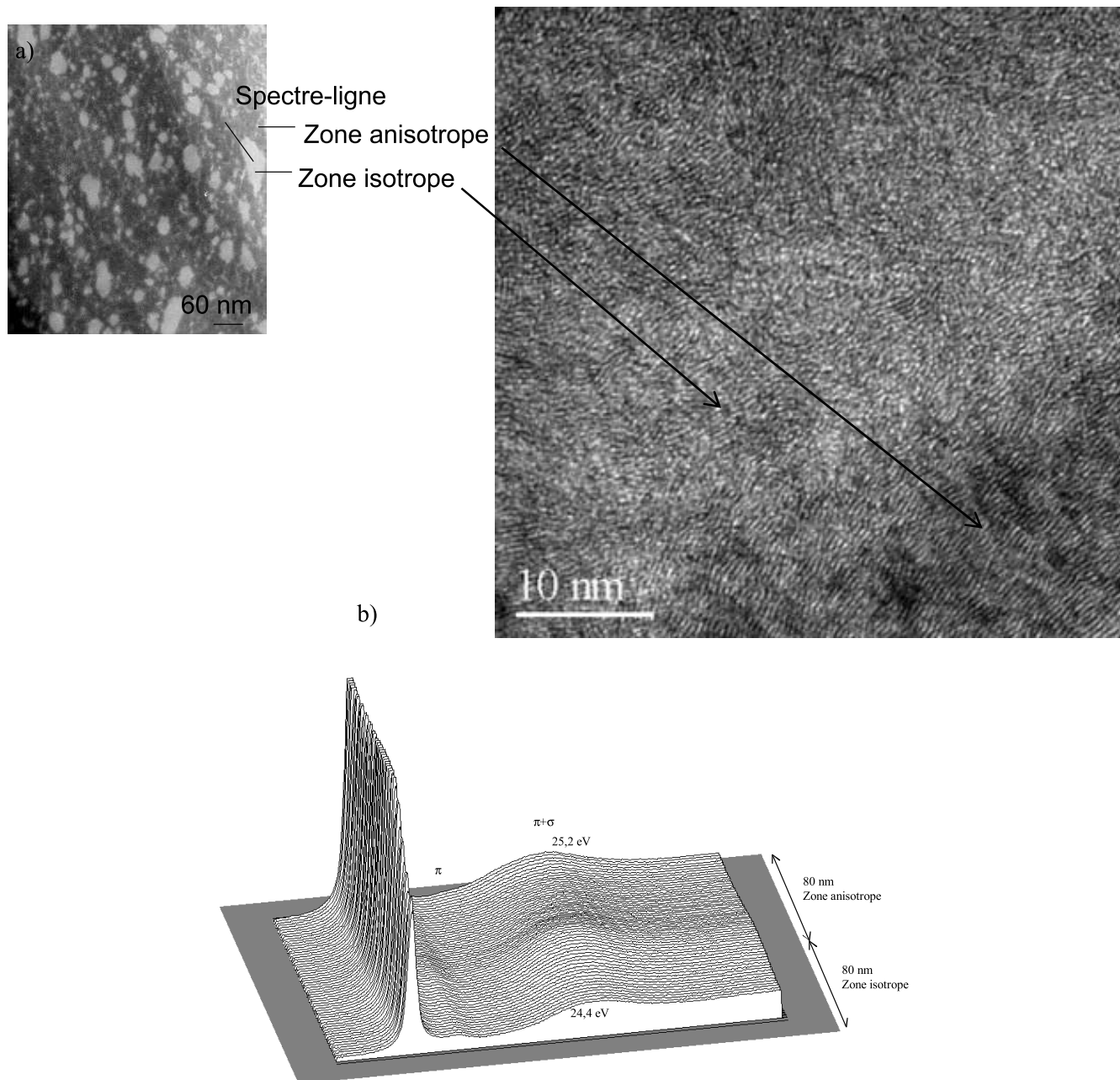


Figure 93 : a) image MET en section transversale de la fibre ex-brai P25 et b) spectre-ligne traversant les deux zones respectivement anisotrope et isotrope

Ces effets sont aussi mis en évidence sur le spectre-image de la Figure 94. Dans le spectre-image, une zone de l'objet est analysée, la sonde balaye l'échantillon et à chaque position de la sonde correspond un spectre EELS. En sélectionnant, dans chacun des spectres obtenus, un domaine en énergie particulier, on peut reconstruire une image où apparaît en contraste plus clair les zones de l'objet qui contribue au domaine en énergie filtrée. Nous avons reconstruit, pour les énergies de plasmon caractéristiques des zones isotropes (24,4 eV) et anisotropes (25,2 eV), la répartition d'intensité dans l'image (Figure 94).

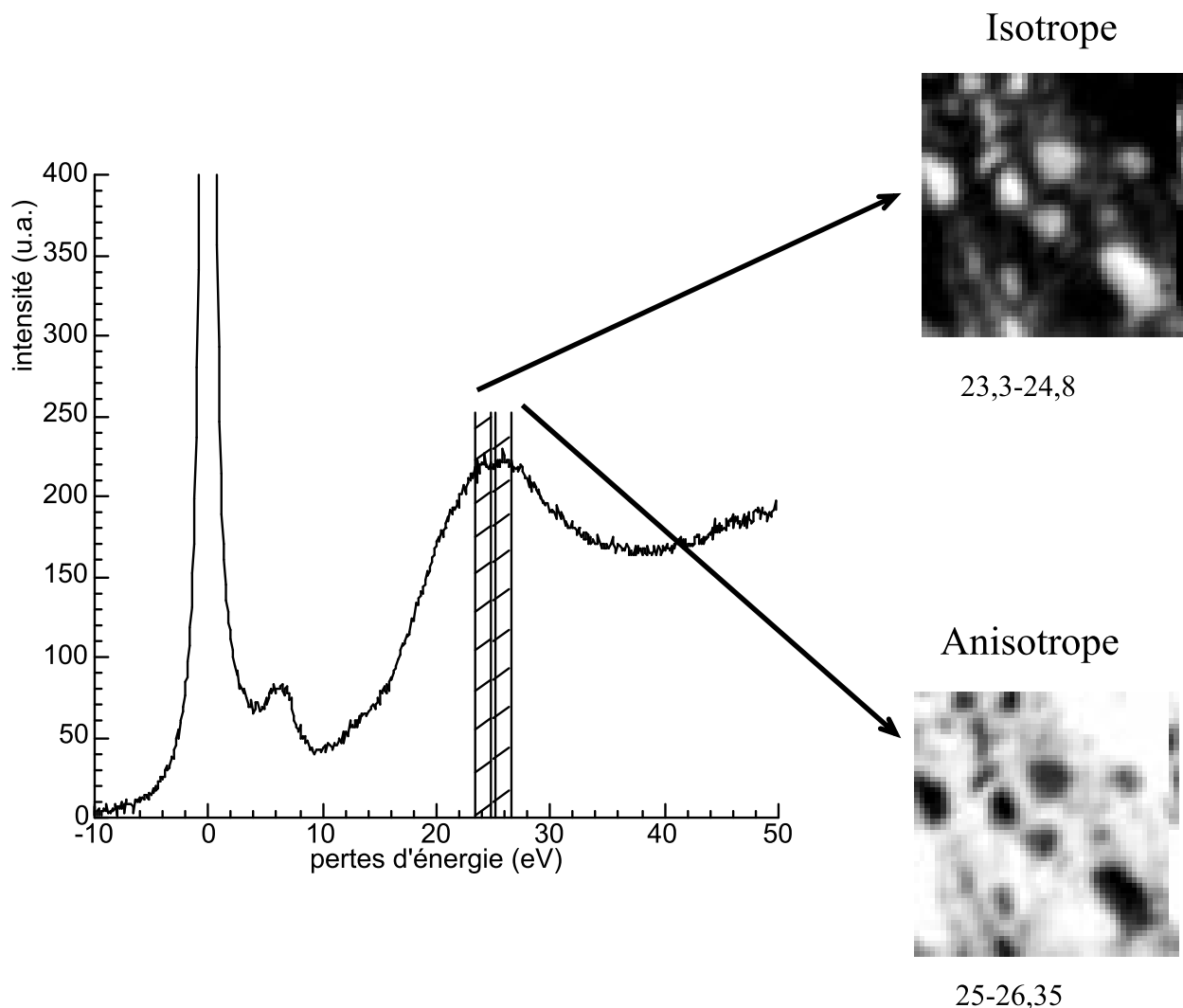


Figure 94 : spectre-image d'une zone de la fibre P25 obtenue sur le CM20 à Toulouse. Pour l'image filtrée 23,3-24,8 eV, les zones avec le contraste le plus clair correspondent aux zones isotropes alors que les zones avec le contraste plus sombre correspondent aux zones anisotropes. Les zones apparaissant avec un contraste clair dans l'image filtrée 25-26, 35 eV correspondent aux domaines anisotropes

Cette différence provient d'une hétérogénéité nanotexturale locale due à la non-homogénéité chimique du précurseur [BIA97]. Le reste de brai isotrope à la fin de la carbonisation primaire induit, dans le matériau carboné solide, l'inclusion d'aires isotropes (de texture comparable à celle des fibres ex-PAN) dispersées au sein de larges domaines anisotropes [EDI94]. La dimension de ces aires est d'environ 100 nm. En raison de la faible organisation de la zone isotrope, les paramètres nanotexturaux correspondants ont des valeurs plus faibles que la zone anisotrope. Il est important de noter que ces zones isotropes ne sont pas des nodules plus ou moins sphériques distribués au sein de la masse de la fibre, mais véritablement des inclusions de micro-fibrilles d'organisation différente et plus faible que celle de la masse, mais dont les graphènes sont également tous orientés parallèlement à l'axe de la fibre.

De nombreux travaux relatifs à la résistivité électrique dans les matériaux polyaromatiques sont disponibles dans la littérature [GUI85, NYS92, EDI94, EZE70, HER96, MAR96]. En particulier, une possible relation entre le module de Young et la résistivité pour les fibres de carbone a été mise en évidence respectivement pour les fibres ex-PAN [EZE70] et ex-brai [EDI94]. Ezekiel [EZE70] suggère que ces deux propriétés relèvent du même paramètre structural. Comme il a été montré la résistivité ρ et

le module E sont tous les deux corrélés à la taille moyenne des domaines cohérents L_{10} (cf. paragraphe IV), une explication qualitative revient à associer l'évolution du module de Young et de la résistivité électrique à la perfection des couches de graphènes. Plus le nombre de distorsions diminue le long des couches de graphènes, plus la résistivité devient faible et le module de Young augmente. Comme une corrélation existe entre $E=f(\rho)$ et $E_p=f(\rho)$, une relation entre le module de Young et l'énergie du pic plasmon est attendue et vérifiée (Figure 95). La relation apparaît clairement linéaire et toutes les données sont parfaitement alignées sur cette unique droite. Une explication pertinente pour cette bonne corrélation est que E_p et E sont directement dépendant du taux de graphitisation.

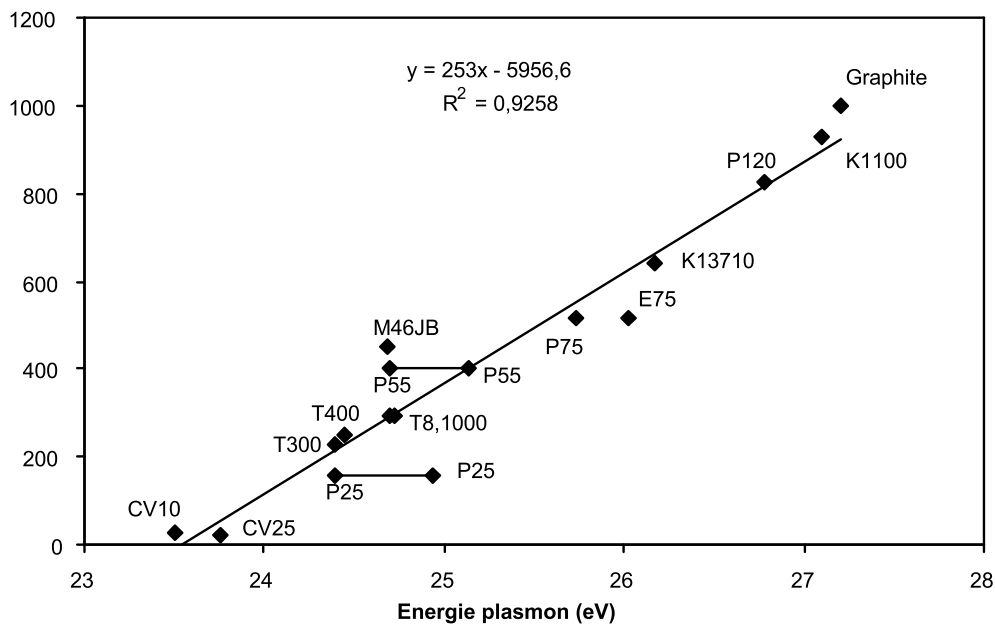


Figure 95 : relation entre le module de Young E et l'énergie du pic plasmon $\pi^+\sigma$ pour les matériaux carbonés étudiés

D'autre part, cette simple relation confirme la limitation du modèle de Drude (qui est vérifiée pour les électrons presque libres) [EGE96] alors qu'une équation du type $E \propto E_p^{2/3}$ était attendue, basée sur les équations suivantes, liant l'énergie de plasmon E_p et r_q d'une part :

$$E_p = \hbar\omega_p = \hbar \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*}} \text{ avec } E_p^2 \approx n \approx \frac{N}{r_{eq}^3}$$

et liant, le module de Young E et r_q dans l'approximation où les paires d'atomes sont séparées de $r=r_{eq}$ d'autre part:

$$E = \frac{1}{r_{eq}} \left(\frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r=r_{eq}} \text{ avec } \left(\frac{d^2U}{dr^2} \right)_{r=r_{eq}} \approx \text{const}$$

où U est le potentiel de Mie.

L'évolution nanotexturale et structurale des matériaux carbonés étudiés est équivalente. Et une bonne corrélation est trouvée entre la conductivité thermique κ et la valeur de l'énergie de plasmon. Cette corrélation n'a cependant pas de signification physique (Figure 96).

