

# Caractérisation des matériaux carbonés au moyen de phonons et d'électrons

Jean-Paul Issi

**Résumé** Cet article montre comment des mesures de variation thermique des conductivités thermique et électrique ont été utilisées avec succès comme outils globaux de caractérisation sur des matériaux carbonés. La variation en température de la conductivité thermique de réseau permet de calculer directement la longueur de cohérence dans le plan, ainsi que la densité de défauts ponctuels et le module de cisaillement. La résistivité électrique à champ nul, fort sensible à la présence de défauts à basse température, permet de comparer la perfection cristalline d'échantillons différents.

**Mots-clés** **Caractérisation, carbonés, conductivité électrique, conductivité thermique, défauts.**

**Abstract** **Characterization of carbon materials by means of phonons and electrons**

This paper shows in how the measurement of the temperature variation of the thermal and electrical conductivities was successfully used as global tools to characterize carbonaceous materials. The temperature variation of the lattice thermal conductivity allows to compute directly the in-plane coherence length as well as the density of point defects and the shear modulus. The zero-field resistivity, which is very sensitive to the presence of lattice defects at low temperature, allows to compare samples of different structural perfections.

**Keywords** **Characterization, carbons, electrical conductivity, thermal conductivity, defects.**

Associées à l'évolution de la connaissance fondamentale de la matière, la finesse et la puissance d'outils développés ces dernières décennies ont bouleversé la notion de caractérisation en science des matériaux. Il subsiste néanmoins une place non négligeable réservée aux méthodes moins sophistiquées, souvent utilisées conjointement.

L'étude des propriétés de transport, telles les conductivités électrique et thermique, permet d'accéder à une meilleure connaissance physique des solides [1-4], y compris les matériaux carbonés [5-9]. De même, bien qu'elles ne soient pas généralement considérées comme des méthodes de caractérisation au sens strict du terme, ces propriétés peuvent aussi servir à cette fin. On dispose en fait de sondes internes,

les électrons et les phonons\*, que l'on peut perturber au moyen de champs externes (électriques, thermiques, magnétiques...), puis observer la réponse à la perturbation. Ceci suppose que l'on dispose d'un modèle pour la structure électronique du matériau : la structure des bandes et la distribution des électrons et des trous. Il en est de même pour les phonons, dont on doit au moins connaître la température de Debye, si ce n'est le spectre détaillé [3]. Il se trouve donc dans le matériau des quasi-particules dont on connaît les distributions en énergie et en quantité de mouvement à toute température. Avec des champs externes, il est possible de « percuter » au moyen de ces quasi-particules les défauts cristallins pour en révéler l'origine et la concentration et ainsi contribuer à la caractérisation du solide. C'est le cas pour les matériaux carbonés [10-13].

Du fait qu'elles s'étendent à l'ensemble d'un échantillon macroscopique, les méthodes électriques et thermiques complètent avantageusement les techniques microscopiques, qui sont de par leur nature fort localisées et sondent une région très peu étendue. Nous allons montrer que c'est le cas pour les matériaux carbonés.

## La conductivité thermique

Dans les HOPG (« highly oriented pyrolytic graphite ») vierges, la conductivité thermique élevée dans le plan est uniquement assurée par les vibrations thermiques du réseau, les phonons, pour des températures supérieures à 10 K [4-5]. Dans la direction perpendiculaire aux plans de graphite, l'intensité des forces interatomiques est de deux ordres de grandeur inférieure à celle dans le plan, et l'on observe à

### Glossaire

Les mots suivis d'un astérisque\* sont définis ci-dessous.

**Effet Hall** : apparition d'un champ électrique transverse qui est due à l'application d'un champ magnétique perpendiculaire à un conducteur parcouru par un courant électrique longitudinal.

**Localisation faible** : phénomène qui se manifeste à basse température sous la forme d'interférences quantiques dans le système électronique, donnant lieu à une modification de la résistivité électrique.

**Magnétorésistance** : augmentation de la résistance électrique due à l'application d'un champ magnétique à un conducteur parcouru par un courant.

