

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJIMOKHTAR-ANNABAUNIVERSITY  
UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des Sciences  
Département de Physique

Année 2017

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat

Caractérisation microstructurale et physico-chimique des fibres de  
carbone revêtues de Nickel

Option : Physique des matériaux

Par

Mohamed FARES

Directeur de thèse : Mohamed Yacine Debili    Professeur    Université d'Annaba

Devant le jury :

Abdelhamid Saker	Président	Professeur	Université d'Annaba
Rabah Bensaha	Examineur	Professeur	Université de Constantine
Saidi Djafer	Examineur	Directeur de Recherche	CRND COMENA Alger
Mokhtar Abbaci	Examineur	Maitre de Recherche .A	INGN/CRNB/COMENA

A mes chers parents

A ma femme et mes enfants

A mes sœurs et mes frères

A toute la famille

A mes amis et à tous mes collègues

## *Remerciements*

*Ce travail a été effectué dans le cadre d'une collaboration entre la Divisions Etude et Développement d'Instrumentation Nucléaire (DEDIN) Laboratoire de Détection et Mesure, Centre Nucléaire de Birine (CRNB) et le Laboratoire (LM2S) de l'Institut de Physique, université Badji-Mokhtar (ANNABA). A cet effet, je tiens à remercier Monsieur le Commissaire à l'Energie Atomique (COMENA), le Directeur Général du Centre Nucléaire de Birine (CRNB) et le chef de laboratoire (LM2S) de m'avoir accueilli dans le laboratoire.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance au Professeur Mohamed Yacine Debili pour m'avoir accueilli au sein de son équipe au laboratoire LM2S de l'université Badji-Mokhtar d'Annaba et de m'avoir permis de préparer mon doctorat dans les meilleures conditions. Je tiens à le remercier tout particulièrement pour tous ses efforts et pour le soutien qu'il m'a témoigné tout au long de cette étude placée sous sa direction.*

*Je voudrais aussi remercier les membres du jury, le professeur Abdelhamid Saker de l'université d'Annaba d'avoir accepté de présider le jury de thèse, le professeur Rabah Bensaha de l'université de Constantine 1 d'avoir accepté de participer à ce jury, Monsieur Saidi Djafer Directeur de recherche au CRND COMENA Alger, Monsieur Mokhtar Abbaci Maître de recherche pour avoir accepté d'être dans mon jury de thèse, et pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture de ce manuscrit.*

*Je voudrais rendre hommage à mes collègues chef de Division Idir Abdellani DEDIN, chef de Département Mameri Salem, Dr Souaimi, Maître de recherche CRNA, Larbah youssef chercheur assistant CRNA, Selmi Nouredine et Ali Sari et M<sup>elle</sup> Osmani Nadjete, qui m'ont aidé dans l'analyse des résultats de la diffraction-X et de l'analyse par microscope électronique à Balayage MEB et caractérisation par la méthode de quatre pointes, que n'aurait certainement pas été possible sans leur apport précieux.*

*Par ces quelques lignes, je tiens à remercier aussi tout le personnel de CRNB,*

*Je tiens, enfin, à exprimer toute ma gratitude à ma femme dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études, et tout particulièrement au cours de ce travail. Ma reconnaissance va à mes parents (Djamel-Eddine, Mebarka), et à mes enfants, Malek, Abderrahmane, Sadjeda et Noursine ainsi qu'à mes frères et sœurs.*

## ملخص

ألياف الكربون المغلفة بالنيكل في هذه الدراسة تحمل خصائص سطح جيدة مما يجعلها مناسبة للتطبيقات النووية وكمواد كاشفة وعاكسة للنيوترونات. حيث تم استبدال النيكل مع خليط من مركب  $Ni_{1-x}X_x$  ( $X=C$ )، نهدف إلى تحسين نوعية المرايا. هذا الخيار يسمح للحصول على نوعية جيدة من المواد النانومترية (العلاقة بين سطح ألياف الكربون و الطلاء/الخصائص الفيزيائية والكيميائية)، حيث أنها يمكن أن تستخدم أيضا كدليل من النيوترونات. هذه السبائك يمكن أن تتأكسد عند الاستخدام، حيث أن طبقة من الأوكسيد المشكلة يمكن تغيير خصائص سطح الطلاء. في هذا الإطار، نحن مهتمون للأكسدة في درجة حرارة  $500^{\circ}C$  (nanocrystalline) الألياف C-Ni. وقد تم تحليل الألياف قبل وبعد الأكسدة التي تبينها حيود الأشعة السينية (X-RD); لقد تمكنا من إظهار أن الأكسدة تؤدي إلى انتشار طويل المدى للكربون وتشكيل أكسيد NiO على سطح الألياف. وبالإضافة إلى ذلك، تم إجراء توصيف هيكلي شامل للمادة وسمح للحصول على نتائج مثيرة للاهتمام فيما يتعلق بحجم الحبيبات النانومترية فضلا عن كثافة الاضطرابات الموجودة في الحالة الخام وعند معاملتها في درجة حرارة 500 درجة مئوية.

كلمات البحث: Ni-C طلاء، والألياف، بظاهرة، أكسيد، شقوق، طلاء الحاجز الحراري، مواد النانومترية.

## Résumé

Les fibres de carbones revêtues de Nickel que nous avons étudiées présentent de bonnes propriétés de surface qui les destinent à des applications nucléaires en tant que matériaux détecteurs et réflecteurs. En remplaçant le Nickel par un composé

$Ni_{1-x}X_x$  ( $X=C$ ), nous visons à améliorer la qualité des miroirs. Ce choix permet d'obtenir une bonne qualité des matériaux nanostructures (*relation structure/ propriétés physico-chimique*). Ils peuvent également être utilisés comme guide de neutrons.

Ces alliages peuvent s'oxyder à l'usage, la couche d'oxyde formée pourrait modifier les propriétés de surface de revêtement. Dans ce cadre de travail, nous nous sommes intéressés à l'oxydation à 500°C des fibres nanocristallines *Ni-C*. Les fibres ont été analysées avant et après oxydation par diffraction X (*DRX*). Nous avons pu montrer que l'oxydation conduit à la diffusion à longue distance de carbone ainsi qu'à la formation d'un oxyde *NiO* sur la surface des fibres.

Par ailleurs, une caractérisation structurale approfondie du matériau a été réalisée et à permis d'aboutir à des résultats intéressants concernant la taille des grains nanométriques ainsi que la densité de dislocations présentes à l'état brut et traité à 500°C.

**Mots clés:** Ni-C, Revêtement, Fibres, NiO, Oxyde, Fissures, Revêtement de Barrière Thermique, Nanomatériaux.

## **Abstract**

The fibers of carbons dressed in Nickel which we studied present good properties of surface which intend them for nuclear applications as detector materials and reflectors. By replacing the Nickel by compound one  $Ni_{1-x}X_x$  ( $X=C$ ), we aim has to improve the quality of mirrors. This choice allows to obtain a good quality of materials nanostructures (*relation structures / properties physico-chemical*). They can be also used as guide of neutrons.

These miscellanies can oxidize in the custom; the formed coat of oxide could modify the properties of surface of cover. In this working frame, we were interested in the oxidation in  $500^{\circ}\text{C}$  fibers nanocrystallines  $Ni-C$ . Fibers were analyzed before and after oxidation by diffraction X (*DRX*). We were able to show that oxidation leads to the broadcasting at long distance of carbon as well as at the forming of an oxide  $NiO$  on the surface of fibers.

Besides, a detailed structural characterization of the building material was realized and in licence to end in interesting results concerning the size of nanoscale grains and the density of dislocations present in the raw and treatedstate at  $500^{\circ}\text{C}$ .

**Keywords:** Ni-C, Coating, Fibers, NiO, Oxide, Cracks, Thermal Barrier Coating, Nonmaterial's.

## Sommaire :

<i>Remerciements</i> .....	I
<b>ملخص</b> .....	III
<b>Résumé</b> .....	IV
<b>Abstract</b> .....	V
<b>Sommaire :</b> .....	VI
<b>List des figures :</b> .....	IX
<b>List des tableaux :</b> .....	X
<b>INTRODUCTION</b> .....	1
<b>I-Etude Bibliographique sur les Nanomatériaux</b> .....	3
<b>I.1.Introduction</b> .....	3
<b>I.2. Quelques définitions techniques des nanomatériaux</b> .....	4
<b>I.2.1. Les matériaux nano-structurés en surface</b> .....	6
<b>I.2.2. Les matériaux nano-structurés en volume</b> .....	6
<b>I.2.3. Synthèse sur les définitions des nanomatériaux</b> .....	6
<b>I.2.3.1. Quelques exemples de nano objets et de nanomatériaux</b> .....	8
<b>I.2.3.1.a. Nano-cristaux fluorescents</b> .....	8
<b>I.2.3.1.b. Nanotubes de carbone</b> .....	8
<b>I.2.3.1.c. Des nanotubes pour détecter et réparer les fissures dans les ailes d'avion</b> .....	9
<b>I.3.Les procédés de fabrication des nanomatériaux</b> .....	9
<b>I.3.1. Dépôt chimique ou physique en phase vapeur</b> .....	10
<b>I.3.2. CVD ET ALD</b> .....	10
<b>I.4. L'oxyde de Nickel</b> .....	11
<b>I.4.1. Préparation</b> .....	12
<b>I.4.2.Structure</b> .....	12
<b>I.4.3 Applications</b> .....	12
<b>Références du chapitre I</b> .....	15
<b>II. Méthode d'élaboration et techniques d'analyse</b> .....	19
<b>Introduction</b> .....	19
<b>II.1. Techniques d'élaboration et méthodes de caractérisations</b> .....	19
<b>II.1.1. Présentation de Fibres de Carbone revêtues de Nickel d'INCOFIBER®</b> .....	19
<b>II.1.2 les techniques expérimentales</b> .....	21
<b>II.1.2.1 Traitements thermiques</b> .....	21
<b>II.1.2.2. Les méthodes de caractérisation :</b> .....	21
<b>II.1.2.2.1. Diffraction des rayons X</b> .....	21
<b>II.1.2.2.1.1. Introduction</b> .....	21