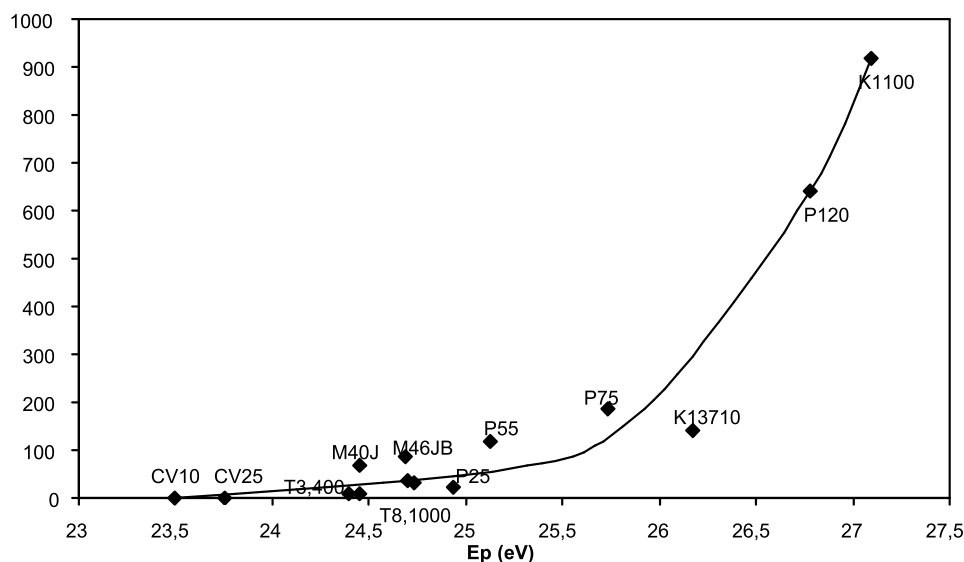


Figure 96 : relation entre κ et E_p pour les matériaux carbonés étudiés

V-2. Structure – Energie plasmon

La corrélation entre E_p et d_{002} est représentée sur la Figure 97. La variation peut être décrite comme linéaire avec un bon coefficient de corrélation (à condition que le carbone vitreux CV10 soit exclu). L'énergie plasmon dépend donc de d_{002} . En effet, plus d_{002} diminue et tend vers la valeur ultime de 3,35 Å, plus la valeur de l'énergie plasmon augmente. Ce comportement peut être simplement expliqué, en négligeant le rôle des porteurs supplémentaires qui pourraient être apportés par les impuretés. Plus la valeur de d_{002} est faible, plus les couches de graphènes sont rapprochées, entraînant une augmentation de la densité d'électrons et par conséquent des valeurs d'énergie du plasmon $\pi + \sigma$. Il y a donc modification de la densité d'électrons de valence provenant directement de la variation du paramètre du réseau cristallin.

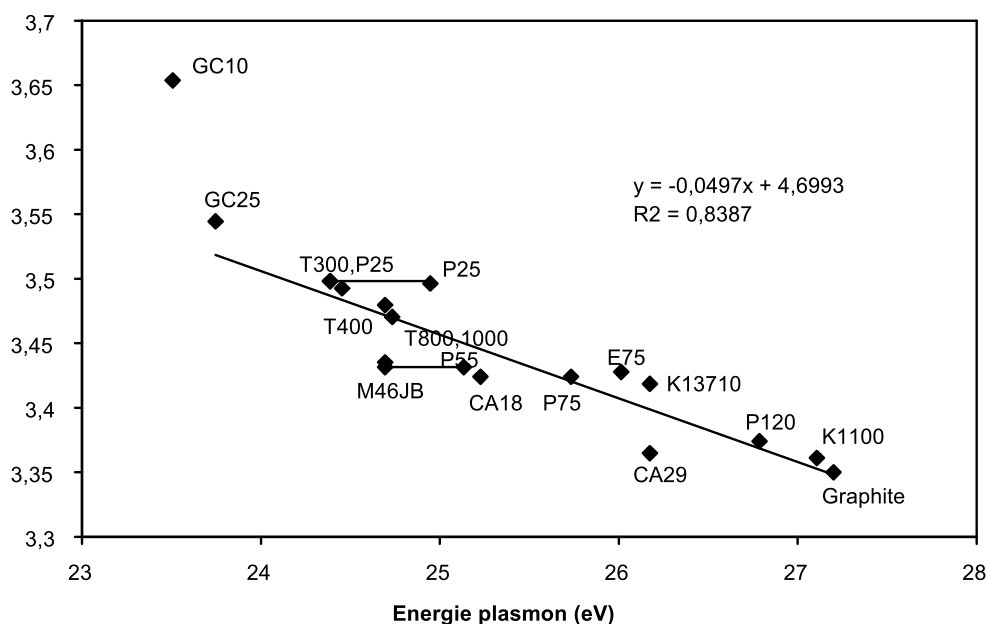


Figure 97 : relation entre la distance réticulaire d_{002} et la position du pic plasmon E_p pour les matériaux carbonés étudiés

Cette corrélation inclut des matériaux soit anisotropes (fibres) soit isotropes comme les coques d'anthracène (CA) et les carbones vitreux (CV) et des matériaux soit graphitables comme les fibres ex-brai, soit non graphitables comme les fibres ex-PAN. Elle permet d'établir que E_p dépend des paramètres structuraux plutôt que des paramètres nanotexturaux.

La dépendance physique de E_p et d_{002} suggère que les propriétés physiques directement reliées aux taux de graphitisation sont directement reliées à l'évolution de E_p . Ceci est vrai pour toutes les propriétés physiques des matériaux carbonés à condition que leur évolution nanotexturale et structurale soit équivalente à notre série de référence. C'est pourquoi ρ (Figure 92), E (Figure 95) et la conductivité thermique κ (Figure 96) sont aussi bien corrélés à la valeur de l'énergie plasmon E_p pour les matériaux carbonés étudiés et plus particulièrement pour les fibres de carbone.

VI. Discussion

Notre étude a porté sur de nombreuses corrélations entre la nanotexture, la structure et les propriétés physiques (électrique, mécanique et thermique) avant de les relier à E_p . Néanmoins, certaines de ces corrélations même si elles sont réelles n'ont cependant aucune signification physique (cf. paragraphe suivant VI-1).

A partir des corrélations discutées au paragraphe V, nous pouvons dire que la mesure de l'énergie du plasmon E_p est un moyen pour obtenir des informations valables sur l'état structural des matériaux carbonés ($d_{002}=f(E_p)$, Figure 97) et leurs propriétés physiques : résistivité électrique ($\rho=f(E_p)$, Figure 92),

module de Young ($E=f(E_p)$, Figure 95) et conductivité thermique ($\kappa=f(E_p)$, Figure 96). La connaissance de la valeur de E_p mesurée dans des conditions appropriées (voir paragraphe III-2) nous permet d'utiliser ces figures comme abaques de détermination ou bien d'utiliser les équations appropriées à chaque corrélation quand c'est possible.

Néanmoins, la fiabilité et la limite de cette méthode doivent être étudiées. Est-ce que la présence d'hétéroatomes peut influencer la valeur du plasmon et mener à des valeurs fausses des propriétés physiques ? C'est une question importante qui sera discutée dans le paragraphe VI-2.

E_p n'est pas le seul paramètre accessible qui soit étroitement relié aux propriétés physiques des matériaux carbonés. D'autres relations sont possibles avec les propriétés physiques en utilisant comme variable soit l'indice de graphitisation P , soit le paramètre structural d_{002} , soit un des paramètres nanotexturaux comme L_{10} , L_{002} , L_c , N , L_1 , L_2 obtenus par diffraction des RX sur poudre ou par la microscopie électronique en transmission (cf. chapitre IV). Ces relations sont possibles car le processus de carbonisation pour les matériaux carbonés issus de précurseurs thermoplastiques comprend une évolution des paramètres continue et interdépendante selon des mécanismes physiques et chimiques dont les règles sont les mêmes pour tous les matériaux. Pour le suivi et la détermination de ces différents paramètres, l'utilisation de E_p n'est pas plus utile et valable que d_{002} (ou P). Néanmoins, l'intérêt d'utiliser E_p est que sur le même microscope (TEM équipé d'un PEELS), il est possible de déterminer en même temps des propriétés physiques essentielles et les caractéristiques nanotexturale et structurale des matériaux carbonés étudiés. De plus, de telles informations peuvent être obtenues sur des matériaux hétérogènes ou polyphasiques (comme les composites) où jusqu'à présent des propriétés physiques moyennes étaient obtenues. Avec cette méthode 'in-situ', les propriétés physiques de chaque composant du composite pourront être déterminées. Cependant, il est important de vérifier si la méthode 'in-situ' proposée est valable pour tous les matériaux carbonés, cette question sera discutée dans le paragraphe VI-3.

De plus, cette méthode 'in-situ' sera appliquée à différents matériaux 'ex-thermoplastiques' (cf. paragraphe VI-4).

VI-1. Signification physique des corrélations

Les propriétés mécaniques et de transport utilisées ici sont en relation avec les paramètres nanotexturaux et structuraux. Ces paramètres évoluent eux-mêmes continuellement avec l'augmentation du taux de graphitisation (cf. chapitre IV). De nombreuses corrélations mettent en jeu n'importe lesquels de ces paramètres deux par deux pourraient donc être tentées et tracées avec succès. Cependant, ces corrélations n'auraient pas toutes de signification physique. En exemple, la corrélation entre la résistivité électrique ρ et P (ou d_{002}) est bonne mais trompeuse car indirecte (Figure 98). Il n'y a en effet pas de raison évidente pour que la résistivité diminue notablement avec la seule diminution de la distance intergraphène d_{002} à degré de perfection nanotexturale égale. En revanche, si on considère que les défauts

structuraux sont nuisibles au transport efficace des porteurs de charge, il est normal que la résistivité diminue avec l'amélioration de la perfection des couches de graphènes. Cette amélioration correspond à une augmentation de la taille du diamètre moyen des domaines cohérents L_{10} , ce que les lois de la carbonisation/graphitisation font accompagner d'une diminution du paramètre d_{002} (au moins pour les matériaux carbonés qui dérivent de précurseurs thermoplastiques, voir paragraphe VI-3). Ces considérations font écho à la plupart des travaux, qui ont étudié des relations entre le degré de cristallinité et les propriétés physiques dans les matériaux carbonés, sont arrivés à la conclusion que L_{10} est le paramètre de contrôle. Cette conclusion est justifiée dans la littérature par les bonnes corrélations entre L_a (ou L_{10}) et les valeurs de différentes propriétés physiques, obtenues cependant pour des gammes de matériaux carbonés plus restreintes que la nôtre. Dans une approche simple, cette hypothèse est correcte et a du sens.

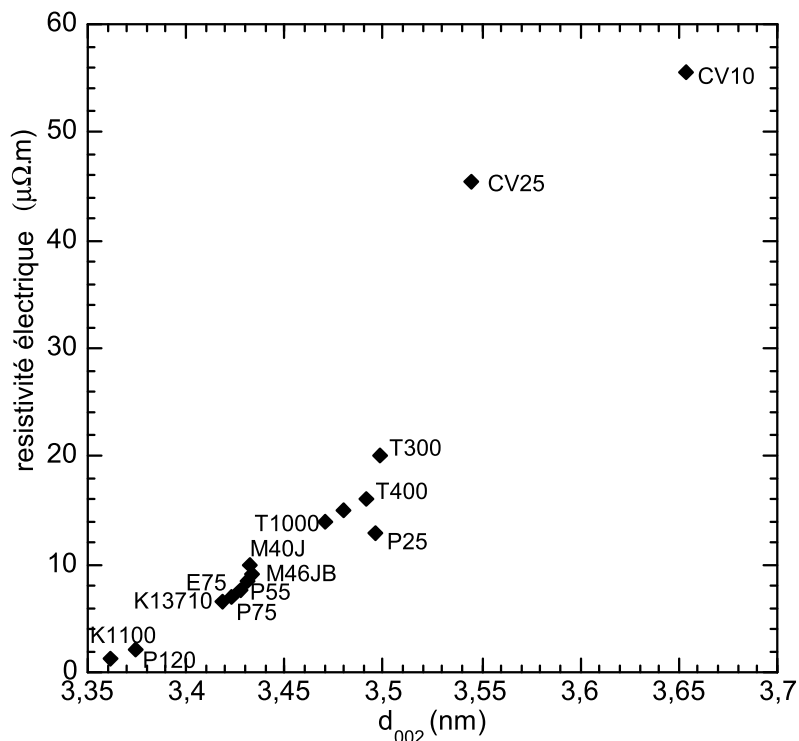


Figure 98 : relation entre la résistivité électrique ρ et la distance intergraphènes d_{002}

Ce que nous avons dit concernant l'exemple précédent entre la résistivité électrique et L_a est aussi valable pour le module de Young et la conductivité thermique qui sont deux propriétés physiques dont les valeurs dépendent de la perfection des couches de graphènes. En définitive, les seules relations parmi celles présentées jusqu'à présent dans ce mémoire, qui aient en principe un véritable fondement, de cause à effet, sont la dépendance de ρ , E et κ avec L_{10} et L_2 , et celle de E_p avec d_{002} . Ces relations sont donc présumées valables pour tout matériau carboné, quelle que soit son histoire de carbonisation. Au contraire, toutes les autres sont des relations 'd'effet à effet', paralogiques, donc sans fondement physique, mais néanmoins utilisables dans une certaine mesure qui est discutée ici.

VI-2. Effet de la teneur en hétéroatomes

La question de savoir si les hétéroatomes jouent un rôle dans les différentes corrélations doit être posée, en particulier pour les relations avec la résistivité électrique. Afin d'établir si les hétéroatomes sont responsables du changement de pente de $\rho=f(E_p)$ (Figure 92), les teneurs atomiques en carbone (C), azote (N) et oxygène (O) sont mesurées en utilisant l'analyse quantitative en EELS (Tableau 15).

Echantillons	% C	% N	% O
T300	85-97	2-12	1-4
T400	94-97	1-4	1-2
T800	94-97	1-3	0,5-1
T1000	99	0	0,5-1
CV10	85-90	0	10-15
CV25	100	0	0

Tableau 15 : teneur en hétéroatomes (% at) dans les fibres de carbone et les carbones vitreux mesuré par l'analyse EELS quantitative

Les fibres ex-PAN contiennent de l'azote et de l'oxygène alors que les fibres ex-brai en sont dépourvues. En effet, la procédure de fabrication des fibres tant ex-brai qu'ex-PAN inclut une étape de stabilisation sous air entraînant la présence d'oxygène dans les fibres (cf. chapitre III). De plus, les fibres ex-PAN possèdent aussi des atomes d'azote originaires du précurseur polymère, qui sont en position de substitution des atomes de carbone dans les cycles aromatiques (cf. références [BAH98, DON87] et chapitre III). La teneur en azote et en oxygène décroît avec l'augmentation de la température de carbonisation finale. Ceci témoigne que les fibres ex-PAN haut module (fibres type Mxx) ou les fibres ex-brai, qui ne contiennent plus d'oxygène détectable, ont été traitées à des températures finales plus hautes que les fibres ex-PAN haute résistance (type Txxx). Ceci est également vrai pour les carbones vitreux qui proviennent d'un même précurseur riche en oxygène (résine phénolique) et dont la différence dans la teneur en oxygène entre CV10 et CV25 est originaire de la température de préparation. La présence de ces hétéroatomes électronégatifs (O,N,...) pendant l'étape de carbonisation primaire (c'est-à-dire avant que le matériau devienne irréversiblement un solide cassant) retarde plus ou moins le développement des domaines cohérents du fait de l'action réticulante de certains de ces atomes [MON82, OBE84, OBE86]. En conséquence, les fibres possédant de l'azote et de l'oxygène ont les valeurs les plus élevées en d_{002} et ne peuvent pas atteindre la structure du graphite. L'augmentation de la distance intercouche peut alors effectivement réduire la fréquence du plasmon π [LIN97]. Mais il est peu probable que des variations de d_{002} aient un effet significatif sur le transfert de charge. Ceci signifie que la résistivité électrique dépend du paramètre nanotextural L_{10} mais n'est pas physiquement reliée à d_{002} (c'est-à-dire au changement de structure). Enfin, le fait que le carbone vitreux CV25, bien que ne possédant aucun hétéroatome, présente néanmoins une énergie du plasmon $\pi+\sigma$ inférieure à celles des fibres ex-PAN et ex-brai riches en hétéroatomes confirme que la valeur de l'énergie du plasmon dépend uniquement de la distance intercouche d_{002} et est peu sensible à la variation de la teneur en hétéroatomes tels que N et O.