**Phonons** : particules associées aux vibrations quantifiées du réseau cristallin.

**Résistivité résiduelle** : composante de la résistivité électrique, indépendante de la température, qui domine à basse température et qui est due aux imperfections cristallines.

température ambiante une conductivité thermique de deux ordres de grandeur inférieure suivant l'axe c.

Sur la *figure 1* est représentée schématiquement la variation de la conductivité thermique du graphite dans le plan des feuillets. Au-dessus de la température de l'hélium liquide, on observe un comportement typique de conductivité par phonons. A haute température, au-delà du maximum (zone a), la conductivité thermique est limitée essentiellement par les interactions phonon-phonon de type « umklapp » [4-5]. Ce processus étant intrinsèque au matériau, tous les carbones et graphites devraient en principe tendre, à très haute température, vers les mêmes valeurs de conductivité thermique. Cette région de température, qui est importante pour les applications, ne nous intéressera donc pas aux fins de caractérisation.

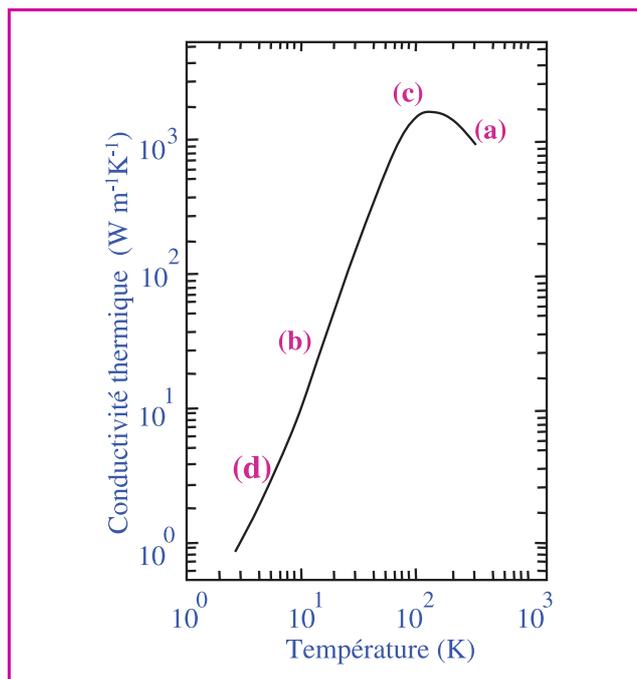


Figure 1 - Représentation, en coordonnées logarithmiques, de la conductivité thermique d'un graphite dans le plan des feuillets montrant les mécanismes dominants de diffusion des phonons dans différentes régions de température.

A plus basse température, la conductivité thermique est limitée par les imperfections cristallines. D'abord, en deçà du maximum, les phonons sont essentiellement diffusés par les joints de grains (zone b). A plus haute température, au voisinage du maximum (zone c), les défauts cristallins de plus petites dimensions (défauts ponctuels, dislocations...) limitent principalement la conduction de la chaleur. Le changement de pente dans l'allure de la courbe apparaissant au-dessous de 10 K (zone d) est dû à une contribution de la composante électronique qui varie linéairement avec la température dans ce domaine.

Dans la zone b, on peut exprimer la variation en température,  $T$ , de conductivité de réseau des graphites bien orientés sous la forme [5] :

$$\kappa_g = \alpha l_B T^{2.3} \quad (1)$$

où  $\alpha$  est une constante qui prend approximativement la même valeur pour tous les échantillons étudiés, et  $l_B$  est le libre parcours moyen des phonons pour la diffusion aux joints de grains.

Kelly [5] a développé une théorie permettant d'estimer  $l_B$ , la densité de défauts ponctuels, et le module de cisaillement entre plans,  $C_{44}$ , dans les graphites. En utilisant cette théorie, ces paramètres ont pu être déterminés expérimentalement [11] et les libres parcours moyens,  $l_B$ , ont été comparés aux valeurs obtenues par diffraction de rayons X sur les mêmes échantillons (*figure 2*).