II.1.2.2.1.2. Taille de cristallite et contrainte.....	22
II.1.2.2.1.3. Taille de la cristallite .....	22
II.2.2.2.1.4. Principes de la technique : .....	24
II.2.2.2.1.5. Conditions d'analyse de nos échantillons par DRX :.....	25
II.2.2.2.1.6. Identification des phases .....	25
II.2.2.2.1.7. Conditions opératoires .....	25
II.2.2.2.1.8. Mesure de la taille du grain en utilisant la formule de Scherrer ..	26
II.2.2.2.1.8.a. Équation Scherrer .....	26
II.2.2.2.1.9.b. Le taux de texturation $R_{I(hkl)}$ .....	26
II.1.2.2.2. Microscopie électronique à balayage .....	27
II.1.2.2.2.1. Introduction .....	27
II.1.2.2.2.2. Condition de travail.....	28
II.1.2.2.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	28
II.1.2.2.4 Méthode des quatre pointes .....	29
II.1.2.2.4.1.Mesure de la résistivité électrique.....	29
II. 2 Conclusion .....	30
Références du Chapitre II .....	31
III. Résultats et interprétations.....	33
III.1.Introduction .....	33
III.1.1.Fibres de Carbone revêtues de Nickel.....	33
III.2. CARACTERISATIONS CRISTALLOGRAPHIQUE ET MICROSCOPIQUES (ETAT BRUTE) .....	34
III.2.1 Analyses cristallographiques par DRX.....	34
III.2.1.1. Analyse des échantillons à l'état brut .....	34
III.2.1.1.1. Détermination de la taille des cristallites par la formule de Scherrer .....	35
III.2.1.1.2 Détermination de la taille des cristallites par la méthode de Williamson-Hall modifiée.....	36
III.2.1.1.3.Taille de la cristallite et densité de dislocations, tracé de Williamson- Hall modifié .....	36
III.2.1.1.4 Anisotropie des contraintes .....	37
III.2.2.ANALYSES PAR MEB .....	40
• Etude morphologique .....	40
III.2.3. ANALYSES PAR LA METHODE DE QUATRE POINTES :.....	43
III.2.3.1 Résistivité en fonction du courant.....	43
III.3. CARACTERISATIONS CRISTALLOGRAPHIQUE ET MICROSCOPIQUES ( (sous vide) .....	44
III.3.1. Analyses radio cristallographiques par DRX.....	44

III.3.1.1. Analyse des échantillons sous vide à 500 <sup>0</sup> C .....	44
III.3.1.1.1. Détermination de la taille des cristallites par la méthode de Scherrer .....	45
III.3.1.1.2. Détermination de la taille des cristallites par la méthode de Williamson-Hall .....	45
III.3.2. ANALYSES PAR MEB .....	47
• Etude morphologique .....	47
III.4. CARACTERISATIONS CRISTALLOGRAPHIQUE ET MICROSCOPIQUES (A L'AIR LIBRE) .....	49
III.4.1. Analyse des échantillons à l'air libre à 500 <sup>0</sup> C .....	49
III.4.1.1. Détermination de la taille des cristallites par la formule de Scherrer .....	49
III.4.1.2. Détermination de la taille des cristallites par la méthode de Williamson-Hall .....	50
III.4.2. ANALYSES PAR MEB .....	51
Etude morphologique .....	51
III.4.3. ANALYSES PAR LA METHODE DE QUATRE POINTES : .....	55
III.4.3.1. Résistivité en fonction du courant .....	55
III.4.3.2. Caractéristiques Courant –Tension .....	56
III.4.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) .....	58
III.4.5. Spectre UV-Visible de la phase NiO .....	59
Conclusion du chapitre III .....	60
Conclusion générale .....	65
Publications .....	67

## List des figures :

Figure I. 1 : exemples d'objets présents dans la nature dans différentes échelles de taille.....	3
Figure I. 2 : Division de la matière depuis à l'échelle nanométrique.....	4
Figure I. 3 : différents dimensions de la matière : du Nano au Macro.....	5
Figure I. 4 : <i>Schéma de principe de dépôt chimique en phase vapeur</i> .....	11
Figure I. 5 : Maille cristalline de la phase NiO.....	12
Figure I. 6 : Densité des états des porteurs de charge des états N (E) en fonction de la dimensionnalité semi-conductrice : semi-conducteur tridimensionnel (3-D); (2-D) quantum well; (1-D) fil quantique; (0-D) quantum dot.....	14
Figure II. 1 Fibres de carbone revêtues de Nickel INCOFIBER® montrant les fibres agrandies [10].....	20
Figure II. 2 Source d'élargissement des pics de diffraction.....	23
Figure II. 3 Ensemble des radiations émises lors de l'interaction é- matière [12]......	27
Figure II. 4 <i>Représentation synoptique du principe de la DSC.</i> ....	28
Figure II. 5 Schéma synoptique du principe de mesure de la résistivité électrique par la méthode des quatre pointes. ....	30
Figure III. 1 Faisceaux de Fibres de carbone revêtues de Nickel INCOFIBER montrant une fibre agrandie.....	33
Figure III. 2 Diagramme de phases du système Ni-C. En médaillon zoom entre 0% et 40% C et 1100°C et 2700°C. ....	34
Figure III. 3 Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon de fibre de carbone revêtus de Ni à l'état brut (C (200)/Ni (111)) .....	35
Figure III. 4 Tracés de Williamson –Hall classique et Williamson-Hall modifié pour SiC Nanocristallin fritté à 1800°C sous une pression de 5.5 GPA [10]......	36
Figure III. 5 Le classique de Williamson-Hall plot de la FWHM pour le nickel , $\Delta K = FWHM \cos\theta/\lambda$ , $K = 2 \sin \theta/\lambda$ . Le FWHM des réflexions individuelles ne montrent aucun comportement monotone avec le nombre d'onde K. ....	39
Figure III. 6 Détermination du paramètre q de Nickel.....	39
Figure III. 7 la modification de Williamson-Hall plot de la FWHM pour revêtement de Nickel. La correction de contraste échelles l'abscisse résultant en une augmentation monotone de la valeur FWHM.....	40
Figure III. 8 Morphologie des fibres de carbone revêtu de Nickel à l'état brut. ....	42
Figure III. 9 Résistivité en fonction du courant état brut .....	44
Figure III. 10 <i>Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon de fibre de carbone revêtus de Ni traité sous vide à 500°C pendant 60 minutes.</i> .....	45
Figure III. 11 Le tracé de Williamson-Hall classique de la FWHM pour fibres de carbonées revêtues de Nickel recuites.....	46
Figure III. 12 Determination of the parameter q for annealed Nickel coating [9].....	46
Figure III. 13 Modified Williamson-Hall plot of the FWHM for annealed Nickel [9].....	47
Figure III. 14. A, B, C : <i>Fibres de carbone revêtues de Nickel recuites sous vide 1heure à 500°C-Image MEB</i> .....	48
Figure III. 15 Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon de fibres de carbone revêtues de Ni traitées à l'air libre à 500°C pendant 60 minutes. ....	49
Figure III. 16 Diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons de fibre de carbone revêtues de Ni traitées sous vide à l'air libre à 500°C. ....	50

Figure III. 17 Tracé de Williamson-Hall classique de la phase NiO nanostructuré dans un échantillon de carbone Nickel oxydé n'ayant aucune déformation, effet de taille seulement. [3]	51
Figure III. 18 Morphologie de NiO en Nano-fleur	52
Figure III. 19 Morphologie des fibres de carbone revêtues de Nickel à l'état traité à l'air libre.	54
Figure III. 20 Résistivité en fonction du courant état oxydé Ligne bleu et brute Ligne noire.	56
Figure III. 21 Courbes I(V) Fibres bruts et oxydées	57
Figure III. 22 Courbe I(V) Fibres oxydées	57
Figure III. 23 Courbe DSC des fibres Ni-C, plage de température complète.	59
Figure III. 24 Courbe de Transmittance UV-Visible	59

### List des tableaux :

Tableau I. 1 La définition des nanomatériaux	7
Tableau II. 1 Produits disponibles	20
Tableau III. 1 Liste des distances $d_{hkl}$ et largeurs à mi-hauteur des différents pics de diffraction	35
Tableau III. 2 Résultats de fibre état brute	43
Tableau III. 3 Paramètres du réseau des différentes phases dans les fibres Ni-C [3]	51
Tableau III. 4: Fibres état traité	55

# Introduction générale

## INTRODUCTION

L'étude, le développement et l'optimisation des nanomatériaux de fibres de carbone revêtues de Nickel est un enjeu primordial pour les grands groupes de l'aéronautique, l'électronique et le nucléaire, notamment en termes de gain de masse et particulièrement sur la structure (moins trois fois que les autres matériaux), amélioration des caractéristiques physiques de nouveaux matériaux de manière considérable (optique, rigidité, capacité, résistance à l'oxydation, corrosion .....Etc.).