VI-3. Limite de la méthode 'in-situ' suivant le type de matériaux carbonés

Nous avons montré que la dépendance du paramètre nanotextural L_{10} avec d_{002} suit une loi différente pour les cokes d'anthracène (CA) et pour les fibres (cf. chapitre IV). Ceci est une conséquence de la contrainte d'étirement appliquée aux fibres durant l'étape de stabilisation qui favorise l'élimination précoce des défauts interplans (distorsions, hétéroatomes comme l'azote) pendant la carbonisation (cf. chapitre III). Les propriétés physiques étudiées ici ne sont pas physiquement dépendantes de d_{002} mais plutôt du paramètre nanotextural L_{10} . Ceci signifie que les simples corrélations $\rho=f(E_p)$, $E=f(E_p)$ et $\kappa=f(E_p)$ ne peuvent pas être utilisées pour les fibres de carbone et les cokes d'anthracène avec la même précision. Ainsi, les corrélations $\rho=f(E_p)$, $E=f(E_p)$ et $\kappa=f(E_p)$ représentées respectivement sur les Figure 92, Figure 95 et Figure 96 ne sont valides que pour les fibres de carbone. A titre d'exemple, l'estimation de la valeur de ρ pour les cokes d'anthracène CA18 et CA29 donnerait ~ 8 et $\sim 6 \mu\Omega.m$ respectivement en utilisant la relation paralogique $\rho=f(E_p)$ (Figure 92), alors qu'elle donne ~ 23 et $\sim 1 \mu\Omega.m$ en utilisant la relation vraie $\rho=f(L_{10})$ (Figure 86).

D'une manière générale, chaque écart aux conditions standards de carbonisation introduit des déviations dans les corrélations $\rho=f(d_{002})$, $E=f(d_{002})$ et $\kappa=f(d_{002})$ et par conséquent dans les corrélations $\rho=f(E_p)$, $E=f(E_p)$ et $\kappa=f(E_p)$. Ceci est d'autant plus vrai si des mécanismes de carbonisation différents sont concernés. Ainsi, les films de carbone pyrolytiques qui proviennent du craquage du méthane (films CVD) présentent des valeurs de E_p apparemment aléatoires comprises entre 23 et 26,5 eV quelles que soient les valeurs des paramètres nanotexturaux choisis * [SOU98a]. Ceci confirme que les valeurs de E_p et L_{10} sont des paramètres indépendants, le premier étant relié à la densité d'électrons alors que le dernier non. En effet, bien que d_{002} et L_{10} soient physiquement indépendants, ils augmentent tous les deux avec la température pour des carbonés 'ex-thermoplastiques' en raison des mécanismes spécifiques de carbonisation propres à ces précurseurs (cf. chapitre I). Or, ces mécanismes de carbonisation et par conséquent la relation entre d_{002} et L_{10} diffèrent pour les carbonés 'ex-gaz'. Il doit être possible de créer des matériaux carbonés présentant une bonne organisation nanotexturale (valeurs de L_{10} élevées) associée à un faible taux de graphitisation (valeurs de P faibles et de d_{002} élevées). Ainsi, pour les carbonés 'ex-gaz' tels que les films de carbone pyrolytique et les fibres VGCF (vapor grown carbon fibre), les corrélations étudiées dans ce chapitre ne sont pas valides et la méthode proposée pour déterminer les propriétés physiques ρ , E ou κ n'est pas applicable. Cependant, sachant que E_p et d_{002} sont physiquement dépendants l'un de l'autre, la relation $d_{002}=f(E_p)$ devrait être applicable quel que soit le précurseur et les conditions de carbonisation.

* Un des paramètres choisis dans cette étude était la largeur des bandes 10 et 11 obtenues par diffraction électronique, qui se relie au paramètre L_{10} obtenu par diffraction sur poudre utilisé dans cette étude moyennant les considérations évoquées au chapitre IV sur la comparaison RX/MET.

VI-4. Application des corrélations

VI-4-1. Vérification des lois de corrélations : application aux fibres ex-brai hétérogènes

Une coupe transversale de la fibre ex-brai P25 est obtenue par amincissement mécanique puis ionique pour l'observation en microscopie électronique à transmission. Ceci nous a permis d'étudier cette fibre et surtout de connaître les proportions respectives des zones isotropes et anisotropes dans sa section transversale (voir Figure 93a). Du point de vue des images, les résultats sont identiques à ceux obtenus dans la littérature, tant pour la fibre P25 que pour la fibre P55 [BIA97]. Grâce à l'étude de plusieurs clichés de MET et à l'utilisation du logiciel d'image 'Optimas', le résultat est 3/7 de zones isotropes pour 4/7 de zones anisotropes. Si une relation telle que $E=f(E_p)$ est vraie, la loi des mélanges doit la vérifier dans le cas des fibres hétérogènes, en particulier du fait que les zones d'organisation moindre, isotropes transversalement, présentent la même direction d'anisotropie que la masse de la fibre, parallèlement à l'axe de celle-ci. Pour effectuer cette vérification, nous préférons nous baser sur les caractéristiques de la fibre P55 plutôt que la fibre P25. Celle-ci, en effet, semble s'éloigner beaucoup du cadre général déterminé par la relation $\rho=f(E)$ tracée pour un ensemble de plusieurs dizaines de fibres d'origine diverses (Figure 99), ce qui met un doute sur la fiabilité de la valeur de module fournie par le fabricant*. La fibre P55, au contraire, rentre bien dans le cadre de la corrélation générale.

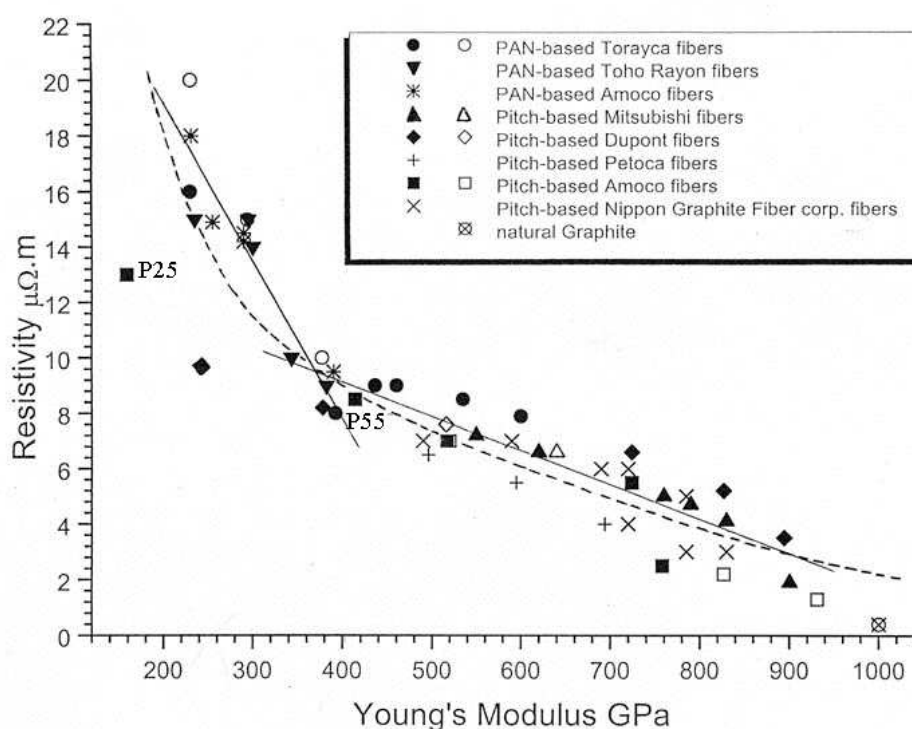


Figure 99 : relation entre ρ et E pour un panel de fibres

* plutôt que la fiabilité de la valeur de ρ , qui nécessiterait d'être plus élevée encore que pour un carbone vitreux type CV10 pour que le point représentatif de la fibre P25 rentre dans la corrélation en admettant comme fiable la valeur de E .

La relation $E=f(E_p)$ de la Figure 95 permet de déterminer dans un premier temps les valeurs du module de Young pour chaque zone analysée : zone isotrope : $E=300$ GPa , zone anisotrope : $E=400$ GPa. L'application de la loi des mélanges connaissant la proportion de chaque zone analysée a permis de déterminer la valeur du module de Young global pour le matériau étudié : $E=357$ GPa, à comparer à la valeur donnée par les fournisseurs qui était de 400 GPa. Compte tenu des imprécisions relatives à la mesure de E_p , au tracé de la droite de corrélation et de la variabilité intrinsèque à l'échantillon, cet écart de $\sim 10\%$ est satisfaisant et valide la corrélation. Le même calcul effectué pour la résistivité électrique en utilisant la corrélation $\rho=f(E_p)$ de la Figure 92, cette fois tant sur la fibre P55 que sur la fibre P25 (puisque l'erreur sur les données du fabricant est supposée concerner E plutôt que ρ , cf. note en bas de la page précédente), donne des valeurs de $\rho \sim 9,4$ et $14,2 \mu\Omega.m$ respectivement. Ces valeurs constituent également une estimation d'une précision convenable par rapport aux données globales du fabricant ($8,5$ et $13 \mu\Omega.m$ respectivement).

VI-4-2. Application aux fibres ex-PAN synthétisées (chapitre III)

Les trois séries d'échantillons étudiées au chapitre IV dérivent du polymère PAN qui est un précurseur thermoplastique, donc les corrélations propriétés physiques/énergie du plasmon $\pi+\sigma$ sont applicables. Le module de Young et la résistivité électrique sont évalués à partir de l'énergie du plasmon en utilisant les simples corrélations $\rho=f(E_p)$ (Figure 92) et $E=f(E_p)$ (Figure 95). Les propriétés physiques obtenues grâce aux mesures d'énergie du plasmon en EELS pour les échantillons PAN à 1000°C sont reportées sur la Figure 100, ainsi que la valeur de la fibre ex-PAN T300 en tant que référence d'une fibre de carbone ex-PAN commerciale traitée à la plus basse des températures que nous puissions disposer ($\sim 1500^\circ\text{C}$).

Cette méthode permet de comparer les trois séries d'échantillons en termes de propriétés physiques et d'énergie du plasmon. Le PAN1000-s1 (fibre étirée pendant l'étape de stabilisation) présente la valeur d'énergie du plasmon la plus élevée ($E_p=24$ eV). Ceci indique que cette fibre est celle qui présente la plus faible distance intergraphènes d_{002} en application de la relation vraie $d_{002}=f(E_p)$ (Figure 97), bien que les échantillons aient connu les mêmes conditions de carbonisation. Cette constatation montre que l'écart observé entre les matériaux fibreux et non fibreux dans les relations telles que celles reportées Figures 74 et 76 dans le chapitre IV peut également intégrer un léger décalage dans les valeurs de d_{002} . Dans les carbones ex-thermoplastiques, une telle diminution de la distance moyenne d_{002} s'accompagne de l'amélioration de l'ordre nanotextural (augmentation des valeurs de L_1 et L_2 et diminution de l'angle de désorientation (cf. chapitre IV) dont la plupart des propriétés physiques intrinsèques dépendent.

	T300	PAN1000-s1	PAN1000-s2	PAN1000-s3
E_p (eV) ←	24,4	24	23,9	23,8
E (GPa) ←	230	182	97	57
	20	35	37	42
				ρ ($\mu\Omega.m$) →

Figure 100 : estimation du module de Young E et de la résistivité électrique ρ pour les échantillons PAN1000 de la série 1, 2 et 3 à partir de la valeur de l'énergie du plasmon E_p

Ceci permet d'expliquer pourquoi l'échantillon PAN1000-s1 présente la valeur du module de Young la plus importante (182 GPa) et la valeur la plus faible de la résistivité électrique (35 $\mu\Omega.m$) parmi nos trois échantillons expérimentaux, valeurs qui sont déduites des corrélations $E=f(E_p)$ et $\rho=f(E_p)$. Ces valeurs tendent vers celles de la fibre T300, qui a également subi une contrainte d'étirement pendant la réticulation [DEU89] mais a été traitée à plus haute température. De plus, la diminution de la distance d_{002} pour la série 1 par rapport à la série 2 est directement reliée à la contrainte d'élongation qui contrarie le rétrécissement des fibres durant l'étape de stabilisation. Les couches de graphènes sont donc mieux alignées que pour la série 2 diminuant ainsi le nombre de défauts entre les empilements de graphènes. Comme le nombre de distorsions le long des plans de graphènes et la teneur en hétéroatomes diminuent, la résistivité électrique décroît et le module de Young augmente. Les valeurs de E et ρ déduites des corrélations $E=f(E_p)$ et $\rho=f(E_p)$ sont également reportées dans la Figure 100 pour l'échantillon PAN1000-s3. Ces valeurs ne sont données qu'à titre indicatif puisque ce matériau n'a pas subi les mêmes contraintes d'étirement que les deux autres (cf. chapitre III). Les corrélations, en toute rigueur, ne peuvent donc pas s'appliquer. De plus, la fibre PAN1000-s1 possède un faible ordre nanotextural comparable à la fibre ex-PAN T300 (Figure 101).

a)

5 nm

b)

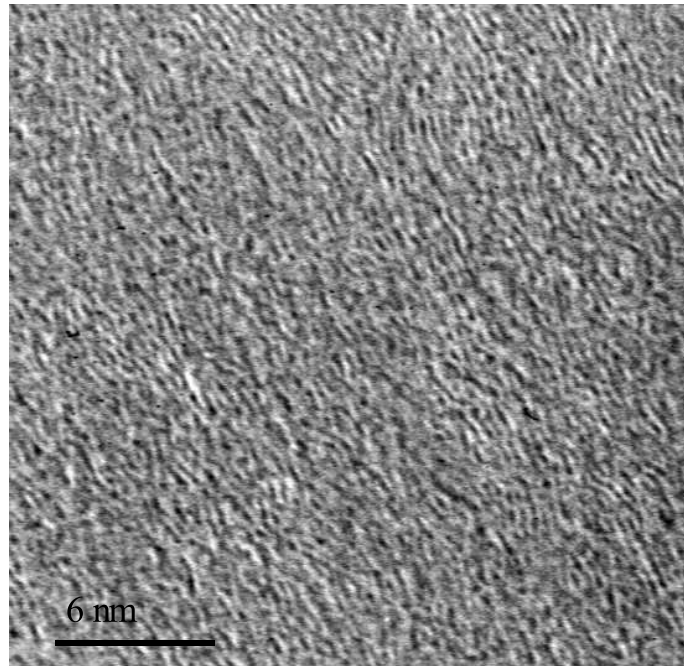


Figure 101 a) et b) : image de MET respectivement de la fibre PAN1000-s1 et la fibre T300

VII. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de montrer que les propriétés physiques (E , ρ , κ , ...) des fibres de carbone peuvent être déduites de la valeur de l'énergie du plasmon par de simples corrélations paralogiques, basées sur d'une part la dépendance physique de la valeur de l'énergie des plasmons et de la distance intergraphènes, et d'autre part la généralité des lois de carbonisation qui font varier de façon prédictible les paramètres texturaux déterminants avec la valeur de la distance intergraphènes. Cette méthode 'in-situ' est valable dans son principe pour tous les carbones polyaromatiques préparés à partir de précurseurs thermoplastiques. Néanmoins, si les matériaux concernés subissent des conditions particulières de carbonisation, comme c'est le cas des fibres, qui sont soumises à des contraintes extérieures (filage, étirement), la série d'échantillons de référence utilisée pour établir les relations doit être soumise aux conditions de carbonisation les plus proches possibles. La méthode proposée n'est cependant pas applicable pour des carbones 'ex-gaz' dont la formation nécessite le craquage thermique de gaz conduisant à des mécanismes de carbonisation différents de ceux des carbones 'ex-thermoplastiques' (cf. chapitre I). Cependant, la relation liant la valeur de l'énergie du plasmon E_p et l'espacement intergraphènes d_{002} est présumée générale, et valable pour tous les types de matériaux carbonés quel que soit le précurseur et les conditions de carbonisation.