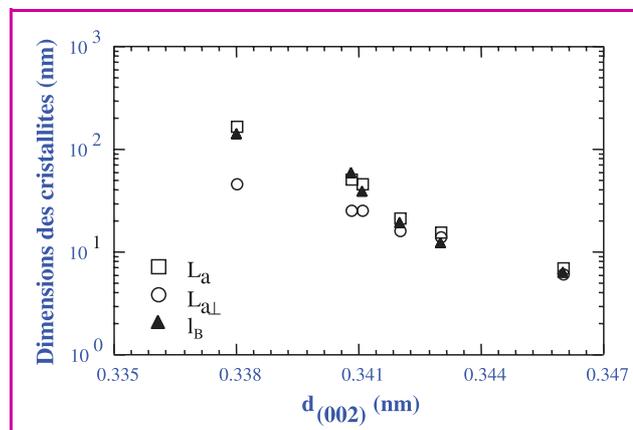


Figure 2 - Représentation, en coordonnées semi-logarithmiques, des dimensions des cristallites en fonction de  $d_{002}$ , la distance interplanaire [11].

Ces dimensions correspondent aux libres parcours moyens des phonons,  $l_B$ , obtenus à partir de la conductivité thermique, qui sont comparés aux valeurs des longueurs de cohérence dans le plan,  $L_a$ , et suivant l'axe c,  $L_{a\perp}$ , obtenues par diffraction de rayons X sur les mêmes échantillons.

Sur la *figure 2*, nous avons représenté les tailles de cristallites dans le plan pour une série de fibres de carbone [11], déterminées par diffraction de rayons X et par la mesure de la conductivité thermique, en fonction de  $d_{002}$ , la distance interplanaire. On voit que la taille des cristallites augmente lorsque la distance interplanaire moyenne diminue, c'est-à-dire lorsque le taux de graphitisation augmente.

On observe aussi que le libre parcours moyen des phonons dans le plan pour la diffusion aux joints de grains,  $l_B$ , est pratiquement égal à la longueur de cohérence dans le plan,  $L_a$ , déterminée par l'analyse de la largeur des pics de diffraction des rayons X. La mesure de la conductivité thermique permet donc de déterminer exactement la taille des cristallites. De plus, alors que la détermination de  $L_a$  par rayons X est limitée aux faibles valeurs ( $< 100$  nm), les mesures de conductivité thermique n'ont pas de limite de résolution.

Nous disposons donc d'un outil pour caractériser le matériau en sondant au moyen des phonons sa structure microscopique. La conductivité thermique du graphite et des carbones à basse température étant liée à leur perfection cristalline, cette méthode a été utilisée avec succès pour caractériser des fibres de carbone d'origines différentes et ayant subi des traitements divers [8-11]. Elle a aussi permis d'étudier l'effet de l'insertion sur la conductivité thermique du graphite [12] (*figure 3*). La *figure 3* montre que les défauts cristallins introduits par l'insertion réduisent la conductivité thermique de réseau,  $\kappa_g$ . Toutefois, le transfert de charge important résultant de l'insertion prenant le pas sur la réduction de mobilité électronique due aux défauts cristallins, on observe une augmentation de la conductivité thermique électronique,  $\kappa_E$ . Le résultat global est une augmentation de la conductivité thermique totale à basse température et une diminution à haute température.

Alors que la détermination de la taille exacte des cristallites nécessite en principe l'analyse de la courbe de

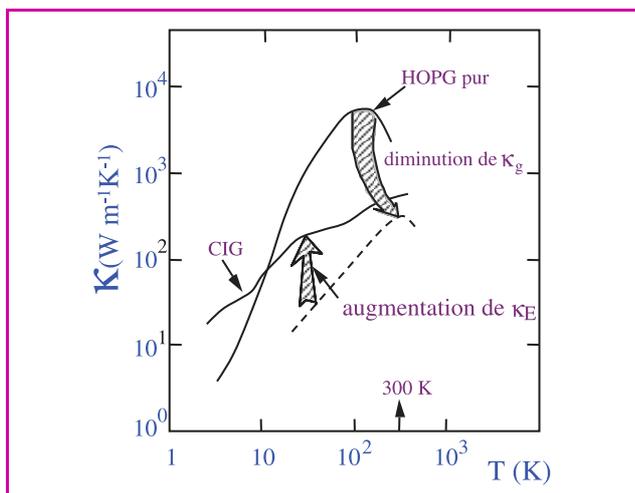


Figure 3 - Représentation schématique, en coordonnées logarithmiques, de l'effet de l'insertion sur la conductivité thermique d'un graphite.

conductivité thermique en fonction de la température jusqu'à la température de l'hélium liquide, une bonne estimation de  $L_a$  peut cependant être obtenue à partir d'une mesure à la seule température de l'azote liquide.