Actuellement, la plupart des nanomatériaux utilisés dans des applications haute performance sont à base de fibres de carbone.

Les fibres de carbone, en particulier les fibres de carbone revêtues de Ni sont des nanomatériaux de base pour l'optoélectronique, l'électronique rapide et la détection des gaz en raison de leurs propriétés intrinsèques remarquables.

Différentes méthodes sont utilisées pour la fabrication de fibres revêtues de Ni, telles que le processus sol-gel, la déposition en phase vapeur (CVD), le dépôt par laser pulsé, la pulvérisation magnétron radiofréquence et l'électrodéposition etc....,

Ce mémoire est constitué de trois chapitres :

Nous présenterons dans le premier chapitre une étude bibliographique sur les nanomatériaux structuraux. La nature et les propriétés des différents constituants des nanomatériaux sont détaillées séparément de manière à introduire les caractéristiques des nanomatériaux.

Dans le deuxième chapitre, nous exposons les conditions d'élaboration des échantillons INco-fiber® ( fibre de carbone revêtues de Nickel) ainsi que le principe des différentes méthodes d'analyse à savoir, la diffraction des rayons X, la microscopie électronique à balayage MEB ainsi que la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

Le dernier chapitre sera consacré à la présentation du matériau d'étude (fibres de carbones revêtues de Nickel). Les résultats expérimentaux portant sur l'oxydation du matériau, feront également l'objet de ce troisième chapitre.

## **CHAPITRE I**

# **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LES NANOMATERIAUX**

## I-Etude Bibliographique sur les Nanomatériaux

### I.1.Introduction

Divers objets présents dans l'environnement qui nous entoure sont présentés en Figure I-1 et permettent de mieux apprécier la taille nanométrique.

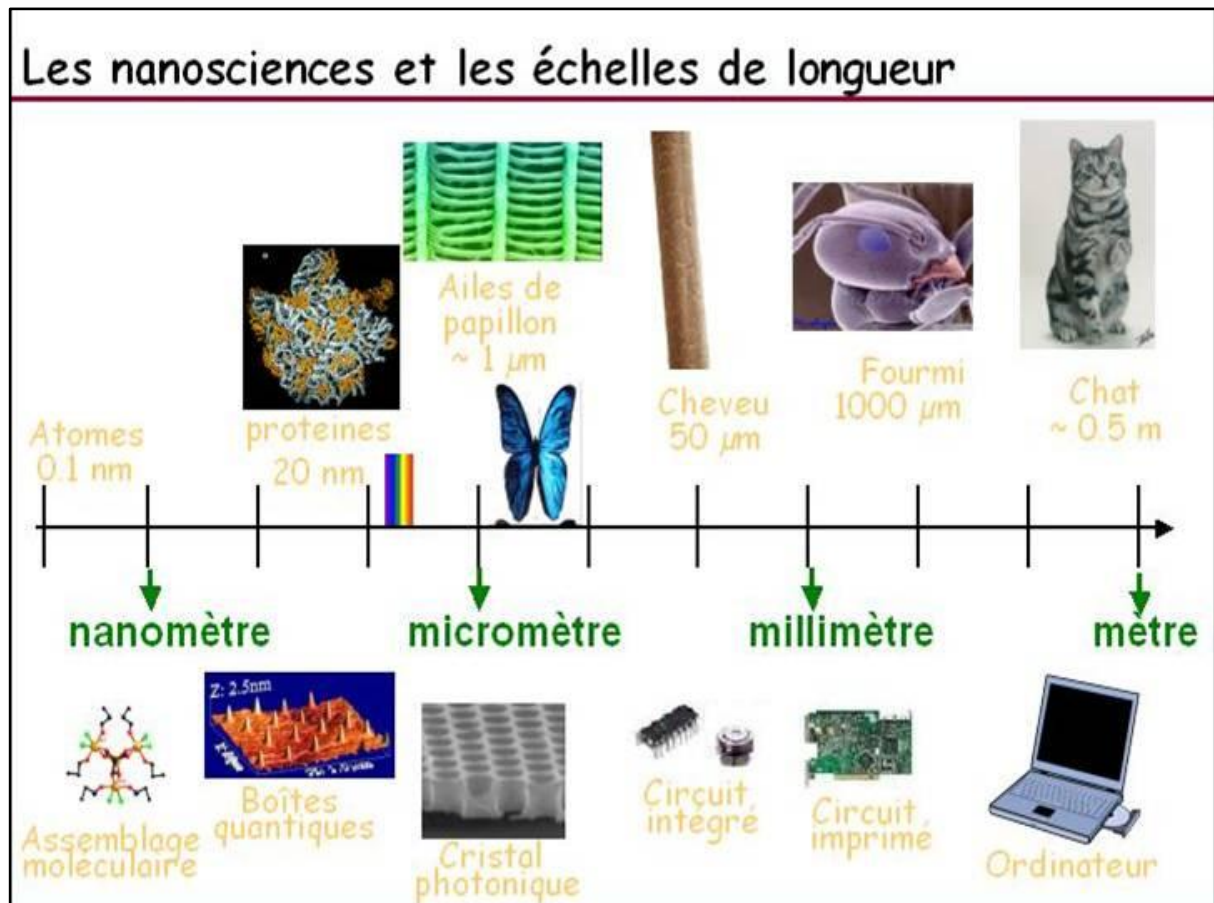


Figure I. 1 : exemples d'objets présents dans la nature dans différentes échelles de taille

Les nanomatériaux décrivent, en principe, des matériaux dont une seule unité est dimensionnée (dans au moins une dimension) entre 1 et 1000 nanomètres ( $10^{-9}$  mètres), mais est généralement de 1 à 100 nm (la définition habituelle de la nanométrie).

La recherche sur les nanomatériaux s'appuie sur une approche basée sur les sciences des matériaux en nanotechnologie, en tirant parti des progrès dans la métrologie et la synthèse des matériaux qui ont été développés à l'appui de la recherche sur la micro fabrication. Les matériaux de structure à l'échelle nanométrique ont souvent des propriétés optiques, électroniques ou mécaniques uniques

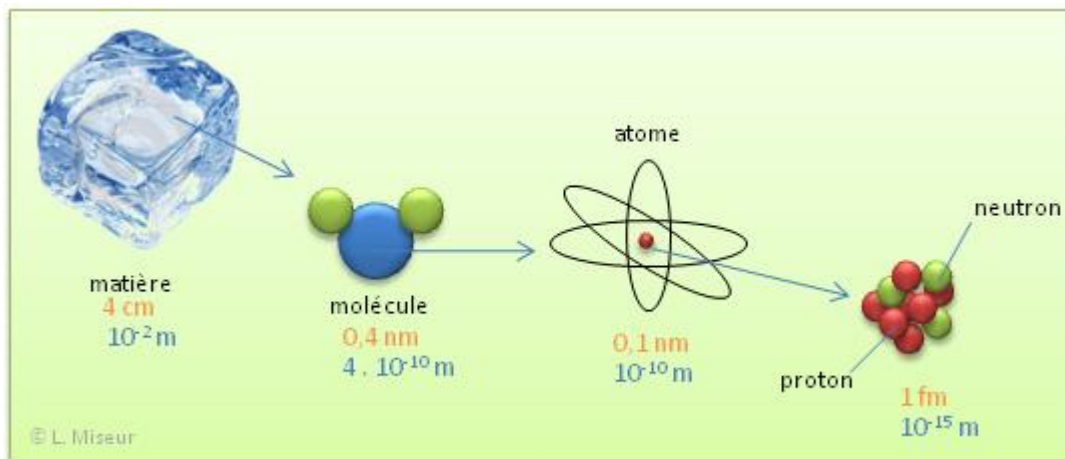


## I.2. Quelques définitions techniques des nanomatériaux

Les nano-objets peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres ou tubes (on parle de charges ou renforts), de couches minces ou de constituants structurels. Les nanotubes de carbone, de par leurs propriétés mécanique, électronique, piézoélectrique, etc. exceptionnelles font partie d'une catégorie d'objets à part tant leur potentiel d'applications est très vaste.

L'étude et l'utilisation de matériaux nanostructures connaissent un essor considérable en raison de leurs propriétés particulières par rapport aux matériaux massifs. Toutes les grandes familles de matériaux sont concernées : métaux, céramiques, diélectriques, oxydes magnétiques, charpentes silicatées, carbones, polymères, etc.

La division de la matière depuis à l'échelle nanométrique conduit à l'obtention de propriétés drastiquement différentes [1]. A de telle dimension, la matière acquiert des propriétés inattendues et souvent totalement différentes de celle des même matériaux à l'échèle micro ou macroscopique.



**Figure I. 2 : Division de la matière depuis à l'échelle nanométrique.**

Lorsque la taille d'une particule diminue, le nombre d'atomes présents en surface augmente de manière spectaculaire (figure I-3) par rapport au nombre d'atomes dans le volume, ce qui leur confère également au niveau de la discrétisation de leurs niveaux énergétiques une très grande interface et une très grande réactivité avec leur environnement. Cette réactivité recherchée pour diverses applications peut être toutefois un danger pour le corps humain.