Conclusion

L'étude présentée dans ce mémoire visait à établir des corrélations entre les observations microscopiques (MET et EELS) permettant de rendre compte localement de la nanotexture, de la structure, de la chimie du matériau carboné et les propriétés physiques connues par ailleurs.

Bien que les solides polyaromatiques soient un sujet de recherche récurrent de ces dernières décennies, certains aspects de l'influence des variations de la composition chimique, de la (nano)texture et de la structure atomique et électronique sur les propriétés physiques constituent une question fondamentale non encore clairement résolue. Elle a fait l'objet de cette étude. Dans un premier temps, des matériaux carbonés issus de polyacrylonitrile ont été étudiés lors de leur synthèse. L'influence des contraintes (filage, tension) et des hétéroatomes (O, N) sur la nanotexture et la structure a été mise en évidence, principalement à partir des analyses MET, EELS et XPS. Un modèle de l'évolution de la structure chimique (fonctions azotées) avec la carbonisation croissante a été proposé. Ensuite, la variabilité des paramètres structuraux et nanotexturaux suivant qu'ils ont été mesurés par MET et RX (sur poudre, et par transmission) pour une série d'échantillons de référence a été discutée, et les méthodes et paramètres les plus pertinents ont été identifiés. L'étude a mis en évidence combien le développement de la nanotexture (carbonisation secondaire) est amélioré par les contraintes d'orientation moléculaire appliquées durant la carbonisation primaire. Un dernier volet a utilisé les données obtenues pour révéler la dépendance physique existant entre la distance intergraphène et la valeur de l'énergie de plasmon, et proposer, à partir d'un jeu de relations paralogiques, une méthode permettant d'estimer certaines propriétés mécaniques et de transport à partir du signal plasmon EELS. Cette méthode, dont les limites expérimentales et le champ d'application ont été discutés, présente l'avantage de pouvoir être ciblée,

locale et 'in-situ' et parallèlement de permettre l'imagerie électronique, ce qui la rend particulièrement utile à la caractérisation de certains matériaux polyphasiques ou micro/divisées.

De manière plus détaillée, rappelons les résultats essentiels :

- Par l'étude spectroscopique (MET, EELS et XPS) de l'évolution au cours de la carbonisation d'un précurseur PAN, différents faits ont été mis en évidence : 1) la prédominance de l'azote de type pyridinique tout au long du processus de fabrication et l'apparition d'azote de type graphitique à la fin du processus. Cette étude a permis de schématiser et de confirmer l'évolution chimique et structurale à l'aide d'un modèle complet (cf chapitre III Figure 57) ; 2) le précurseur PAN contient des hétéroatomes, leur départ a pu être suivi grâce aux différentes techniques de caractérisation. La diffusion des effluents est limitée par la porosité longitudinale suivant l'axe de la fibre. En revanche, ce départ est favorisé pour la morphologie poudre en raison d'une surface spécifique importante ; 3) pour la morphologie fibreuse, en raison d'une diffusion des effluents restreinte et d'une contrainte appliquée lors de l'étape de stabilisation, la qualité d'orientation moyenne du précurseur est conservée et les connections entre les cycles azotés (azote de type pyridine) sont favorisées. Le mécanisme de Watt a ainsi été confirmé.
- La caractérisation nanotexturale et structurale complète d'une large gamme de matériaux carbonés polyaromatiques a été effectuée à l'aide de différentes techniques : MET et diffraction des rayons X par la méthode des poudres ou par transmission. Les paramètres nanotexturaux et structuraux ont été déterminés à l'aide de ces trois techniques. La microscopie électronique en transmission permet une bonne détermination des paramètres (L_1 , L_2 , L_c , N) sur un même domaine cohérent mais à une échelle nanométrique. De nombreuses analyses sont nécessaires pour avoir une vue d'ensemble de l'échantillon. La diffraction des RX par la méthode des poudres permet d'obtenir une valeur moyenne de ces paramètres (L_a , L_c , d_{002}). d_{002} et L_c sont obtenues avec une précision de l'ordre de 0,002% mais le paramètre L_a est surévalué en raison de l'effet mosaïque et du profil de bande dissymétrique de la réflexion 10 ou 100 étudiée. La diffraction par transmission permet une bonne détermination de L_a (car elle s'affranchit du problème du profil de bande) et du paramètre de désorientation ϕ .
- Les relations structure-nanotexture/propriétés physiques ont été étudiées en détail. Toutes les propriétés physiques en particulier la résistivité électrique et le module de Young sont étroitement liées au paramètre nanotextural L_a . Néanmoins, nous avons montré que la mesure de l'énergie du plasmon E_p est un moyen pour obtenir des informations fiables sur l'état structural des matériaux carbonés et leurs propriétés physiques : résistivité électrique, module de Young et conductivité thermique. La connaissance de la valeur de E_p mesurée dans des conditions appropriées nous permet d'utiliser ces figures comme standard ou bien d'utiliser les équations appropriées à chaque corrélation quand cela est possible. Les relations $\rho=f(E_p)$, $E=f(E_p)$ et $\kappa=f(E_p)$ sont valables

uniquement pour les carbones 'ex-thermoplastiques' en raison des mécanismes spécifiques de formation (amélioration des paramètres structuraux et nanotexturaux avec le traitement thermique). La relation $d_{002}=f(E_p)$ peut être utilisée quelque soit le précurseur et les conditions de carbonisation.

Ce travail a mis en évidence l'évolution complète des caractéristiques chimiques et structurales du précurseur PAN durant le processus de synthèse des 'fibres' de carbone. Il a aussi permis de mettre en évidence la nécessité, pour les solides polyaromatiques, d'utiliser différentes techniques expérimentales pour déterminer les paramètres nanotexturaux et structuraux. Une méthode de mesure 'in-situ' dans le microscope a été mise en place pour déterminer les propriétés physiques des carbones 'ex-thermoplastiques' à partir des mesures spectroscopiques. Pour compléter ce travail, une étude détaillée des carbones 'ex-gaz' est nécessaire en particulier des films pyrocarbones qui présentent des comportements d'élaboration différents suivant le domaine de température. Pour une température inférieure à 1200°C, le processus est équivalent aux précurseurs thermoplastiques, car il passe par une étape dite de la goutte. Pour une température supérieure à 1200°C, le craquage du précurseur a lieu. Il serait intéressant de vérifier si les relations déterminées dans ce mémoire sont applicables surtout dans la gamme de température inférieure à 1200°C.

Annexe I : Réseau réciproque d'un carbone turbostratique

Pour décrire la diffraction électronique des solides polyaromatiques, il faut s'intéresser préalablement à leur image dans l'espace réciproque que l'on obtient par une transformée de Fourier de l'objet réel. Rappelons que, dans l'espace réciproque, les angles et les éléments de symétrie de l'espace réel sont conservés, mais que les dimensions sont inversées.

Les structures turbostratiques et le graphite sont constitués de feuillets aromatiques (ou de graphènes), empilés périodiquement (pour le graphite) ou de façon aléatoire (pour le turbostratique). Pour un graphène d'extension finie L_a , le réseau réciproque est un réseau hexagonal plan (par respect de la symétrie), des nœuds duquel sont issues des lignes réciproques hk perpendiculaires à ce plan. Ainsi, le diamètre de ces six lignes réciproques 10 et 11 est proportionnel à $1/L_a$ et est égal à la largeur à mi-hauteur de leur profil d'intensité transversal, qui est gaussien (Figure 102). De même, leur longueur est en principe quasiment infinie si l'on considère que le graphène est infiniment mince. En fait, la longueur des lignes réciproques correspond à leur profil d'intensité longitudinal gaussien, qui reflète le profil du potentiel de l'atome de carbone, et dont la largeur à mi-hauteur est inversement proportionnelle à l'épaisseur du graphène ($1/L_c$).

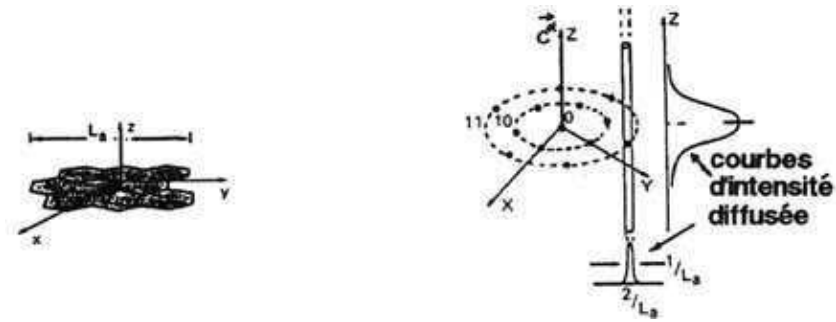


Figure 102: réseau réel (à gauche) et réseau réciproque (à droite) d'un graphène (feuillelet aromatique de diamètre finie L_a) [MON97b]

Dans le cas de la superposition de feuillelets aromatiques en désordre rotationnel α , l'image réciproque est constituée d'autant de systèmes de deux fois six lignes (10 et 11) que de feuillelets aromatiques empilés, systèmes qui seront désorientés l'un par rapport à l'autre de la rotation α . Pour un nombre de couches aromatiques suffisamment conséquent dans l'empilement, les lignes réciproques parviennent à se juxtaposer et forment deux systèmes de cylindres réciproques concentriques 10 et 11 d'axe $00l$. L'empilement suivant l'axe c étant périodique, les noeuds $00l$ apparaîtront avec un ordre d'autant plus élevé que le nombre de feuillelets aromatiques rigoureusement parallèles constituant l'édifice est élevé (Figure 103).

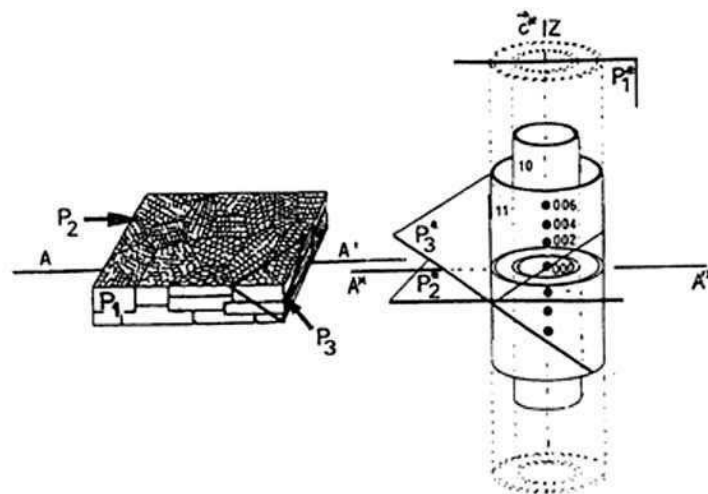


Figure 103 : réseau réel (à gauche) et réseau réciproque (à droite) d'un empilement de feuillelets aromatiques : cas d'une structure anisotrope plane (tous les paquets de graphènes sont parallèles au plan P_2) [MON97b]

Dans les carbones turbostratiques, les empilements de feuillelets aromatiques peuvent être agencés les uns par rapport aux autres, suivant toutes les directions de l'espace (texture isotrope, microporeuse, voir chapitre I). Une conséquence de la conservation de la symétrie est que les cylindres réciproques hk et $00l$ associés à chaque empilement de feuillelets aromatiques subissent les mêmes rotations que ces derniers autour de l'origine 000 . Le réseau réciproque est alors la conjonction de tous les cylindres désorientés qui forment des sphères creuses concentriques, à parois asymétriques pour les sphères indexées hk , tandis que les sphères issues des noeuds $00l$ ont des parois symétriques d'épaisseur $1/L_c$.

Dans le cas d'une poudre de graphite constituée de cristaux tridimensionnels infinis, le réseau réciproque n'est plus constitué que de sphères concentriques à profil d'intensité symétrique.

Annexe II : Préparation MET

Ultramicrotomie

On utilise cette méthode car elle n'entraîne pas de modification de la répartition des éléments chimiques. L'échantillon fibre de carbone est enrobé de résine époxy dans un moule spécifique de forme conique de petite dimension. Une fibre de carbone unique est disposée de deux manières : soit en position transverse, soit en position longitudinale. La résine époxy durcit dans une étuve à 60°C pendant 5 heures. Le bloc est ensuite taillé en pyramide et placé sur le bras mobile. Celui-ci est piloté afin de régler l'épaisseur de la coupe à 50 nm (Reichert Ultracut, Figure 104a et b). Les coupes tombent dans une coupelle contenant de l'eau puis sont récupérées sur une grille à membrane (Figure 104c). Ces échantillons sont directement observables au microscope.