Le paramètre important qui détermine la conductivité thermique, même à température ambiante, est bien le degré de cristallinité. La conductivité augmentant avec celui-ci, c'est donc ce paramètre qu'il faut avant tout chercher à améliorer lorsque l'on désire obtenir de bons conducteurs de chaleur. Notons qu'actuellement des fibres de carbone sont utilisées afin de réaliser des matériaux composites à haute conductivité thermique [8].

Ajoutons que, grâce au modèle de Kelly, on a pu confirmer que pour un même précurseur, la concentration en

défauts ponctuels diminue lorsque le taux de graphitisation augmente [8-11].

## La résistivité électrique

La résistivité électrique des matériaux carbonés dépend de la nature du précurseur et de la température de traitement thermique (HTT) (figure 4). La résistivité résiduelle\*, qui domine à basse température et ne varie pas avec celle-ci, est déterminée par les défauts statiques du réseau qui diffusent les électrons, lorsque l'agitation thermique est réduite.

La mesure de la résistivité à basse température permet donc de se faire une première idée sur la perfection cristalline du matériau. Pour un matériau isotrope contenant un seul type de porteurs, la conductivité électrique s'exprime selon :

$$\sigma = \frac{e^2 N \tau}{m^*} \quad (2)$$

e étant la charge électronique, N sa densité,  $\tau$  le temps de relaxation, qui est inversement proportionnel à la fréquence des collisions, et  $m^*$  la masse effective.

La résistivité électrique des graphites n'est pas aisée à interpréter quantitativement, du fait qu'on a généralement affaire à deux types de porteurs dont la densité est aussi sensible aux défauts cristallins [8]. On doit alors tenir compte, non seulement de l'effet des défauts sur  $\tau$ , mais aussi sur N. Toutefois, la résistivité étant fort sensible aux défauts, elle nous permet de déterminer des différences de perfection cristalline d'un échantillon à l'autre, sans toutefois révéler nécessairement l'origine exacte des défauts présents (figure 5).

Des mesures de résistivité à haute résolution effectuées à basse température permettent d'obtenir une information additionnelle sur les défauts par le biais du phénomène de localisation faible\* [8, 13-14].

En ce qui concerne les composés d'insertion du graphite

de type accepteur, la situation est plus claire. Pour le stade 1, on a affaire à un seul type de porteurs dont la densité est élevée et une analyse relativement simple permet d'accéder aux défauts dominants, les limites des domaines de Daumas-Hérol [8]. Pour les stades 2, l'analyse est un peu plus complexe, mais réalisable [8].

L'application d'un champ externe, le *champ magnétique*, s'ajoutant au champ électrique permet de recueillir des informations complémentaires. Pour un système à un seul type de porteurs, une mesure d'*effet Hall\** et la détermination de son coefficient :

$$R_H = \pm \frac{1}{eN} \quad (3)$$

permettent d'accéder directement à N ainsi qu'au signe des porteurs majoritaires. En combinant les relations (2) et (3), on peut estimer le temps de relaxation.

La *magnétorésistance\** classique résultant de la force de Lorentz, dite « magnétorésistance positive », dépend essentiellement de la mobilité des porteurs, ou de  $\tau$ . De même, la « magnétorésistance négative », qui détruit les interférences provoquant la localisation faible, est aussi fort sensible aux défauts