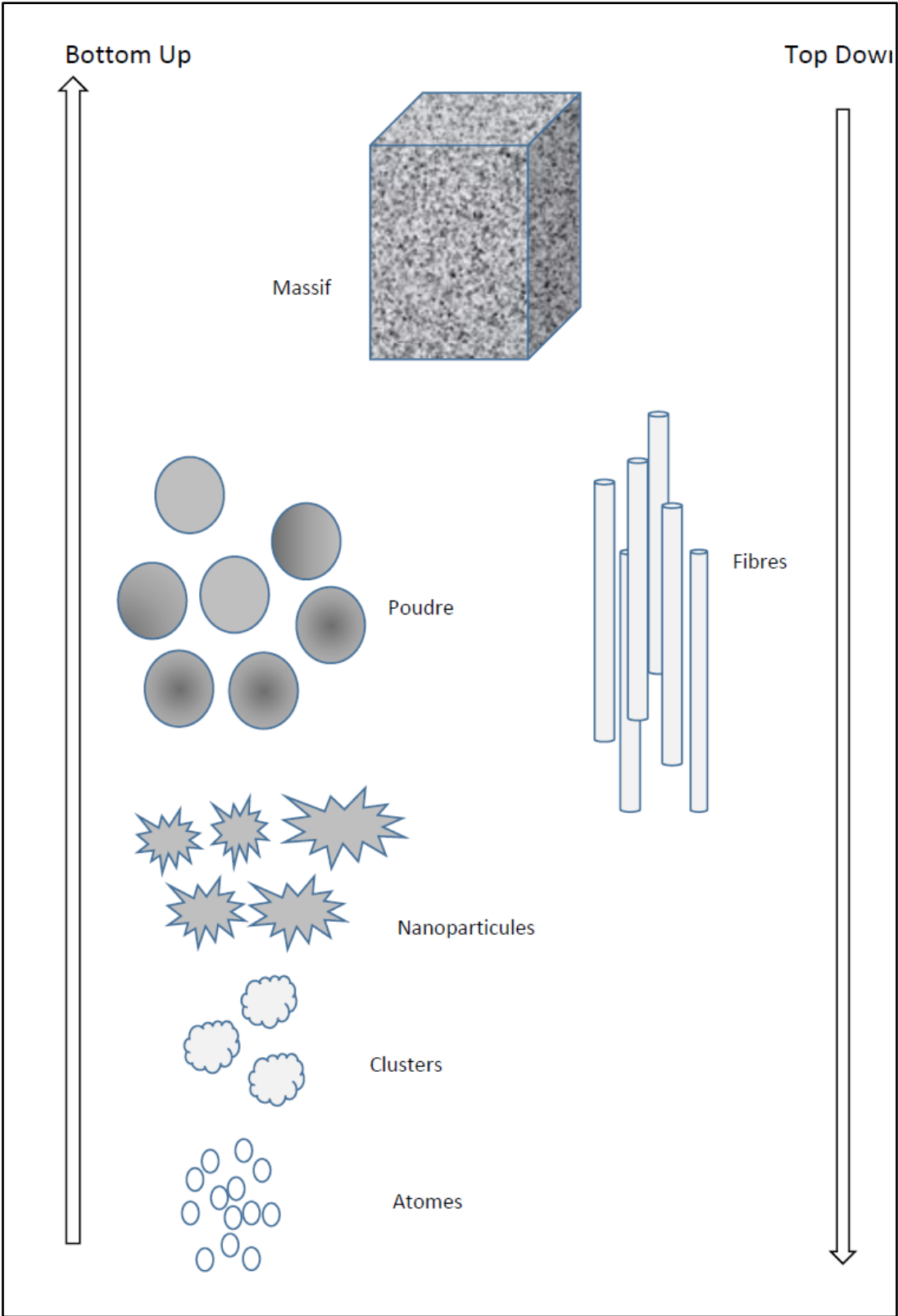


Figure I. 3 : différents dimensions de la matière : du Nano au Macro

### **I.2.1. Les matériaux nano-structurés en surface**

Ces matériaux sont recouverts soit d'une ou plusieurs nano-couches, soit de nanoparticules qui forment un revêtement bien défini, permettant de doter la surface de propriétés (résistance à l'érosion, résistance à l'abrasion, hydrophile, etc.) ou de fonctionnalités nouvelles (adhérence, dureté, aspect, de résistance à la corrosion, de propriétés optiques et/ou électroniques etc.).

Les procédés de fabrication s'appuient sur des principes de dépôt physique (*PVD*, faisceau d'électrons, ablation laser...) ou chimique (*CVD*, épitaxie, sol-gel,...). Ce dernier procédé d'élaboration se prête particulièrement bien à la fabrication de ce type de revêtements.

Actuellement, le développement de cette catégorie de nanomatériaux est en phase d'industrialisation.

De tels revêtements existent déjà, par exemple pour :

- colorer des emballages en verre,
- apporter une fonction autonettoyante,
- renforcer la surface des polymères.

### **I.2.2. Les matériaux nano-structurés en volume**

Ce sont des matériaux qui, par leur structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure), bénéficient de propriétés physiques particulières (céramique plus ductile par exemple, propriétés optiques, diélectriques améliorées) et parfois d'une grande surface d'échange (céramiques méso-poreuses par ex.).

Le raffinement de la microstructure, jusqu'à obtenir une nanostructure, peut être obtenu par forte déformation du matériau. Les deux principaux verrous technologiques qui peuvent limiter aujourd'hui leur développement et leur usage sont la stabilité de la nanostructure à haute température et les procédés de fabrication.

### **I.2.3. Synthèse sur les définitions des nanomatériaux**

Différentes méthodes sont utilisées pour la fabrication de fibres revêtues de Ni, telles que le processus sol-gel [2,3], la déposition en phase vapeur (CVD) [4], le dépôt par laser pulsé [5], la pulvérisation magnétron radiofréquence [6] et l'électrodéposition [7,8] etc.....,

Dans le *Tableau I.1* on résume différents type de nanomatériaux

**Tableau I. 1 La définition des nanomatériaux**

<i>Type de nanomatériaux</i>	<i>Définition</i>
<b><i>Les nanomatériaux</i></b>	Un nanomatériau est composé ou constitué de nano-objets (dont la taille est comprise entre 1 et 100nm) qui présente des propriétés spécifiques de l'échelle nanométrique.
<b><i>Les nano-objets [9, 10 ]</i></b>	Les nano-objets peuvent se présenter sous la forme de particules, fibres ou tubes (on parle de charges ou renforts), de couches minces ou de constituants structurels. Ils sont utilisés soit en tant que tels soit en vue d'élaborer des matériaux. Ces matériaux peuvent être regroupés selon 3 familles de produits : les matériaux nano-chargés ou nano-renforcés, les matériaux nano-structurés en surface, les matériaux nano-structurés en volume.
<b><i>Les matériaux nano-renforcés[11, 12 ]</i></b>	Les nano-objets sont incorporés ou produits dans une matrice pour apporter une nouvelle fonctionnalité, ou modifier des propriétés physiques. Les nano-composites en sont un bon exemple.
<b><i>Les matériaux nano-structurés en surface [13, 14]</i></b>	Les nano-objets constituent les éléments de revêtements de surface. Les procédés de fabrication de ces revêtements de surface s'appuient sur des principes de dépôt physique ( <i>PVD</i> , faisceau d'électrons, ablation laser...) ou chimique ( <i>CVD</i> , épitaxie, sol-gel).
<b><i>Les matériaux nano-structurés en volume [15]</i></b>	Les nano-objets peuvent également être les éléments de matériaux massifs qui, par leur structure intrinsèque nanométrique (porosité, microstructure, réseau nanocristallin) bénéficient de propriétés physiques particulières.

### **I.2.3.1. Quelques exemples de nano objets et de nanomatériaux**

#### **I.2.3.1.a. Nano-cristaux fluorescents**

Le séléniure de cadmium (*CdSe*) est un matériau fluorescent. Lorsqu'il est préparé sous la forme de grains nanométriques (Nano-cristaux), des effets quantiques apparaissent en raison des faibles dimensions des grains. Eclairés en ultraviolets, les Nano-cristaux émettent une lumière dont la couleur change en fonction de leur dimension (cette couleur est, par exemple, respectivement bleue et rouge pour des tailles de grains de 2 nm et 5 nm). Ces matériaux peuvent être utilisés pour le marquage moléculaire c'est-à-dire pour jouer le rôle de sonde fluorescente et suivre à la trace les réactions chimiques ou les processus biologiques dans les cellules vivantes. D'autres Nano-cristaux fluorescents ont été élaborés

#### **I.2.3.1.b. Nanotubes de carbone**

Découverts il y a une quinzaine d'années, les Nanotubes de carbone constituent, avec d'autres molécules nommés fullerènes, la troisième forme cristalline du carbone (les 2 premières étant le graphite et le diamant). La structure d'un nanotube de carbone peut être représentée par un ou plusieurs feuillets de graphite (atomes de carbone disposés en réseau hexagonal plan à l'image d'un nid d'abeilles) enroulés sur eux-mêmes, ou les uns autour des autres, et qui peuvent être fermés à leurs extrémités par une demi-sphère. Le diamètre interne d'un nanotube de carbone est de l'ordre de quelques nanomètres et sa longueur peut atteindre plusieurs micromètres (ils peuvent être considérés comme des fibres).

De par leur structure très simple et très stable, les Nanotubes de carbone possèdent des propriétés physiques, mécaniques et électriques remarquables (excellentes conductivités thermique et électrique, résistance mécanique élevée : un nanotube de carbone est 100 fois plus résistant et 6 fois plus léger que l'acier) qui induisent des applications nombreuses et prometteuses. Les Nanotubes de carbone peuvent ainsi être utilisés pour élaborer des matériaux composites haute performance, des polymères conducteurs ou encore des textiles techniques. Ils sont déjà employés dans les domaines des équipements sportifs (vélos, raquettes de tennis, etc.), de l'aéronautique, de l'automobile, de la défense, de la médecine, etc. La poudre de nanotubes en vrac présente également des applications potentielles multiples comme le stockage de l'hydrogène et la fabrication de batteries pour les voitures électriques.