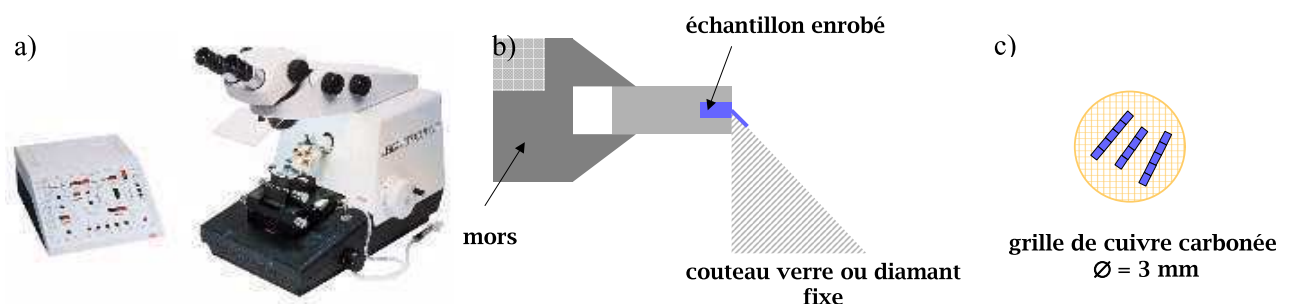


Figure 104: a) Ultramicrotome, b) découpe d'un échantillon c) échantillon MET

Préparation des fibres coupe transverse

L'obtention de coupes parfaites transversales de fibres de carbone est très difficile par Ultramicrotomie donc certains échantillons de fibres de carbone ex-brai P25 et P55 sont obtenus par amincissement par faisceau d'ions. L'amincisseur attaque les échantillons avec un angle d'incidence faible de 6°. Le faisceau d'ions permet de polir la surface en décapant les reliefs. Une observation permanente par caméra nous permet de réellement usiner la surface. Attention cependant, les atomes arrachés retombent sur la surface et sont déplacés de place en place. Les observations microscopiques sont faites en tenant compte de ce problème de préparation.

Broyage

Les autres matériaux carbonés sont broyés puis déposés sur une grille de carbone à trous afin d'être observés.

Annexe III : Représentation 3D XPS

Spectres XPS

Les spectres XPS permettent d'extraire pour chaque matériau carboné des informations caractéristiques de chaque élément chimique : le type de liaisons chimiques, leur position et leur 'poids' atomique dans l'échantillon. Les Figure 105 et 106 montrent les signatures XPS caractéristiques du carbone et de l'azote pour l'échantillon PAN900-s1 (cf. chapitre III).

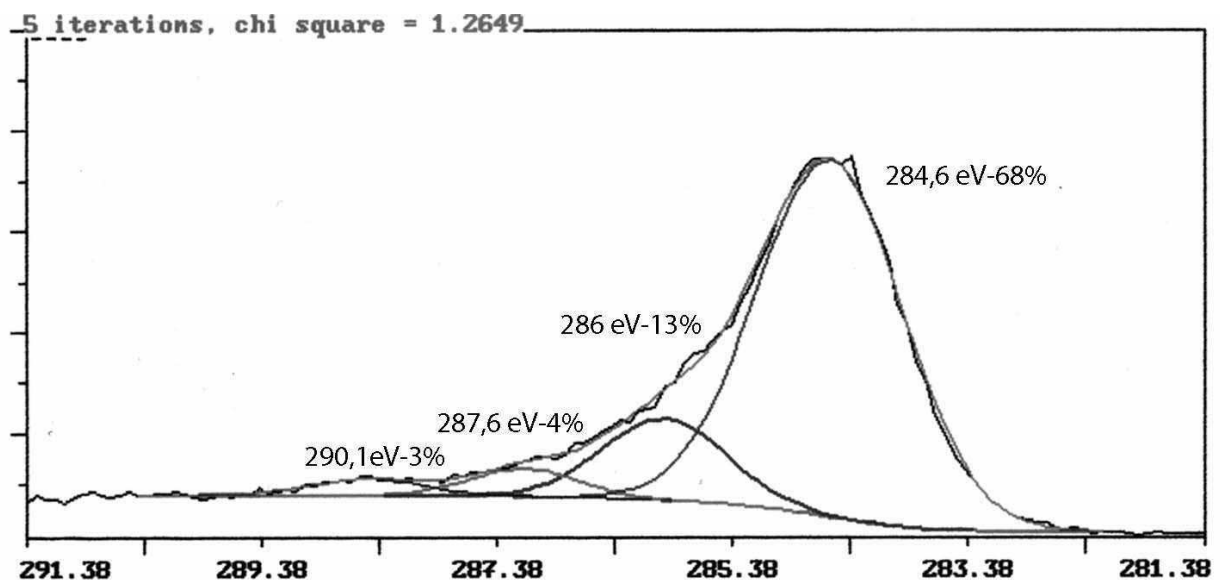


Figure 105: spectre XPS au seuil 1s du carbone dans l'échantillon PAN900-s1

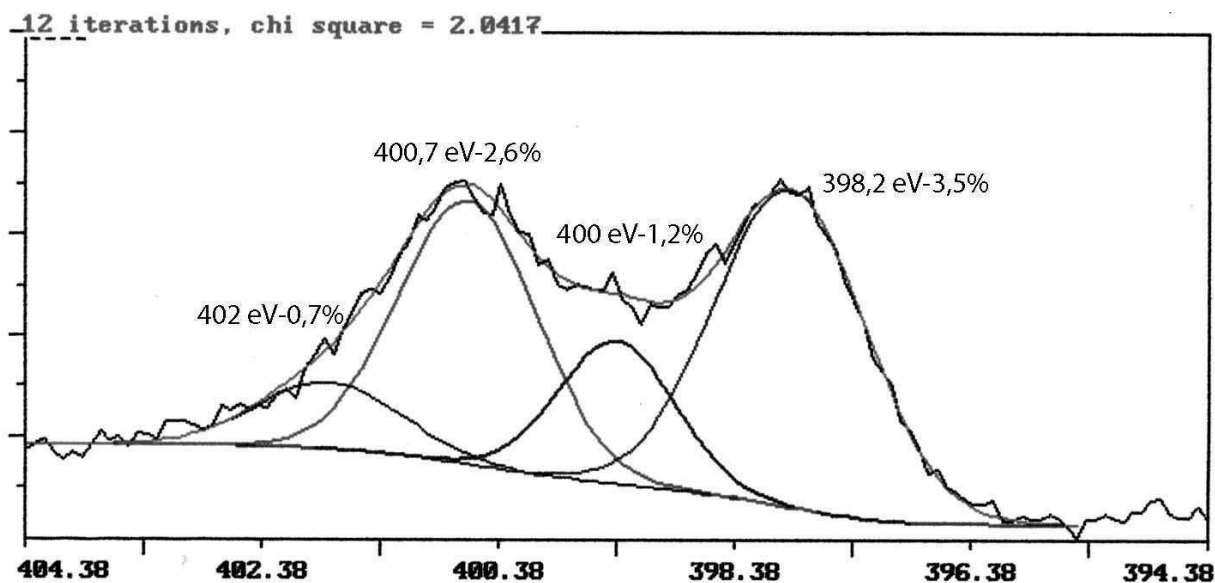


Figure 106 : spectre XPS au seuil 1s de l'azote dans l'échantillon PAN900-s1

Représentation 3D

Les mesures XPS ont été effectuées tout au long du traitement thermique. La représentation 3D permet de suivre pour chaque température, l'évolution des types de liaisons chimiques (position en énergie) en fonction de leur 'poids' atomique. Le graphe 3D correspondant à l'analyse du spectre XPS au seuil 1s du carbone pour le PAN-s1 est représenté sur la Figure 107.

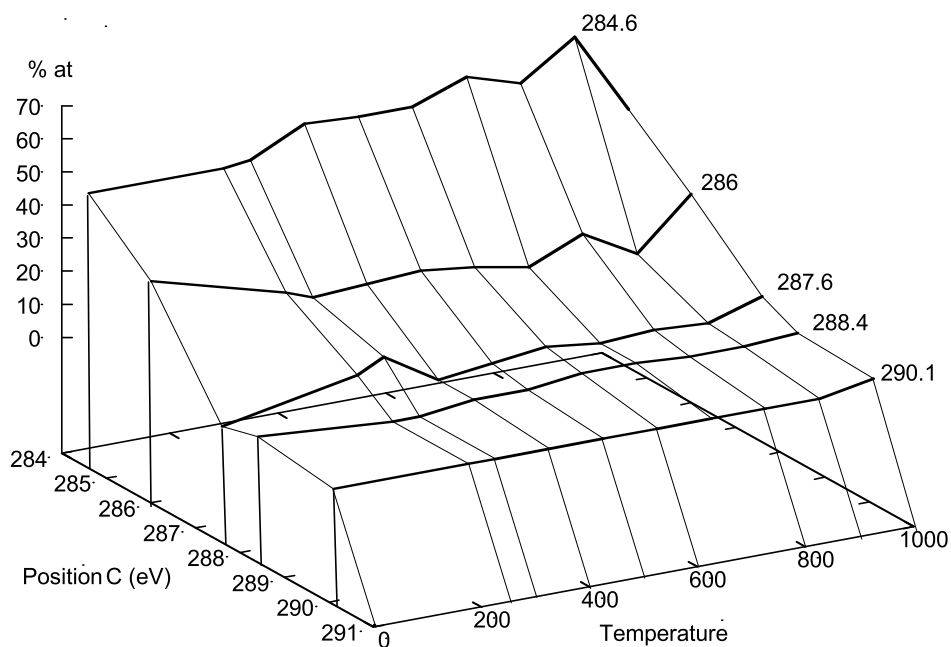


Figure 107 : représentation schématique 3D de l'évolution des types de liaisons des spectres XPS au seuil 1s du carbone et de leur 'poids' atomique en fonction du traitement thermique ($T^{\circ}\text{C}$)

Représentation XPS-3D du carbone

L'évolution XPS-3D du seuil 1s du C pour les deux autres séries d'échantillons est représentée sur la Figure 108.

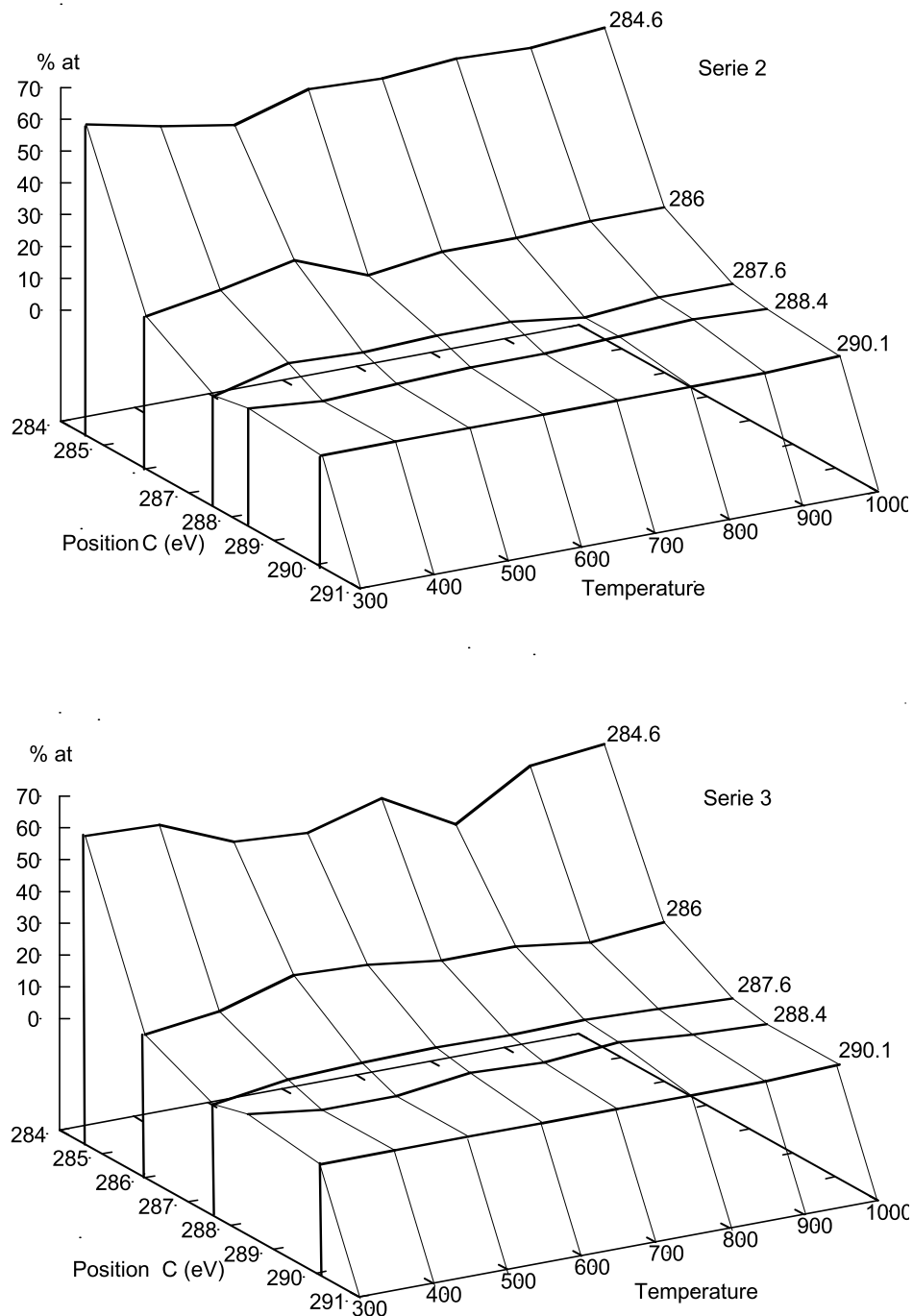


Figure 108 : représentation schématique 3D du seuil 1s du carbone pour la série 2 et 3 (voir chapitre III)

Annexe IV : EELS résolue angulairement

Dans le paragraphe III du chapitre V, nous avons présenté les mesures EELS résolues angulairement pour la zone de faibles pertes du spectre EELS dans le cas du graphite et de la fibre ex-brai K1100. Nous montrons dans cette annexe les mesures similaires pour les seuils K du carbone.

Graphite – C-K

Les spectres C-K du carbone sont obtenus, en mode image, pour trois angles de collection β d'une même zone analysée avec l'axe c du graphite parallèle à la direction du faisceau incident ($\alpha=2,7$ mrd) (Figure 109). Les distributions sont extraites du fond continu et déconvoluées de la fonction réponse de l'appareil (profil du pic sans perte) et des signatures du spectre de faibles pertes d'énergie.

Sur les spectres C-K, le premier pic à 285 eV, appelé pic π^* , correspond à l'excitation d'un électron 1s vers les états vides π^* et la bande qui s'étend au-delà de 292,2 eV, appelée bande σ^* , correspond à l'excitation d'un électron 1s vers les états vides σ^* .

Sur la Figure 109, une diminution de l'intensité de la bande σ^* par rapport à celle du pic π^* est observée quand l'angle β diminue. Plus β diminue, plus la transition $1s \rightarrow \pi^*$ est favorisée, c'est-à-dire plus la composante q_{\parallel} (composante parallèle au faisceau d'électrons donc à l'axe c du graphite) prédomine.