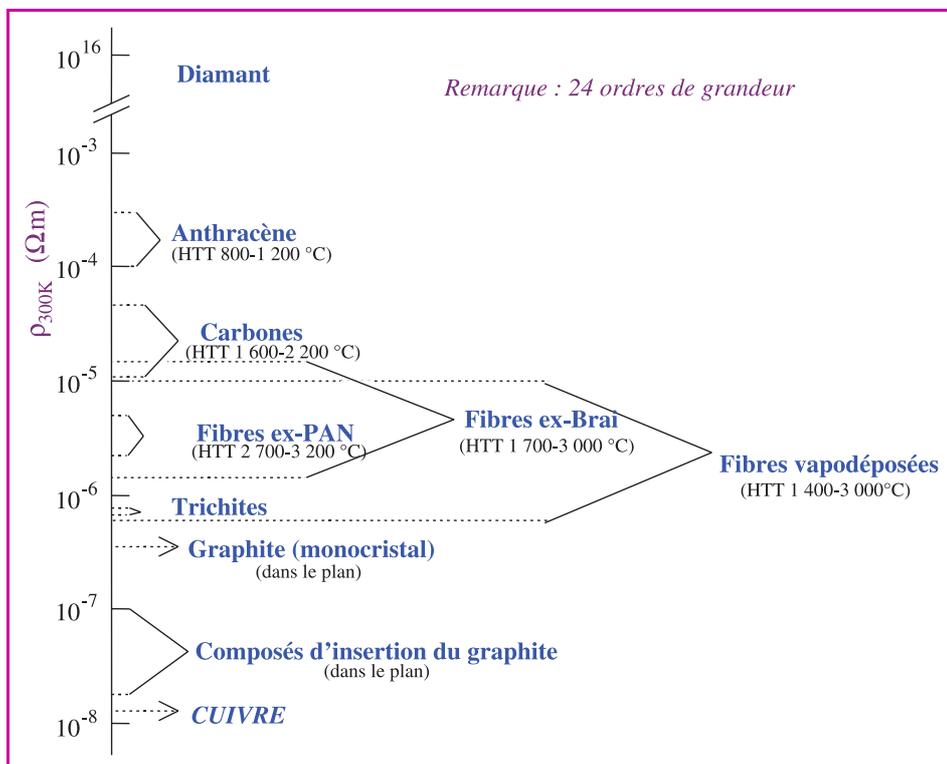


Figure 4 - Ordres de grandeur des résistivités électriques de différentes formes de matériaux carbonés à température ambiante.

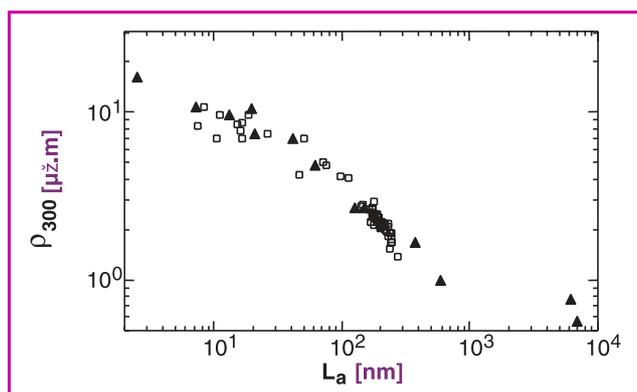


Figure 5 - Résistivité électrique en fonction de la longueur de cohérence dans le plan,  $L_a$ , de diverses fibres de carbone dérivées du brai à température ambiante (en coordonnées logarithmiques). On voit que la résistivité diminue lorsque la longueur de cohérence augmente, comme c'est le cas pour la résistivité thermique (figure 2).

cristallins [8, 13-14]. En effet, ce sont les défauts cristallins qui induisent le désordre responsable de la localisation faible [14]. Le grand avantage de la magnétorésistance est, qu'étant une grandeur relative, elle ne nécessite pas la connaissance des dimensions géométriques de l'échantillon dont la mesure est souvent une source majeure d'erreur.

## Conclusions

La conductivité thermique révèle la microstructure des graphites en accédant directement à la longueur de cohérence  $L_a$  ou la taille des cristallites, ainsi qu'à la densité de défauts ponctuels et au module de cisaillement  $C_{44}$ . La résistivité électrique, qui est fort sensible à la présence de défauts à basse température, permet de comparer la perfection cristalline d'échantillons différents.