### **I.2.3.1.c. Des nanotubes pour détecter et réparer les fissures dans les ailes d'avion**

Une équipe de chercheurs du *Renssealer Polytechnic* Institute a développé une technique simple **d'identification et de réparation en temps réel de petites fissures** qui peuvent s'avérer potentiellement dangereuses lorsqu'elles apparaissent dans les ailes d'avions ou dans des pièces soumises à de fortes contraintes mécaniques. La dispersion de **nanotubes multi-parois** conducteurs à l'intérieur de composites stratifiés époxy permet de transformer chaque couche du composite en matériau conducteur (résistance diminuée de deux ou trois ordres de grandeur). Dans la mesure où la présence de fissures à l'intérieur d'une couche entraîne un changement de sa conductivité, une simple mesure de résistance permet de détecter la présence de fissures. Celles-ci peuvent ensuite être réparées en faisant passer un courant électrique dans le matériau composite, ce qui provoque un échauffement du matériau par effet joule et guérit les défauts structurels. Les tests réalisés par les scientifiques sur des pièces mécaniques contenant des fissures montrent que ce procédé permet de récupérer 70 % de la résistance originale de la pièce.

### **I.3. Les procédés de fabrication des nanomatériaux**

Une autre voie d'obtention de nano-poudres consiste à utiliser l'action de micro-ondes sur des poudres de taille millimétrique. Des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent également être réalisées par la voie *PVD (Physical Vapor Deposition)* ou par croissance épi-taxique. Les Nanotubes de carbone, enfin, peuvent être obtenus par ablation laser, décharge plasma ou décomposition catalytique. Par voie chimique, plusieurs techniques de fabrication sont couramment utilisées dans l'industrie. Dans les réactions en phase vapeur, les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur *CVD (Chemical Vapor Deposition)* dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les réactions en milieu liquide donnent lieu à des synthèses et sont le plus souvent effectuées à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique, soit par co-précipitation chimique, soit par hydrolyse.

Enfin, les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux (*optique, magnétique, électronique, catalyseur, énergie, capteurs...*) par le biais de réactions de polymérisation inorganiques. Parmi les techniques d'élaboration par méthode mécanique, la technique dite de Mécano-synthèse consiste généralement à broyer des poudres micrométriques ( $1$  à  $30 \mu m$ ) de plusieurs alliages.

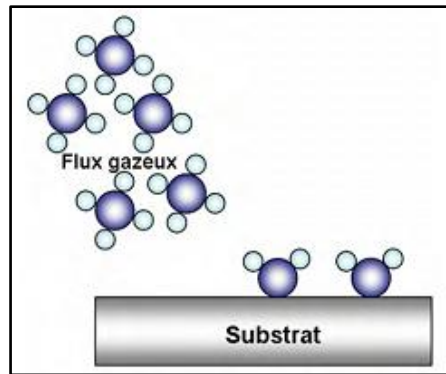
Elle permet l'obtention de nano-précipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice. Les techniques de densification consistent à convertir un matériau pulvérulent en une pièce massive et comporte 2 étapes : une opération de compactage mécanique et une opération de frittage. La compression isostatique à chaud permet de réaliser ainsi ces 2 opérations en une seule étape. Des techniques de forte déformation (torsion, extrusion...) sont également développées pour l'obtention de Nano-cristaux et de nanostructures.

### **I.3.1. Dépôt chimique ou physique en phase vapeur**

Les techniques de dépôt chimique et physique en phase vapeur (respectivement CVD et PVD) se font sous vide secondaire avec un contrôle du dépôt en épaisseur et surface [14,15]. Ils permettent la réalisation de couches minces alternées d'oxydant et de réducteur (de deux à plusieurs couches) ayant des dimensions comprises entre 20 nm environ et 1  $\mu m$  pour une monocouche.

### **I.3.2. CVD ET ALD**

Dans les dépôts « Chemical Vapor Deposition » (CVD), le substrat est exposé à un mélange de gaz parmi lesquels on trouve les précurseurs du matériau à déposer (cf. figure I.5) à une température définie, il se produit alors des réactions chimiques à la surface du substrat : il y a formation d'une couche mince du matériau souhaité pendant que les résidus gazeux sont évacués



**Figure I. 4 :** *Schéma de principe de dépôt chimique en phase vapeur*

Pour accéder à un contrôle à l'échelle nanométrique, des dépôts « couche atomique par couche atomique » sont possibles par Atomic Layer Deposition (ALD).

Il s'agit d'un procédé CVD séquentiel qui permet le dépôt de couches alternées avec une grande pureté et sur une surface présentant de fort rapport d'aspect. Cela permet notamment une maîtrise des interfaces et de la structure du matériau à l'échelle atomique. Pour ce faire, chaque gaz est introduit séparément dans la chambre de dépôt ce qui évite les réactions chimiques dans le gaz. Entre chaque dépôt les gaz sont évacués et la chambre de dépôt purgée sous flux d'azote.

### **I.4. L'oxyde de Nickel**

L'oxyde de nickel (II) est le composé chimique de formule **NiO**. Il est remarquable d'être le seul oxyde de nickel bien caractérisé (bien que l'oxyde de nickel (III),  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  et  $\text{NiO}_2$  ait été réclamés [16]). La forme minéralogique de **NiO**, bunsenite, est très rare. Il est classé comme un oxyde métallique de base. Plusieurs millions de kilogrammes sont produits en qualité variable par année, principalement en tant que produit intermédiaire dans la production d'alliages de nickel. [17]



### I.4.1. Préparation

**NiO** peut être préparé par plusieurs méthodes. Après chauffage au-dessus de **400°C**, la poudre de nickel réagit avec de l'oxygène pour donner **NiO**. Dans certains procédés commerciaux, l'oxyde de nickel vert est préparé en chauffant un mélange de poudre de nickel et d'eau à **1000°C**, la vitesse de cette réaction peut être augmentée par addition de **NiO**. [18,19] La méthode de préparation la plus simple et la plus réussie est la pyrolyse d'un nickel (II), tels que l'hydroxyde, le nitrate et le carbonate, qui produisent une poudre vert clair. La synthèse des éléments en chauffant le métal en oxygène peut donner des poudres grises à noires qui indiquent la non-stœchiométrie. [16]

### I.4.2. Structure

**NiO** adopte la structure NaCl, avec des sites octaédriques Ni (II) et O<sub>2</sub>. La structure conceptuellement simple est communément appelée structure de sel de roche. Comme beaucoup d'autres oxydes métalliques binaires, **NiO** est souvent non stœchiométrique, ce qui signifie que le rapport Ni: O s'écarte de 1: 1. Dans l'oxyde de nickel, ce non stœchiométrie s'accompagne d'un changement de couleur, le **NiO** stœchiométriquement correct étant vert et le **NiO** non stœchiométrique étant noir.

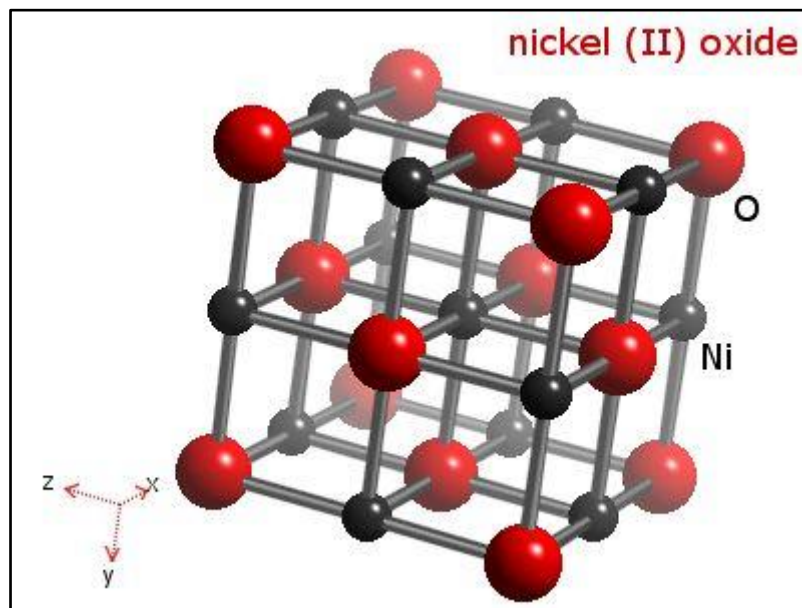


Figure I. 5 : Maille cristalline de la phase NiO

### I.4.3 Applications

L'oxyde de nickel a une gamme de d'applications comme :

Pour faire la céramique électrique comme des thermistances et varis lors des Pigments pour céramique, les verres (lunettes) et vitres.