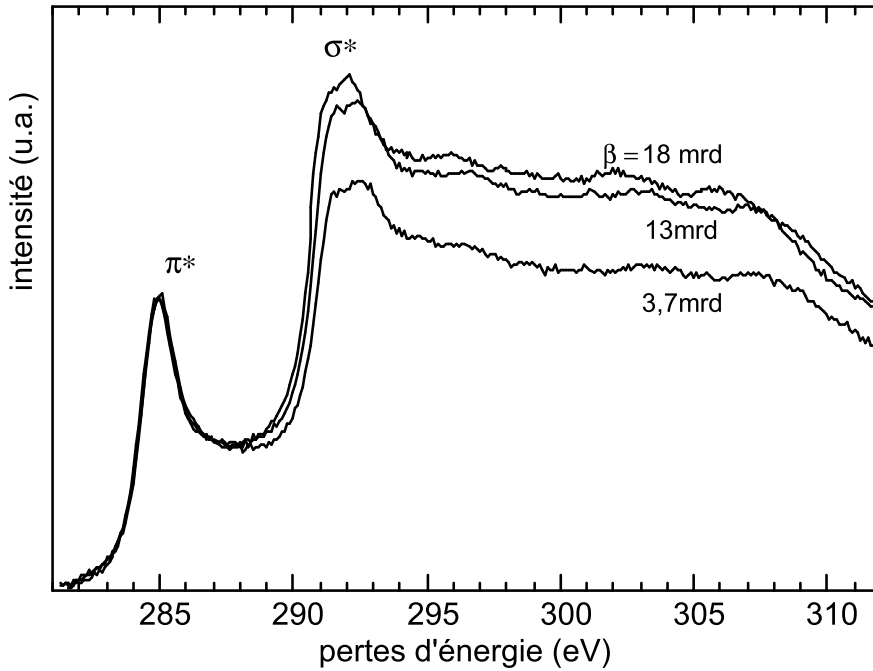


Figure 109: seuils C-K d'un graphite HOPG orienté avec l'axe c parallèle aux faisceaux d'électrons incidents obtenus pour différents angles de collection β ($\alpha = 2,7$ mrd)

Dans le cas d'un cristal uniaxe comme le graphite, l'intensité diffusée pour une perte d'énergie correspondant à l'excitation des électrons de coeur ($\text{Im} \{-1/\epsilon\} = \epsilon_2$) n'est plus proportionnelle à $\epsilon_2(\Delta E)/q^2$ comme dans un matériau isotrope, mais est donnée par l'équation suivante établie par Browning [BRO91] :

$$-\frac{1}{q^2} \left[\epsilon_2^\perp(\Delta E) \sin^2 \Theta + \epsilon_2^\parallel(\Delta E) \cos^2 \Theta \right]$$

avec :

ϵ_2^\perp et ϵ_2^\parallel sont les composantes du tenseur diélectrique respectivement perpendiculaire et parallèle à l'axe c du cristal uniaxe.

Θ définit l'angle entre la direction de la quantité de mouvement transférée q et l'axe c du cristal

La géométrie d'acquisition des spectres est représentée sur la Figure 110.

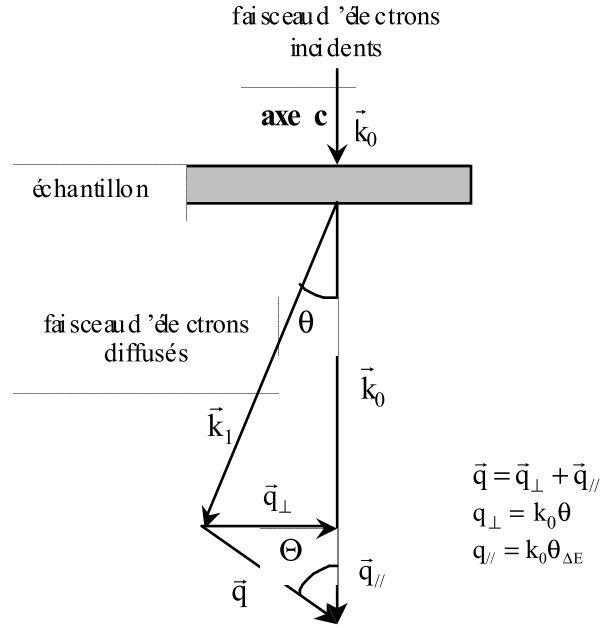


Figure 110 : géométrie de diffusion (axe c du graphite parallèle au faisceau d'électrons incidents)

Comme l'axe c est parallèle au faisceau d'électrons incidents, la géométrie de l'expérience est :

$$\sin^2 \Theta = \frac{q^2}{q_{\perp}^2 + q_{\parallel}^2} = \frac{\theta^2}{\theta^2 + \theta_{\Delta E}^2}$$

$$\cos^2 \Theta = \frac{q_{\parallel}^2}{q_{\perp}^2 + q_{\parallel}^2} = \frac{\theta_{\Delta E}^2}{\theta^2 + \theta_{\Delta E}^2}$$

La collection se fait dans le cône d'angle au sommet β ; l'intensité totale diffusée devient proportionnelle à :

$$I(\Delta E, \beta) \propto \varepsilon_2^{\perp} \left[\int_0^{\beta} \frac{\theta^2}{(\theta^2 + \theta_{\Delta E}^2)^2} 2\pi\theta d\theta \right] + \varepsilon_2^{\parallel} \left[\int_0^{\beta} \frac{\theta_{\Delta E}^2}{(\theta^2 + \theta_{\Delta E}^2)^2} 2\pi\theta d\theta \right]$$

Par conséquent, l'intensité dans le spectre peut s'écrire comme une combinaison linéaire de ε_2^{\perp} et $\varepsilon_2^{\parallel}$:

$$I(\Delta E, \beta) \propto a\varepsilon_2^{\perp} + b\varepsilon_2^{\parallel}$$

Les coefficients a et b peuvent s'exprimer en fonction de l'angle de collection β et de l'angle $\theta_{\Delta E}$ caractéristique, associé à la perte d'énergie considérée (ici raie K du carbone) :

$$a(\Delta E) = \pi \left[\ln \left(1 + \frac{\beta^2}{\theta_{\Delta E}^2} \right) - \frac{\beta^2}{\beta^2 + \theta_{\Delta E}^2} \right]$$

$$b(\Delta E) = \pi \left[\frac{\beta^2}{\beta^2 + \theta_{\Delta E}^2} \right]$$

Pour extraire les contributions parallèle et perpendiculaire, les spectres de la Figure 109 sont utilisés pour le plus petit et le plus grand angle de collection β . Pour effectuer le calcul de a et b , l'angle caractéristique

$\theta_{\Delta E} = \Delta E/2E_0$ est supposé constant dans le domaine d'énergie 280-310 eV du seuil analysé, soit $\theta_{\Delta E} = 1,43$ mrd pour $\Delta E = 285$ eV et $E_0 = 100$ eV. Les valeurs de a et b sont résumées dans le Tableau 16 :

β (mrd)	a	b
18	12,8	3,12
3,7	3,7	2,7

Tableau 16 : détermination de a et b correspondant aux composantes ε_2^\perp et $\varepsilon_2^{\parallel}$ pour les angles de collection β

Le pic π^* des spectres (Figure 109) ne dépend que de la composante $\varepsilon_2^{\parallel}$, donc les intensités des pics π^* sont rendues équivalentes en multipliant l'échelle intensité par un facteur constant. Par conséquent, l'intensité des spectres à $\beta = 18$ mrd et $\beta = 3,7$ mrd s'écrit en tenant compte des résultats obtenus dans le Tableau 16 comme :

$$I_1(\Delta E, \beta = 18) = K(\varepsilon_2^{\parallel}(\Delta E) + \frac{12,8}{3,3} \varepsilon_2^\perp(\Delta E))$$

$$I_2(\Delta E, \beta = 3,7) = K(\varepsilon_2^{\parallel}(\Delta E) + \frac{3,7}{2,7} \varepsilon_2^\perp(\Delta E))$$

Le facteur K rend compte du facteur d'échelle dans les différents spectres.

La composante ε_2^\perp est isolée :

$$K\varepsilon_2^\perp = (I_1 - I_2) / \left(\frac{12,8}{3,3} - \frac{3,7}{2,7} \right)$$

La composante $\varepsilon_2^{\parallel}$ se déduit de l'intensité du spectre, soit à $\beta = 18$ mrd soit à $\beta = 3,7$ mrd, suivant les équations suivantes :

$$K\varepsilon_2^{\parallel} = I_1 - \frac{80,6}{19,4} K\varepsilon_2^\perp$$

$$K\varepsilon_2^{\parallel} = I_2 - \frac{57,5}{42,5} K\varepsilon_2^\perp$$

Le résultat de ce traitement est représenté sur la Figure 111. Il est directement comparable à des résultats d'EELS et d'absorption X réalisées respectivement par Leapman et Rosenberg [LEA83, ROS85, GRI97]. Les caractéristiques essentielles ε_2^\perp et $\varepsilon_2^{\parallel}$ du graphite sont retrouvées. La composante $\varepsilon_2^{\parallel}$ a un poids relativement important au niveau de l'intensité du pic σ^* à 292,5 eV, alors que la composante ε_2^\perp a une contribution constante dans le domaine 292-305 eV. Le pic π^* n'apparaît pas dans la composante ε_2^\perp .

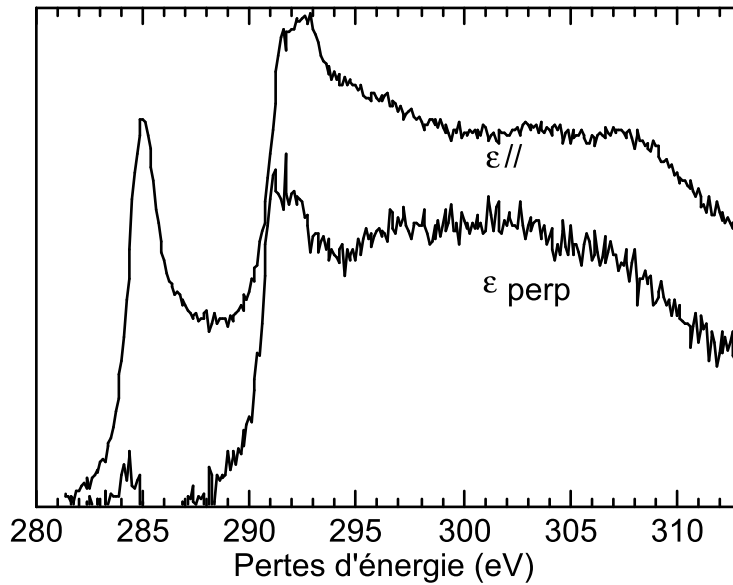


Figure 111 : contribution des composantes ϵ_2^\perp et ϵ_2^\parallel dans les différents pics π^* et σ^* du spectre C-K du graphite

Fibre K-1100-C-K

Les spectres C-K de la fibre K-1100 sont obtenus sur une même zone analysée, pour trois angles de collection β , avec l'axe de la fibre parallèle à la direction du faisceau incident. L'angle de convergence est de $\alpha=2,7$ mrd (Figure 112). Les distributions sont extraites du fond continu et déconvoluées de la fonction réponse de l'appareil (profil du pic sans perte) et des effets de diffusion multiple.

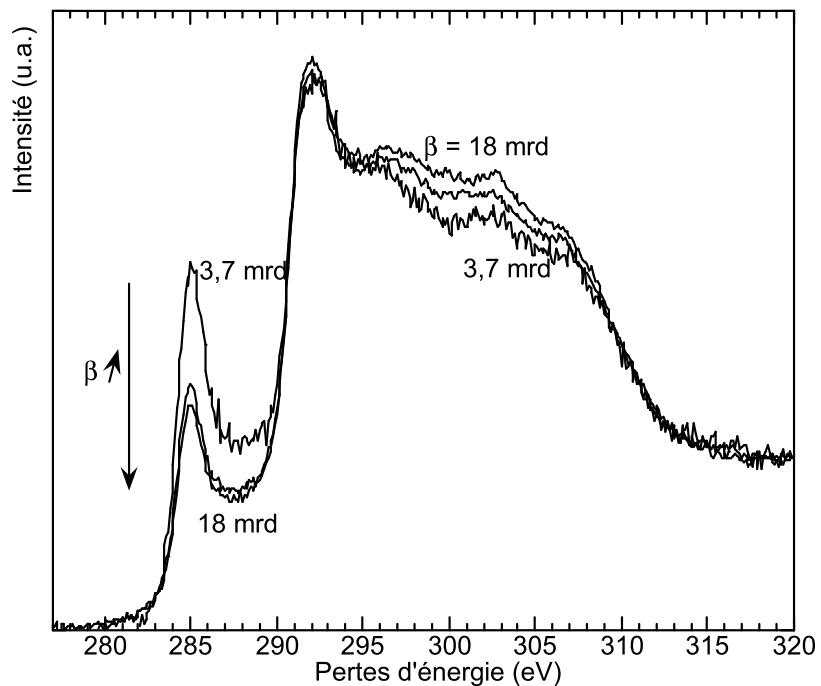


Figure 112 : spectres C-K de la fibre K-1100 pour trois angles β différents normalisés au maximum

Lorsque l'angle β diminue, l'intensité du pic π^* augmente relativement à σ^* . En effet, lorsque β diminue, la transition $1s \rightarrow \pi^*$ est favorisée. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus sur le graphite (cf. paragraphe I). D'autre part, le traitement mathématique pour extraire les contributions ε_2^\perp et ε_2^\parallel pour la fibre ex-brai K-1100 est équivalent à celui effectué pour le graphite, cette fibre présentant des caractéristiques nanotexturales et structurales similaires au graphite. Ceci est représenté sur la Figure 113.

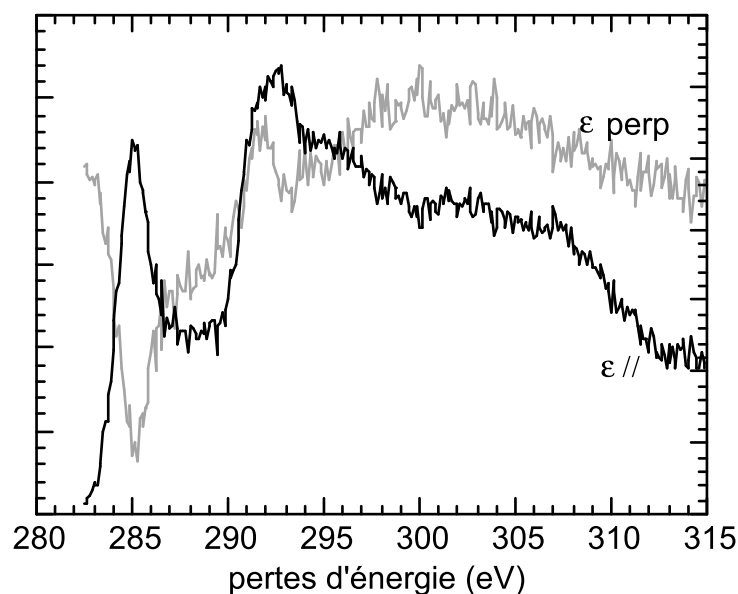


Figure 113 : contribution des composantes ε_2^\perp et ε_2^\parallel dans les différents pics π^* et σ^* du spectre C-K de la fibre ex-brai K-1100

La composante ε_2^\parallel a une contribution importante au niveau du pic π^* et au seuil de la bande σ^* alors que la contribution de ε_2^\perp reste constante sur la gamme d'énergie 293-310 eV. Ceci permet de vérifier que la réponse diélectrique pour la fibre ex-brai K-1100 est presque équivalente à celle du graphite.