## Références

- [1] Ziman J.M., *Electrons and Phonons*, Clarendon Press, Oxford, **1960**.
- [2] Blatt F.J., *Physics of Electronic Conduction in Solids*, McGraw-Hill, New York, **1968**.
- [3] Berman R., *Thermal Conduction in Solids*, Clarendon Press, Oxford, **1976**.
- [4] Gerl M., Issi J.-P., *Physique des Matériaux, Traité des Matériaux VIII*, Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, **1997**.
- [5] Kelly B.T., *Physics of Graphite*, Applied Science Publishers, Londres, **1981**.
- [6] Spain I.L., *Electronic transport properties of graphite, carbons, and related materials, Chemistry and Physics of Carbon*, P.L. Walker Jr., P.A. Thrower (eds), Marcel Dekker, New York, **1981**, 13, p. 119.
- [7] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Sugihara K., Spain I.L., Goldberg H.A., *Graphite fibers and filaments, Springer Series in Materials Science 5*, Springer-Verlag, **1988**.
- [8] Issi J.-P., Nysten B., *Electrical and thermal transport properties in carbon fibers, Carbon Fibers*, J.-B. Donnet, S. Rebouillat, T.K. Wang, J.C.M. Peng (eds), Marcel Dekker, New-York, **1998**.
- [9] Issi J.-P., *Electrical and thermal conduction in carbon fibres, World of Carbon*, P. Delhaes (ed), Gordon and Breach, Royaume-Uni, **2003**.
- [10] Issi J.-P., Nysten B., Piraux L., *Electrons and phonons as tools to characterise carbon fibers, J. of Phys. D: Appl. Phys.*, **1987**, 20, p. 257.
- [11] Nysten B., Issi J.-P., Barton Jr. R., Boyington D.R., Lavin J.G., *Determination of lattice defects in carbon fibers by means of thermal conductivity measurements, Phys. Rev.*, **1991**, B44, p. 2142.
- [12] Issi J.-P., Heremans J., Dresselhaus M.S., *Thermal conductivity: an old method and new tool to investigate intercalation compounds, Physics of Intercalation Compounds*, L. Pietronero, E. Tosatti (eds), Springer-Verlag, Berlin, **1981**, p. 310.
- [13] Nysten B., Issi J.-P., Barton Jr. R., Boyington D.R., Lavin J.G., *Microstructure and negative magnetoresistance in pitch-derived carbon fibers, J. of Phys. D: Appl. Phys.*, **1991**, 24, p. 714.
- [14] Piraux L., *J. Mater. Res.*, **1990**, 5, p. 1285.



**Jean-Paul Issi**

est professeur émérite à l'Unité de physico-chimie et de physique des matériaux de l'Université Catholique de Louvain\*.

\* Unité de physico-chimie et de physique des matériaux, Université Catholique de Louvain,

1 place Croix du Sud, B-1348 Louvain-la-Neuve, Belgique.

Tél. : +32 2 649 28 17.

Courriel : issi@pcpm.ucl.ac.be



## We constantly challenge ourselves.

Serono offers the opportunity to work in the Serono Pharmaceutical Research Institute in Geneva, which is part of the Research organization and home to an integrated multi-national team of 200 scientists. At SPRI, we focus on early steps of drug discovery with the aim to discover new medicines in Neurological and Inflammatory diseases by building on an in-depth understanding of disease mechanisms and using innovative science at the interface of disciplines such as biology, genetics, protein sciences, chemistry, biotechnology, scientific computing and pharmacology.

### Serono is offering 2 Postdoctoral Fellowships in Synthetic Chemistry

Responsibilities include following up on hits from Serono's Tropical Disease screens, using modern technologies of synthetic Medicinal and Combinatorial Chemistry; developing pharmaceutically interesting chemical scaffolds into primary and focused combinatorial libraries; and interfacing with the scientists of medicinal chemistry, analytical chemistry, combinatorial chemistry and of the structure-based design group through meetings, reports or internal communications. These new positions are funded by TDR, the Special Programme for Research and Training in Tropical Diseases at WHO. Contracts are limited to one year and may be renewed with possible additional extensions.

Qualifications for these positions include a PhD in Organic Chemistry and fluency in English (French is an asset). Experience in multi-steps synthesis is essential; experience in solid-phase chemistry is an asset.

Please note an online application is the quickest and most effective way to send your resume to Serono.

Use the Job Code 0600004 to locate this vacancy online at [www.serono.com/career](http://www.serono.com/career).

Because life is worth working for.™