L'oxyde de Nickel peut réagir avec des acides pour former des sels et d'autres composés par exemple le nickel sulfamate pour la galvanisation et le nickel molybdate pour des catalyseurs hydro désulfuration des films d'oxyde de nickel dopés à l'or peuvent être utilisés comme des électrodes transparentes dans des dispositifs optroniques

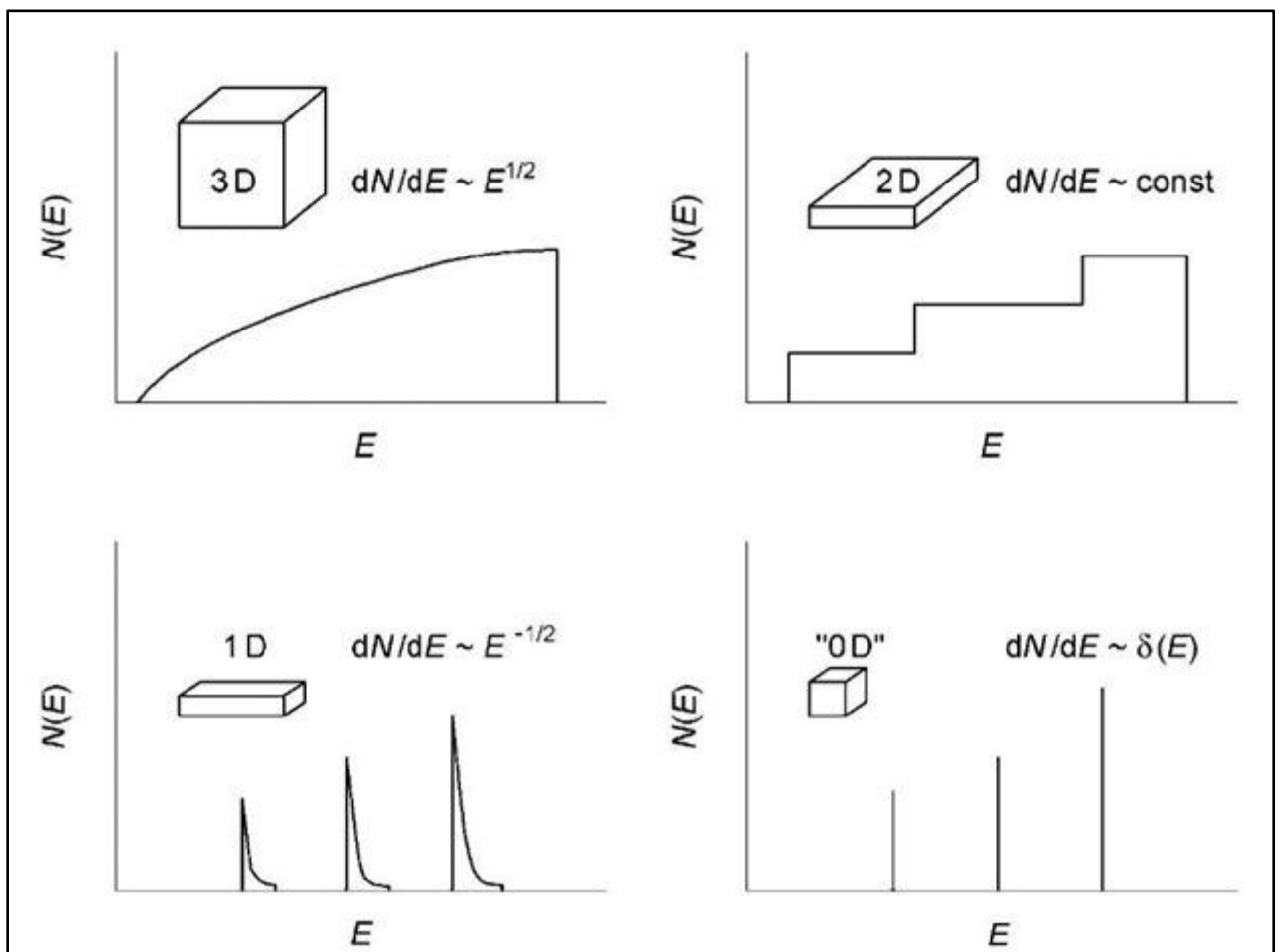
Récemment, l'oxyde de nickel (**NiO**) a reçu beaucoup d'attention en raison de ses excellentes propriétés optique, électrique et magnétiques ainsi qu'une bonne stabilité chimique. C'est un matériau prometteur pour diverses applications telles que les couches antiferromagnétiques, les couches fonctionnelles pour les cellules solaires, films minces transparents p-type, une partie des couches de capteurs fonctionnels dans des capteurs chimiques, des matériaux pour appareils électrochromes, et les couches de type p pour détecteurs UV [20-21].

**NiO** est un semi-conducteur d'oxyde transparent de type p typique avec une conductivité de type p intrinsèque et large Gamme d'énergie de bande entre **3,6** et **4,0** eV [22]. Bien que le **NiO** stœchiométrique soit un isolant, il a été rapporté que la résistivité de **NiO** peut être abaissée par l'augmentation des ions  $Ni^{3+}$ , attribuée au dopage de l'atome monovalent tel que les lacunes Li, Na, K ou Ni et l'oxygène interstitiel dans les cristallites **NiO** [23-24-25]. La conductivité du type p du film dopé au Li peut atteindre  $1,41 \text{ Scm}^{-1}$  [11]. Cependant, les propriétés des films minces **NiO** pour les films conducteurs transparents de type p sont faibles jusqu'à maintenant.

C'est évident que l'amélioration des propriétés du matériau peut être atteinte par l'optimisation des conditions de préparation.

**I.4.4 Densité des états des porteurs de charge des états  $N(E)$  en fonction de la dimensionnalité des semi-conducteurs.**

La densité des états  $N(E)$  est une fonction continue dans un semi-conducteur tridimensionnel (3-D). Lorsque la dimension des électrons diminue, le spectre d'énergie est divisé et discret (**Figure I.5**). Un puits quantique est une structure bidimensionnelle, dans laquelle les porteurs de charge sont limités à la direction perpendiculaire aux couches et peuvent se déplacer librement dans le plan de la couche. Les porteurs de charge sont limités à deux directions dans un fil quantique et ne se déplacent que sur l'axe du fil. Un point quantique est une structure à quasi-zéro dimension ("0" D), dans laquelle les porteurs de charges sont limités dans trois directions. Le spectre énergétique des électrons d'un point quantique idéal est entièrement discret (**Figure I.5**) et correspond au spectre d'un seul atome, bien qu'un point quantique réel (un «super atome») puisse inclure des centaines de milliers d'atomes. [26]



**Figure I. 6 : Densité des états des porteurs de charge des états  $N(E)$  en fonction de la dimensionnalité semi-conductrice : semi-conducteur tridimensionnel (3-D); (2-D) quantum well; (1-D) fil quantique; (0-D) quantum dot.**

## **Références du chapitre I**

### Références du chapitre I

- [1] M. de la Olvera, A. Madonado, R. Asomoza, M. Melendez-Lira, Sol. Energy Mater and Solar Cells 41(2002) 61.
- [2] S. Kuo, W. Chen, F. Lai, C. Cheng, H. Kuo, S. Wang, W. Hsieh; J. Crystal Growth 287 (2006) 78.
- [3] J.J. Wu, S.C. Liu, Adv. Mater. 14 (2002) 215.
- [4] M. Sucheá, S. Christoulakis, C. Tibeica, M. Katharakis, N. Kornilios, T. Efthimiopoulos, E. Koudoumas, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 5475.
- [5] M. Girtan, G.G. Rusu, S. Dabos-Seignon, M. Rusu, Appl. Surf. Sci. 254 (2008) 4179.
- [6] M.K. Ryu, S.H. Lee, M.S. Jang, G.N. Panin, T.W. Kang, J. Appl. Phys. 92 (2002) 154.
- [7] J.S. Wellings, N.B. Chaure, S.N. Heavens, I.M. Dharmadasa, Thin Solid Films 516 (2008) 3893.
- [8] M.Comet et al : Preparation of explosive nano-particles in porous chromium (III) oxide matrix: a first attempt to control the reactivity of explosive, , Nanotechnology, 2008, 19
- [9] Nanotechnologies et nanoparticules, J-L Lacout, ORDMIP , Mars 2008 (tiré de Schmidt 2001).
- [10] Thèse Nelson Ibaseta, Université de Toulouse 2007, étude expérimentale et modélisation de l'émission d'aérosols ultrafins lors du déversement de poudre nanostructures
- [11] Nanomatériaux, structures et élaboration, Techniques de l'ingénieur, P. Costa

- [12]. K. J. Blobaum, M. E. Reiss, J. M. Plitzko and T. P. Weihs, Deposition and characterization of a self-propagating CuO<sub>x</sub>/Al thermite reaction in a multilayer foil geometry, *J. Appl. Phys.* 94(5), 2915-2922 (2003)
- [13]. K. J. Blobaum, A. J. Wagner, J. M. Plitzko, D. Van Heerden, D. H. Fairbrother and T. P. Weihs, Investigating the reaction path and growth kinetics in CuO<sub>x</sub>/Al multilayer foils, *J. Appl. Phys.* 94(5), 2923-2929 (2003)
- [14]. J. D. Ferguson, K. J. Buechler, A. W. Weimer, and S. M. George, SnO<sub>2</sub> Atomic Layer Deposition on ZrO<sub>2</sub> and Al Nanoparticles: Pathway to Enhanced Thermite Materials *Powder Technology*, 156(2-3), 154-163 (2005)
- [15]. Aimé Richardt, Anne-Marie Durand, *Le vide, les couches minces, les couches dures* édition In fine (1994).
- [16] <http://www.cea.fr/multimedia/Documents/publications>.
- [17] <http://www.cnano.fr/spip.php>.
- [18] In situ health monitoring and repair in composites using carbon nanotube additives" - W. Zhang, V. Sakalkar, and N. Koratkar - *Appl. Phys. Lett.* 91, 133102 (2007).