Ces différents résultats montrent l'influence de l'anisotropie, traduit par β , sur les spectres ELNES. Pour s'affranchir des effets d'orientation, il est nécessaire que les composantes q_\parallel et q_\perp aient le même poids lors de l'acquisition des spectres EELS. C'est ce que nous allons expliciter dans le paragraphe suivant.

Angle magique

Dans les expériences EELS, le demi-angle de collection β gouverne la proportion relative des composantes q_\parallel et q_\perp du moment transféré qui contribue aux spectres ELNES (Cf. Figure 81-Chapitre V). A l'angle β magique, la contribution des composantes en intensité pour q_\parallel et q_\perp , sont égales et le spectre ELNES est indépendant de l'orientation de l'échantillon ou de celle des USBs par rapport au faisceau

d'électrons. Cet angle magique est important pour les mesures EELS et dans le cas de matériaux anisotropes.

Comme démontrée dans cette annexe (paragraphe précédent), l'intensité totale diffusée dans un matériau anisotrope est égale :

$$I(\Delta E, \beta) \propto \pi \left[\ln(1 + m^2) - \frac{m^2}{m^2 + 1} \right] \epsilon_{\Delta E}^{\perp} + \pi \left[\frac{m^2}{m^2 + 1} \right] \epsilon_{\Delta E}^{\parallel} \text{ avec } m = \frac{\beta}{\theta_{\Delta E}}$$

La contribution des composantes en intensité pour q_{\parallel} et q_{\perp} , sont égales si et seulement si $\ln(1 + m^2) - \frac{m^2}{m^2 + 1} = \frac{m^2}{m^2 + 1}$. L'angle magique est obtenu pour $\beta_{\text{magic}} = 1,98\theta_E$.

Pour le spectre C-K du graphite, nous avons vérifié expérimentalement la valeur de l'angle β magic. Pour cela, le rapport des intensités $\pi^*/\pi^* + \sigma^*$ des composantes perpendiculaire et parallèle à l'axe c est donné en fonction de l'angle d'acceptance β (Figure 114). Les expériences sont conduites à 100 kV et l'angle θ_E vaut 1,42 mrd. Dans ce cas, l'angle β magic déterminé expérimentalement est égal à $2\theta_E$ (Figure 114), cette valeur est très proche de l'angle magique β obtenue par la théorie.

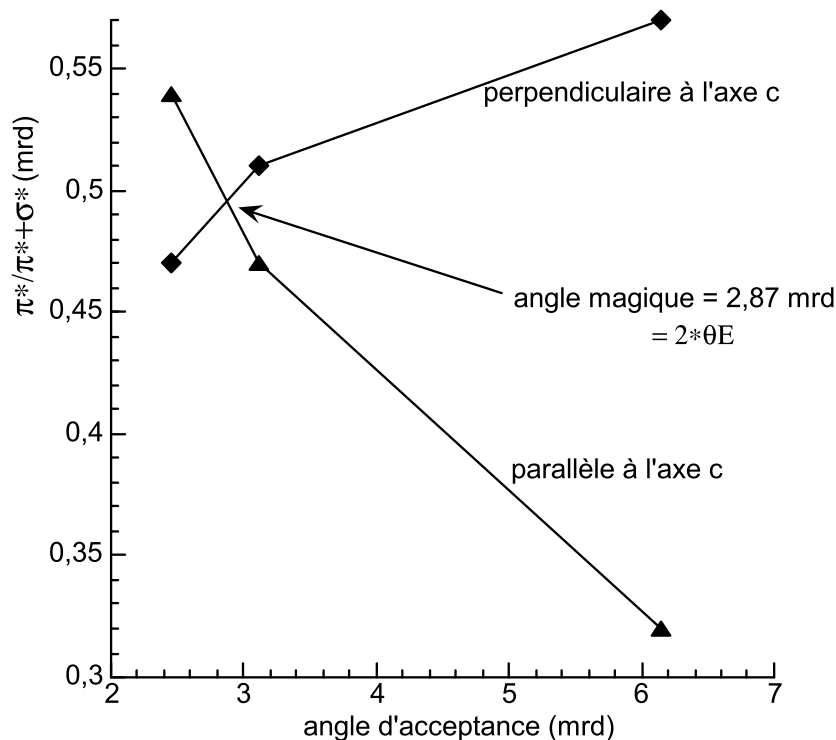


Figure 114 : variation du rapport $\pi^*/\pi^* + \sigma^*$ en fonction de l'angle d'acceptance pour le graphite

De plus, l'angle de convergence α joue un rôle lors de l'acquisition des spectres ELNES. Le seuil K du carbone dans les spectres ELNES du graphite est obtenu pour deux valeurs différentes d'angle de convergence : $\alpha = 5$ mrd - Figure 115 et $\alpha = 2,7$ mrd - et pour des valeurs de β égale à $3\theta_E$, $2,2\theta_E$ et $1,7\theta_E$ - Figure 115a et b.

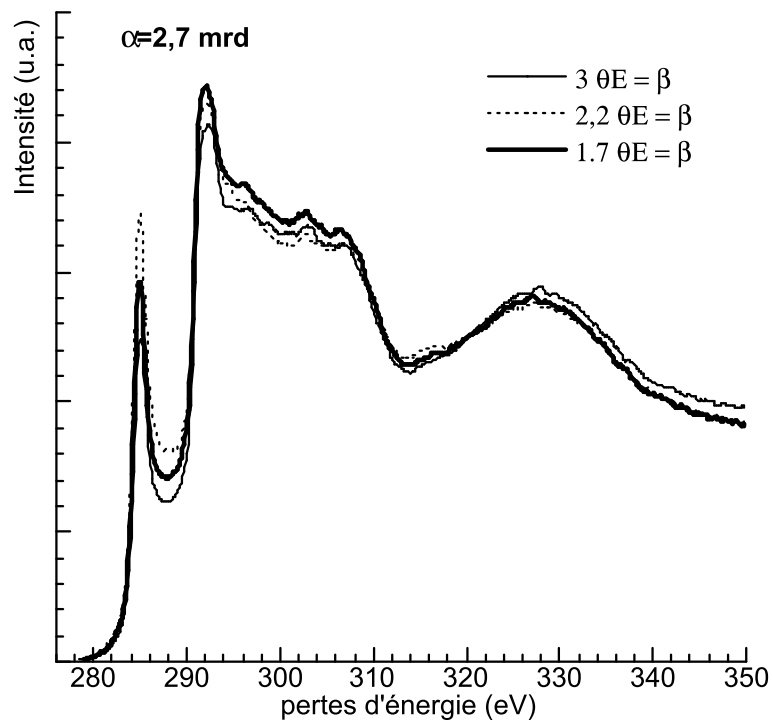
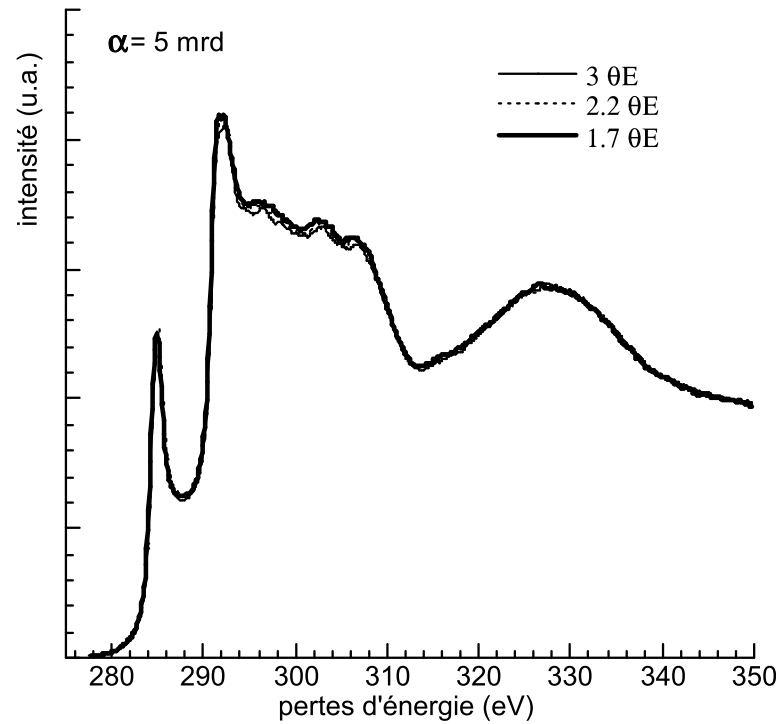


Figure 115 a) et b) : spectres EELS du graphite pour des valeurs différentes de β avec un angle de convergence respectivement égal à 5 mrd et 2,7 mrd

Pour un angle de convergence (α) égal à 5 mrd ($\alpha \gg \beta$), quel que soit l'angle β , les spectres C-K obtenus pour le graphite sont équivalents (c'est dans ces conditions que nous nous sommes placés dans le chapitre III). En revanche, pour un angle de convergence ($\alpha \sim \beta$ et $\alpha \ll \beta$), les spectres C-K sont différents par l'intensité relative du pic π^* et de la bande σ^* . Afin de s'affranchir des effets d'orientation, il est

nécessaire de se placer dans des conditions expérimentales proches de l'angle magique c'est-à-dire à $\beta_{\text{magic}}=1,7\theta_E$.

Bibliographie

- [ALL00] Allouche H et al. Eurocarbon 2000, Berlin (Germany), Extend. Abstr. 1, 1053 (2000)
- [AXE96] Axen N, Botton GA et al. Surf. Coat. Techn. 81, 262 (1996)
- [BAC69] Bacon R, Schalamon WA. J. Appl. Polym. Sci. 9, 285 (1969)
- [BAC73] Bacon R. Chemistry and Physics of Carbon (Ed PL Walker, Jr and P A Thrower), Marcel Dekker, New York, 2, (1973)
- [BAH98] Bahl OP, Shen Z, Lavin JG, Ross RA. Carbon fibers (Ed JP Donnet, TK Wang, S Rebouillat, CM Peng), Marcel Dekker, New York, 1 (1998)
- [BAN99] Banhart F, Reports on progress in Physics 62, 1181 (1999)
- [BET93] Bethune DS et al. Nature 363, 605 (1993)
- [BIA97] Bianchi V, Goursat P, Winkler W, Monthieux M, Ménessier EJ. Eur. Ceram. Soc. 17, 1485 (1997)
- [BOE54] Boersch H. Z. Phys 139, 115 (1954)
- [BOE55] Boehm HP, Hoeffmann U. Anorg. Allg. Chem. 278, 58 (1955)
- [BON99] Bonnamy S. Carbon 37, 1707 (1999)
- [BON99a] Bonnet N, Brun N, Colliex C. Ultramicroscopy 77, 97 (1999)
- [BOU65] Bourraoui A. Bull. Soc. Fr. Miner. Crist. 88, 633 (1965)
- [BOU82] Bourrat X. Thèse de spécialité, Université d'Orléans (1982)

- [BOU87] Bourrat X. Thèse d'état, Université de Pau (1987)
- [BOU92] Bourgerette C, Oberlin A and Inagaki M. *J. Mater. Res.* 7, 1158 (1992)
- [BOW56] Bowman JC. Proc. 1st and 2nd conf. on carbon, Buffalo University, New York, 59 (1956)
- [BRO68] Brooks JD, Taylor GH. *Chemistry and Physics of Carbon* (Ed PL Walker) Marcel Dekker, New York, Vol 4, 243 (1968)
- [BRO81] Brocklehurst JE. *Chemistry and physics of carbon* (Ed PL Walker, PA Thrower), Marcel Dekker, New York, Vol 13, 145 (1981)
- [BRO91] Browning ND, Yuang J, Brown LM. *Ultramicroscopy* 38, 291 (1991)
- [BRY92] Brydson R, Sauer H, Engel W. *Transmission electron energy loss spectrometry in materials science* (Ed MM Disko, CC Ahn, B Fultz), vol 19, 131 (1992)
- [BUC77] Büchner U. *Phys. Stat. Sol. B* 81, 227 (1977)
- [BUN67] Bundy FP, Kasper JS. *J. Chem. Phys.*, 46, 3437 (1967)
- [CAR88] Carmona F. *Ann. Chim. Fr* 13, 395 (1988)
- [COL91] Colliex C. Cours DEA de physique des solides, Nov 1991-Jan 1992
- [COL94] Colliex C, Tencé M, Lefèvre E et al. *Mikrochim. Acta.* 71, 114 (1994)
- [DEL85] Delhaès P. *Introduction aux matériaux composites* (Ed R Naslain) Editions du CNRS, tome 2, 385 (1985)
- [DEL97a] Delhaès P. Euro CVD Xith, *Electrochemical Society Proceedings*, Vol 97-25, 487 (1997)
- [DEL97b] Delhaès P. *Le carbone dans tous ses états* (Ed P Bernier et S Lefrant) Gordon et Breach, New York, 41-82 (1997)
- [DES96] Desprès JF, Oberlin A. *Tanso* 171, 2 (1996)
- [DEU89] Deurbergue A. Thèse de Doctorat, Université de Pau (1989)
- [DEU91] Deurbergue A, Oberlin A. *Carbon* 29, 621 (1991)
- [DON64] Donnet JB, Bouland JC. *Rev. Gen. du caoutchouc* 41, 407 (1964)
- [DON65] Donnet JB. *Les carbones* (Ed A Pacault), GFEC II, Masson, Paris, 690 (1965)
- [DON68] Donnet JB, Shultz J, Eckhardt A. *Carbon* 6, 781 (1968)
- [DON87] Donnet JB, Bahl OP. *Encyclopedia of physical science and technology*, Academic press, London, Vol 2, 515 (1987)
- [DRE88] Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Sugihara K, Spain IL, Goldberg MA. *Graphite fibers and filaments* (Ed Springer-Verlag), Springer series in matériel science, New York, vol 5, 1 (1998)
- [EBB92] Ebbesen TW, Ajayan PM. *Nature* 358, 220 (1992)
- [EBB93] Ebbesen TW, Hiura H, Fujita J, Ochiai Y, Matsui S, Tanigaki K. *Chem. Phys. Lett.*, 209, 83 (1993)
- [EBE89] Eberhardt J.P. *Analyse structurale et chimique des matériaux* (Ed Dunod) Paris, 443 (1989)