## **CHAPITRE II**

### **Méthode d'élaboration et techniques d'analyse**

### II. Méthode d'élaboration et techniques d'analyse

#### Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les conditions d'élaboration des échantillons **INco-fiber (fibre de carbone revêtues de Nickel)** ainsi que le principe des différentes méthodes d'analyse à savoir, la diffraction des rayons X (**DRX**), la microscopie électronique à balayage (**MEB**), la méthode de quatre pointe, ainsi que la calorimétrie différentielle à balayage (**DSC**).

#### II.1. Techniques d'élaboration et méthodes de caractérisations

Dans ce qui suit, nous allons présenter les techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

##### II.1.1. Présentation de Fibres de Carbone revêtues de Nickel d'**INCOFIBER**<sup>®</sup>

Des échantillons ont été fournis par **INCOFIBER** [10] (*Fig.II.1*), sous forme de fibres de carbone revêtues de nickel produites par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur (**CVD**) [1]. Dans ce procédé, la fibre de carbone est tirée à travers le revêtement **CVD** et le nickel est déposé par décomposition thermique d'un gaz porteur de nickel le carbonyle. Le gaz pénètre aisément dans la fibre pour obtenir un revêtement uniforme de nickel à travers les faisceaux de filaments. Le caractère unique du procédé **CVD** est qu'il ne se limite pas aux fibres conductrices. Les **NCCF (Nickel Coated Carbon Fiber)** Figure II.1, utilisés dans cette étude ont été obtenus à partir d'**INCOFIBER**<sup>®</sup> **12K20** et sont constitués de fibres de carbone de **6 à 8microns** de diamètre qui sont revêtues d'un film de Ni (99,97%) de **Ni de 80 nm** d'épaisseur (99,97%) par un procédé de dépôt chimique en phase vapeur basé sur la décomposition à haute température de Ni (CO<sub>4</sub>). Cette méthode de dépôt est idéale pour les études de courant critique décrites ci-dessous en ce qu'elle tend à produire des revêtements très uniformes et une excellente adhérence.

Les fibres de carbone revêtues par nickel de **d'INCOFIBER**<sup>®</sup> sont employées pour des applications exigeant d'excellentes propriétés électro-conductrices du nickel pour protéger contre les ondes électromagnétiques (**BEM**) (*blindage électromagnétique*), Les applications sportives de marchandises, comme, les axes de golf, les cannes à pêche et les raquettes de tennis tirent bénéfice des caractéristiques d'atténuation uniques du matériau.

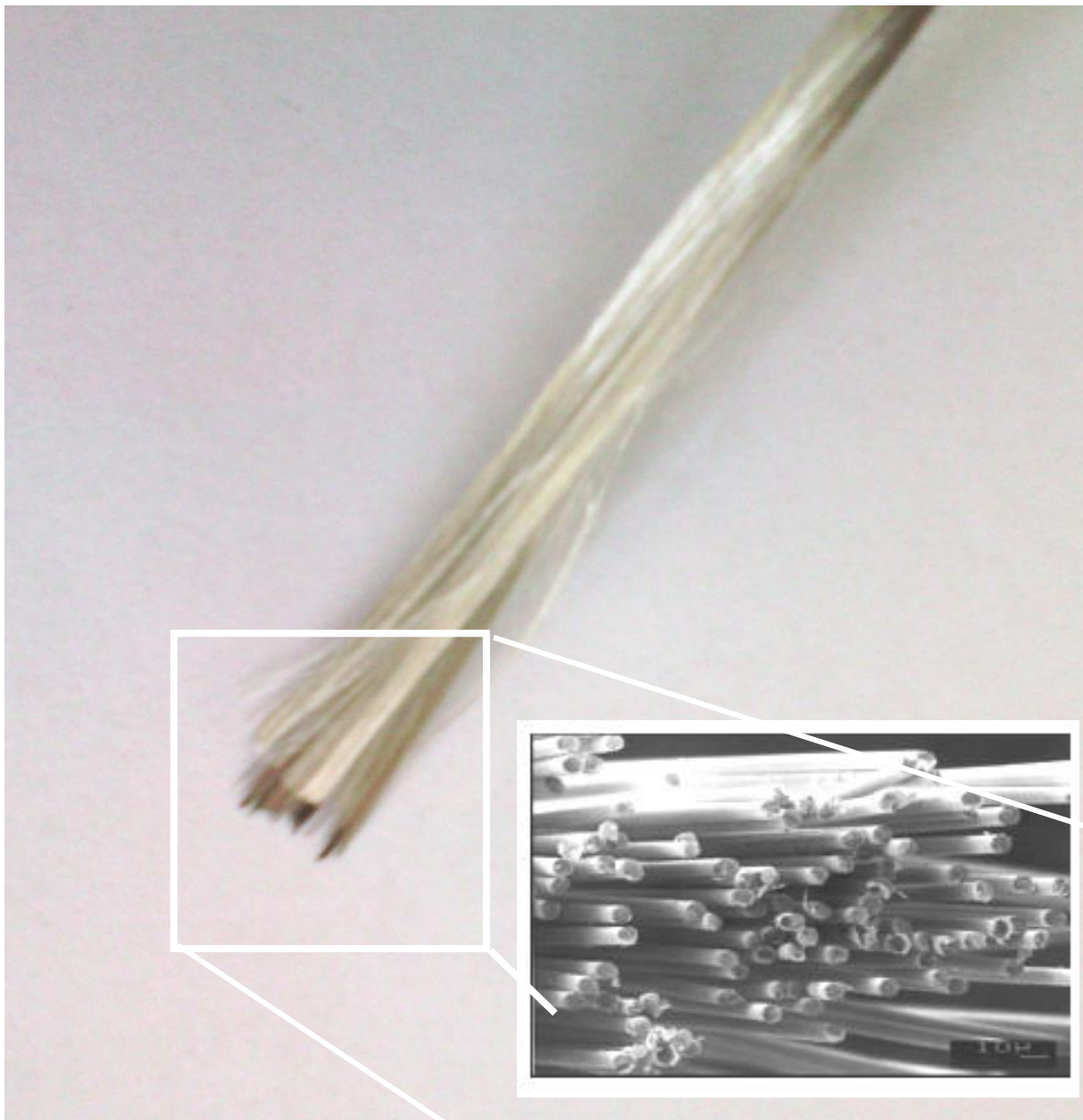
Ce produit fait partie d'une gamme complète de produits de Nickel Inco Spéciaux. La gamme inclut : les poudres de nickel excellentes ayant différentes morphologies, nickel couvert des particules de graphite, **INCOFOAM** éponge de nickel, **INCOFIBER**<sup>®</sup> les fibres



de nickel couvrant le carbone **INCOSHIELD**® des oxydes de nickel et des flocons de nickel.

**Tableau II. 1 Produits disponibles**

<b>INCOFIBER®</b>		
<i>Nickel Coated Carbon Fibers</i>	<i>Enroulement de fibre</i>	<i>Nickel (pourcentage massique)</i>
<b>INCOFIBER® 12K20</b>	12K	20 - 26
<b>INCOFIBER® 12K50</b>	12K	42 - 48
<b>INCOFIBER® 12K55</b>	12K	49 - 55



**Figure II. 1 Fibres de carbone revêtues de Nickel INCOFIBER® montrant les fibres agrandies [10]**

### II.1.2 les techniques expérimentales

#### II.1.2.1 Traitements thermiques

Afin de pousser l'inter-diffusion et la réaction entre le Nickel et le Carbone à l'interface, nos échantillons fibre de carbone revêtues de Nickel (**Ni/C**) ont été traités thermiquement. Le recuit a été effectué dans un four classique avec chauffage par effet joule. Le principe est de chauffer l'échantillon dans une enceinte de quartz entourée par une résistance chauffante, et reliée à un système de pompage (primaire), permettant d'atteindre un vide de  $\sim 10^{-2}$  torr. Un flux de gaz peut circuler à l'intérieur du four. Les échantillons sont recuits à des températures et durées différentes selon les conditions :

D'autres échantillons ont été recuits à **500°C** pendant **60 minutes** à l'air libre volontairement afin d'aboutir à l'oxydation du nickel et par conséquent obtenir la phase **NiO**.

#### II.1.2.2. Les méthodes de caractérisation :

Pour déterminer la structure, les différentes phases formées et la variation morphologique des microstructures au cours des traitements thermiques, nous avons employé les techniques de caractérisation suivantes :

- ✓ La diffraction des rayons **X(DRX)** pour l'étude structurale et l'identification de la composition chimique de l'échantillon ;
- ✓ La microscopie électronique à balayage (**MEB**) pour l'observation de la microstructure, à partir de laquelle On détermine plusieurs caractéristiques physiques de l'échantillon ;

##### II.1.2.2.1. Diffraction des rayons X

###### II.1.2.2.1.1. Introduction

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles, fibres.....) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (***h, k, l***) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres ...) des produits cristallisés. [1]

Les caractéristiques mécaniques comme les contraintes résiduelles, la dureté, le module d'élasticité et l'adhésion inter-faciale sont des paramètres importants dans le domaine des revêtements (cas de la fibre de carbone revêtue de Nickel). La diffraction des rayons X est l'une des techniques les plus utilisées pour analyser l'état de contraintes résiduelles dans des

petits volumes cristallins. Cette technique permet d'étudier les différentes phases dans un matériau indépendamment les unes des autres. De plus, elle permet à la fois de déterminer l'état microstructural et d'étudier les propriétés mécaniques des phases diffractantes [2].

Elle permet de déterminer les distances interatomiques et l'arrangement des atomes dans les réseaux cristallins. Comme les rayons  $X$  sont diffractés de façon différente par les éléments du réseau suivant la construction de ce dernier, l'irradiation de la matière par des rayons  $X$  permet de connaître sa nature cristallographique [3].