- [EDI94] Edie DD, Robinson KE, Fleurot O, Jones SP, Fain CC. Carbon 32, 1045, 1994
- [EGE79] Egerton RF. Ultramicroscopy 4, 169 (1979)
- [EGE96] Egerton RF. Electron Energy-Loss Spectroscopy in The Electron Microscope (Ed Plenum Press) New York (1996)
- [EZE70] Ezekiel JM.J. Appl. Phys, 5351 (1970)
- [FAL95] Falke U, Weber AK, Ullmann J. Microsc. Microanal. Microstruct. 6, 113 (1995)
- [FER00] Fernandez-Ramos C, Sayagues MJ, Rojas TC, Alcala MD, Real C, Fernandez A. Diam. Rel. Mat. 9, 212 (2000)
- [FIS71] Fischbach DB. Chemistry and physics of carbon (Ed PL Walker) Marcel Dekker, New York, Vol 7, 1 (1971)
- [FIT83] Fitzer E et al. Proceed. 16th Biennal. Conf. on carbon, San Diego, 501 (1983)
- [FIT86] Fitzer E, Heine M, Metzler W. Proceed. International Carbon Conf. (Carbon 86), Baden-Baden 853 (1986)
- [FIT88] Fitzer E, Heine M. Fibre reinforcements for composite matériels (Ed AR Bunsell), Elsevier, Amsterdam, vol 2, 73 (1988)
- [FLA97] Flandois S. Dans le carbone dans tous ses états (Ed P Bernier, S Lefrant), Gordon and Breach, Pays-Bas, 517 (1997)
- [FRA51] Franklin RE. Acta Cryst. 4, 253 (1951)
- [GLO00] Gloter A. Thèse de Doctorat, Université Paris XI Orsay (2000)
- [GOM83] Goma J. Thèse d'état, Université d'Orléans (1983)
- [GOM85] Goma J, Oberlin A. Carbon 24, 135 (1985)
- [GRA70] Grassie N, McGuchan R. Eur. Polymer. J. 6, 1277-91 (1970)
- [GRA71] Grassie N, McGuchan R. Eur. Polymer. J. 7, 1091-1104 (1971)
- [GRI53] Grisdale RO. J. Appl. Phys 34, 1082 (1953)
- [GRI97] Grigis C. Thèse d'état, Université Paul Sabatier (1997)
- [GRI01] Grillo S et al. Eur. Phys. JAP 13, 97 (2001)
- [GUA92] Guay D, Tourillon G, Viel P, Lecayon G. J. Phys. Chem. 97, 4777 (1993)
- [GUI84] Guigon M., Oberlin A., Desarmot G. Fibre Science and Technology 20, 177 (1984)
- [GUI85] Guigon M. Thèse d'état, Université de Compiègne (1985)
- [GUI86] Guigon M, Oberlin A. Composites Sciences and Technology 27, 1 (1986)
- [HEL99] Hellgren N. Thèse de Doctorat, Université de Linköping, Suède (1999)
- [HEL01] Hellgren N et al. J. Mater. Res. 10, 3188 (2001)
- [HEI68] Heidenreich et Coll. J. Appl. Cryst 1, 1 (1968)
- [HER85] Heremans J, Rahim I, Dresselhaus MS. Phys. Rev. B, 32, 6742 (1985)
- [HER96] Herpin A. Les carbones (Ed A Marchand, P Delhaes), Masson, Paris, 374 (1996)
- [HIS91] Hishiyama Y, Kaburagi Y, Inagaki M. Chemistry and physics of carbon (Ed PA

- Thrower), Marcel Dekker, New York, vol 23, 1 (1991)
- [HOU54] Houska CR, Warren BE. *J. Appl. Phys.* 25, 1503 (1954)
- [HUG92] Huger M. Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Limoge (1992)
- [IJJ91] Iijima S. *Nature* 354, 56 (1991)
- [IJJ93] Iijima S, Ichihashi T. *Nature* 363, 605 (1993)
- [ISS96] Issi J.P. *Carbon and Carbeneous Materials* (Ed KR Palmer, DT Moro, MA Wright) World Scientific, Singapore, 51 (1996)
- [IWA93] Iwashita N, Inagaki M. *Carbon* 31, 1107 (1993)
- [JAO95] Jaouen M, Hug G, Gonnet V, Demazeau G, Tourillon G. *Microsc. Microanal. Microstruct.* 6, 127 (1995)
- [KAK60] Kakinoki J, Katada K, Hanawa T and Ino T. *Acta. Crysta*, 13, 171 (1960)
- [KHO65] Khon W, Sham LJ. *Phys. Rev.* 140, 1133A (1965)
- [KRI87] Krivanek et Al. *Ultramicroscopy* 22, 103 (1987)
- [LAF92] Lafdi K, Bonnamy S, Oberlin A. *Carbon* 22, 533 (1992)
- [LAM91] Lamidieu P, Monthieux M, Oberlin A. *Carbon* 29, 239 (1991)
- [LAV93] Lavin JG, Boyington DR, Lahijani J, Nysten B, Issi JP. *Carbon* 31, 1001 (1993)
- [LEA83] Leapman RD, Fejes PL, Silcox J. *Phys. Rev. B* 28, 2361 (1983)
- [LEC93] Lecayon G, Didier I, Viel P, Defranceschi M, Tourillon G, Delhalle G. *J. Phys. Chem.* 97, 4777 (1993)
- [LER85] Leroy S, Boiziau G, Lecayon C, Le Cressus C, Vigouroux JP. *J. P. Mater. Lett.* 3, 239 (1985)
- [LIN97] Lin MF, Huang CS, Chuu DS. *Phys. Rev. B* 55, 13961 (1997)
- [LOP97] Lopez S, Dunlop HM, Benmalek M, Tourillon G, Wong MS, Sproul WD. *Surface and Interface Analysis* 25, 827 (1997)
- [LUZ00] Luzzi DE, Smith BW. *Advances in materials problem solving with the electron microscope* (Ed C Allen, J Bentley, U Daamen, I Petrov), Warrendale, PA, MRS (2000)
- [MAD80] Maddams WF. *Appl. Spect.* 34, 245 (1980)
- [MAI70] Maire J, Méring J. *Chemistry and Physics of Carbon* (Ed PL Walker) Marcel Dekker, New York, Vol 6, 125 (1970)
- [MAR96] Marchand A, Delhaes P, Pacault A, Zanchetta J. *Les carbones* (Ed A Marchand, P. Delhaes), Masson, Paris, 405 (1996)
- [MAT94] Mathur RB, Mittal J, Bahl OP, Sandle NK. *Carbon* 32, 71 (1994)
- [MER54] Meringand J, Longuet-Escard J. *J.Chem.Phys.Fr.* 51, 416 (1954)
- [MER65a] Méring J, Maire J. *Les carbones* (Ed A Pacault) Masson, Paris, vol 1, 129 (1965)
- [MER65b] Méring J, Maire J. *Les carbones* (Ed A Pacault) Masson, Paris, vol 1, 151 appendice III (1965)

- [MER98] Merchant AR, McCulloch DG, Brydson R. *Diamond and Related Materials* 7, 1303 (1998)
- [MIL65] Millet M. *Les carbones* (Ed A Pacault), GFEC I, Masson, Paris (1965)
- [MON80] Monthieux M. Thèse de spécialité, Université d'Orléans (1980)
- [MON82] Monthieux M, Oberlin M, Oberlin A and Bourrat X. *Carbon* 20, 167 (1982)
- [MON97a] Monthieux M, Soutric F, Serin V, Fourmeaux R. *Carbon* 35, 1660 (1997)
- [MON97b] Monthieux M. *Dans le carbone dans tous ses états* (Ed P Bernier, S Lefrant), Gordon and Breach, Pays-Bas, 127 (1997)
- [MOR86] Morita K, Murata Y, Ishitani K, Murayama K, Ono T, Yakajima A. *Pur. Appl. Chem.* 58, 455 (1986)
- [NAT83] Natoli CR. *Exalfts and near edge structure* (Ed A Bianconi, L Incoccia, S Stipcich) Springer Verlag, New York (1983)
- [NUN94] Nunes RW, Vanderbilt D. *Phys.Rev.B*, 50, 12025 (1994)
- [NYS91] Nysten B. *Microstructure et propriétés de transport : les fibres de carbone*. Thèse ; Université Catholique de Louvain (1997)
- [OBE73a] Oberlin A, Terrière G. *J. Microsc.*, 18, 247 (1973)
- [OBE73b] Oberlin A, Boulmier JL, Durand B. *Advances in Organic Geochemistry*, Technip, Paris, 15 (1973)
- [OBE80] Oberlin A, Boulmier JL, Villey M. *In kerogen* (Ed Durand, Technip-Paris, 191 (1980)
- [OBE83] Oberlin A, Oberlin M. *J. Microsc.* 132, 353 (1983)
- [OBE84] Oberlin A. *Carbon* 22, 521 (1984)
- [OBE86] Oberlin A, Bonnamy S, Bourrat X, Monthieux M, Rouzaud JN. *American chemical society symposium series* 303, 85 (1986)
- [OBE88] Oberlin A, Guigon M. *Fibre reinforcements for composites materials* (Ed AR Runsell) Elsevier, Amsterdam, chap4, 150 (1988)
- [OBE89] Oberlin A. *Chemistry and physics of carbon* (Ed PA Thrower) Marcel Dekker, new York, Vol 22, 1 (1989)
- [OBE98] Oberlin A, Bonnamy S, Hadfi K. *Carbon fibers* (Ed JP Donnet, TK Wang, S Rebouillat, CMJ Peng), Marcel Dekker, New York, 85
- [PAR49] Partington JR. *General and Inorganic Chemistry* (Ed Mac Millan), Londres, 457 (1949)
- [PAY92] Payne MC, Teter MP, Allan DC, Arias TA, Joannopoulos JD. *Rev. Modern Phys.* 64, 1045 (1992)
- [PEL95] Pels JR, Kaptteijn F, Moulin JA, Zhu Q, Thomas KM. *Carbon* 33, 1641 (1995)
- [PIR84] Piraux L, Issi JP, Haquenne A, Dresselhaus, Endo M. *Solid State Commun* 50, 697 (1984)
- [PLA96] Planes DJ, Garcia-Molina R, Abril I, Arista NR. *J. Elec. Spect. Rel. Phen.* 82, 23 (1996)

- [PLA01] Plashkevych O, Snis A, Yang L, Agren H, Matar SF. Phys. Scripta, 63, 70-86 (2001)
- [POL71] Polk DE. J Non crystalline solide, 5, 365 (1971)
- [RAN94] Rannou I, Bayot V, Lelaurain M. Carbon 32, 5, 833 (1994)
- [REI89] Reimer L. Transmission electron microscopy (Ed P. Hawkes). 2nd edition, Springer-verlag, New York, vol 36, p89 (1989)
- [REI93] Reimer L. Transmission electron microscopy (Ed P. Hawkes). 3rd edition, Springer-verlag, New York, vol 36, p89 (1993)
- [REI95] Reis MJ, Bothelo Da Rego AM, Lopez Da Silva JD, Saares MN. J. Mater. Sc. 30, 118 (1995)
- [RIT57] Ritchie RH. Phys. Rev. 106, 874 (1957)
- [RON98] Ronning C, Felderman H, Merk R, Holsäss H. Phys. Rev B 28, 2207 (1998)
- [ROS85] Rosenberg RA, Love PJ, Rehr J. Phys. Rev B 33, 4034 (1985)
- [ROU77] Rousseaux F, Tchoubar D. Carbon 15, 63 (1977)
- [ROU89] Rouzaud JN, Oberlin A. Carbon 27, 517 (1989)
- [SAN00] Sandré E, Pickard C, Colliex C. Chem. Phys. Lett. 325, 53 (2000)
- [SAV64] Savitsky A, Golay MJE. Anal. Chem. 36, 1627 (1964)
- [SCH93] Schnattschneider P., Jonas P. Ultramicroscopy 49, 179 (1993)
- [SCO76] Scofield JH. J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. 8, 129 (1976)
- [SER92] Serin V, Zanchi G, Sevely J. Microsc. Microanal. Microstruct., 3, 201 (1992)
- [SER97] Serin V, Beche E, Berjoan R, Abidate O, Dorignac D, Rats D, Fontaine J, Vanderbulcke L, Germain C et Catherinot A. J. Elect. Soc., D.L.C-Paris, (1997)
- [SHI72] Shirley DA. Phys. Rev. B 5, 4709 (1972)
- [SHU85] Shuman H., Kruit P. Rev. Sci. Instrum. 56, 231 (1985)
- [SNI99] Snis A, Matar SF. Phys. Rev. B 60, 10855 (1999)
- [SOU98a] Soutric F. Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier (1998)
- [SOU98b] Soutric F, Monthieux M, Serin V, Soutric F. Extended Abst., Eurocarbon 2000, 1, 211 (2000)
- [STE96] Stephan O, Ajayan PM, Colliex C, Cyrot-Lackmann F, Sandre E. Phys. Rev. B 53-2, 13824 (1996)
- [SUE01a] Suenaga K, Sandre E, Colliex C, Pickard CJ, Hataura H, Iijima S. Phys. Rev. B 63, 1654 (2001)
- [SUE01b] Suenaga K, Colliex C, Iijima S. Appl. Phys. Lett. 78, 70 (2001)
- [SPE89] Spear KE. J. Am. Soc. 72, 171 (1989)
- [TEO82] Teoh H, Metz PD, Wilhelm WG. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 83, 297 (1982)
- [TOU87] Tougaard S, Jorgensen B. Surf. Sci. 182, 253 (1987)

- [TRE90] Trebbia P, Bonnet N. Ultramicroscopy 34, 165 (1990)
- [TUR97] Turner JA, Thomas KM, Russel AE. Carbon 35, 983 (1997)
- [TUR99] Turner JA, Thomas KM. Langmuir 13, 2149 (1999)
- [VAR97] Varlot K, Martin JM, Quet C, Yihn Y. Ultramicroscopy 68, 123 (1997)
- [VIL79] Villey M. Thèse d'état, Université d'Orléans (1979)
- [WAN94] Wang T, Sherwood PMA. Chem. Nat. 6, 788 (1994)
- [WAN96] Wan L, Egerton RF. Thin. Sol. Film 279, 34 (1996)
- [WAR41] Warren BE. Phys. Rev. 59, 693 (1941)
- [WAR66] Warren BE, Bodenstein P. Acta. Crysta. 20, 602 (1966)
- [WAT72a] Watt W. Carbon 10, 121 (1972)
- [WAT72b] Watt W. Nature 10, 236 (1972)
- [ZHU97] Zhu Q, Money SL, Russel AE, Thomas KM. Langmuir 13, 2149 (1997)