Par ailleurs, elle permet d'avoir accès à des informations physiques sur les cristaux, notamment leur taille et leur orientation. Elle se décline sous différents principes et techniques.

### II.1.2.2.1.2. Taille de cristallite et contrainte

Nous examinons maintenant plus en détail la contribution à l'élargissement de l'échantillon. Cela résulte de deux sources principales connues sous le nom de taille de cristallite et contrainte.

### II.1.2.2.1.3. Taille de la cristallite

En 1918, Scherrer a dérivé une formule relative à la taille de cristallite moyenne (moyenne en volume),  $L$ , d'une poudre à l'élargissement,  $\beta$  de ses pics de diffraction de poudre (ignorant d'autres effets tels que la contrainte)

$$\beta_L = \frac{k\lambda}{L \cos \theta} \quad (II.1)$$

Où  $\theta$  est l'angle de Bragg habituel,  $\lambda$  est la longueur d'onde de rayonnement, et  $k$  est une constante qui dépend des hypothèses faites dans la théorie (les cristallites sphériques étant le cas le plus simple à interpréter) mais est de toute façon proche de l'unité et souvent pris comme **0.9**. Ainsi, nous voyons que  $\beta$  et  $L$  sont réciproquement liés: plus l'élargissement est grand, plus la taille des cristallites est petite et vice versa.

La deuxième source principale d'élargissement des raies de diffraction est la contrainte, ou une contrainte plus incorrectement inhomogène. Pour le moment, considérons seulement une cristallite subissant une diffraction avec les paramètres  $d$ ,  $\lambda$ ,  $\theta$  donnés par la loi de Bragg, comme illustré ci-dessous :

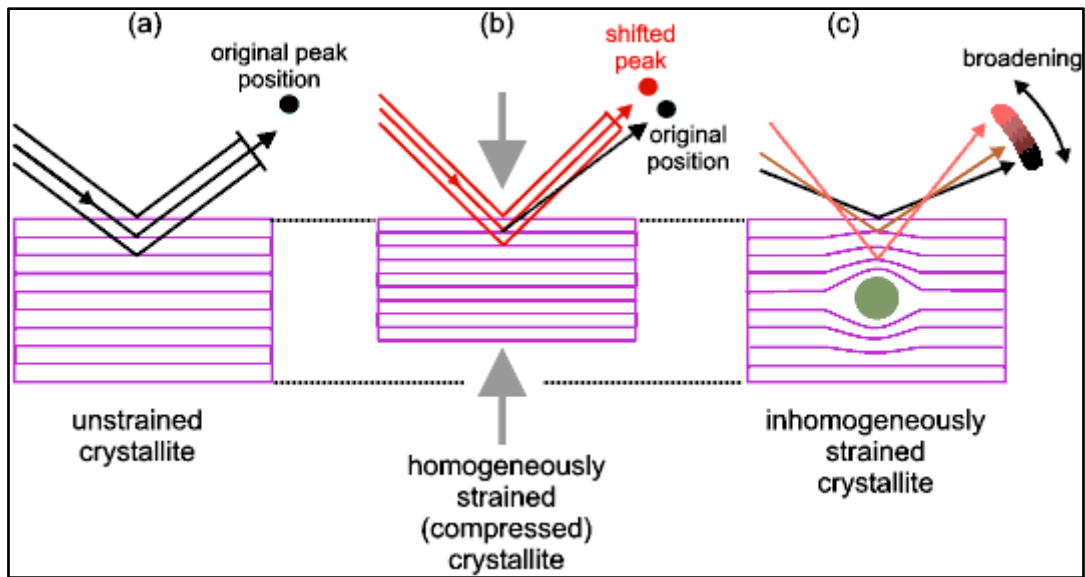


Figure II. 2 Source d'élargissement des pics de diffraction

Si la cristallite est tendue, les intervalles  $d$  seront modifiés ; Une contrainte de compression rendrait les espaces  $d$  plus petits (et une contrainte de traction rendrait les espacements  $d$  plus grands), réduisant un espacement donné  $d$  à  $d - \delta d$ .

Ensuite, par la loi de Bragg, la position du pic augmentera de  $2\theta$  à  $2(\theta + \delta\theta)$  où :

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad (II.2)$$

$$\lambda = 2 (d - \delta d) \sin(\theta + \delta\theta) \quad (II.3)$$

Si chaque cristallite de l'échantillon était tendue (comprimée) par la même quantité, elle entraînerait un changement de pic de  $(2\theta)$  à  $2(\theta + \delta\theta)$  comme illustré dans la partie (b) de la figure ci-dessus, c'est-à-dire qu'il n'y a qu'un déplacement de pic mais ce n'est pas un élargissement. En effet, ce changement peut être exploité en tant que mesure in situ de la contrainte interne dans des objets tels que les voies ferrées.

Nous décrivons l'homogénéité de la contrainte par le fait que toutes les cristallites ont été tendues de la même quantité. Cependant, si la contrainte est non homogène, différentes cristallites seront tendues par différentes quantités et les décalages dans  $2\theta$  seront variables. Par exemple, un seul point de diffraction (ou ligne) deviendrait un continuum de taches (Ou des lignes) dont l'enveloppe à la limite de beaucoup de cristallites apparaîtrait comme une seule tache (ou ligne) délimitée, ce qui est illustré dans la partie (c) de la figure pour le cas d'une seule cristallite contenant un défaut. Les défauts de structure, tels que les interstitiels, les lacunes, les dislocations et les défauts de couches, induisent une déformation inhomogène à l'intérieur d'une cristallite, le degré de déformation étant évidemment plus grand à des distances proches du défaut réel. On peut dériver une relation approximative reliant la

déformation inhomogène moyenne ( $\epsilon$ ) à l'élargissement du pic qu'il produit ( $\beta\epsilon$ ). Ceci est dérivé en différenciant la loi de Bragg et en reliant la déformation inhomogène à la différence  $\delta d / d$ . Elle a la forme simple :

$$\beta_{\epsilon} = C_{\epsilon} \operatorname{tg} \theta \quad (II.4)$$

Où la valeur de la constante  $C$  dépend des hypothèses faites concernant la nature de la déformation inhomogène, mais est typiquement  $\approx 4$  ou  $5$ . [4].

#### II.2.2.1.4. Principes de la technique :

La diffraction des rayons  $X$  est la plus ancienne et la plus puissante méthode d'analyse de structure des matériaux avec une profondeur de pénétration supérieure à  $10\mu\text{m}$  et une résolution en profondeur de  $200 \text{ \AA}$ , à l'exception du tungstène qui est utilisé pour le blindage contre le  $RX$  (voir propriété du  $W$ ) où la profondeur de pénétration de  $RX$  est  $1,546\mu\text{m}$ . Cette technique est composée d'un générateur dont le rôle est l'alimentation du tube des rayons  $X$ . seulement  $1\%$  de l'énergie fournie par le tube est transformée en rayons  $X$  alors que le reste ( $99\%$ ) est transformé en chaleur sous l'effet de bombardement [5] qui évacuée par le circuit de refroidissement.

Les rayons  $X$  résultent de l'impact sur une pièce métallique d'électrons émis par un filament chauffé, appelée anticathode ou anode, et accélérés par une différence de potentiel de quelques dizaines de  $keV$ .

Si l'énergie des électrons est suffisante pour exciter les niveaux de cœur ( $K, L, M, \dots$ ) des atomes de l'anticathode, leur désexcitation produit l'émission de photons  $X$ . les cibles les plus communément utilisées dans les tubes à rayons  $X$  sont en cuivre et en molybdène, émettant des énergies de  $8,04$  et  $17,44keV$  [6], ce qui correspond à des longueurs d'onde d'environ  $1,54$  et  $0,71\text{ \AA}$  respectivement. Les raies caractéristiques les plus intenses sont les raies  $k_{\alpha}$  qui correspondent aux transitions des couches  $L$  vers les couches  $K$ . Les raies  $k_{\alpha}$  sont en effet constituées d'un doublet, de longueurs d'ondes légèrement différentes, dont l'intensité moyenne est donné par :

$$\frac{I_{K\alpha_1} + 2I_{K\alpha_2}}{3} \quad (II.5)$$

Dans notre cas, lorsque l'échantillon tourne d'un angle  $\theta$ , le détecteur tourne à son tour d'un angle  $2\theta$  et ne collecte que les rayons diffractés par les plans cristallins ( $h k l$ ) sous un angle  $\theta$  vérifiant la loi de Bragg (figure II.3) [7,8].

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta_{hkl} = n \cdot \lambda \quad (II.6)$$

Où :  $n$  est l'ordre de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde et  $\theta$  l'angle de diffraction.

Afin de ne laisser passer que la raie  $k_{\alpha}$  moyenne, le diffractomètre est muni d'un filtre monochromateur en nickel. Un équipement électronique permet la conversion signal-spectre, lors de la saisie. Après amplification et intégration, on obtient un diagramme  $I(2\theta)$  formé des pics correspondant aux raies de réflexion  $(h k l)$ . La position des pics est donnée par l'angle  $2\theta$  alors que leur aire mesurée au-dessus du fond continu est proportionnelle à l'intensité  $I_{hkl}$ .

### II.2.2.2.1.5. Conditions d'analyse de nos échantillons par DRX :

L'échantillon à analyser est placé au centre d'un goniomètre et irradié par un faisceau de rayon X monochromatique. Les enregistrements radio cristallographiques ont été effectués à l'aide de diffractomètre de types *SEIFERT XRD3003 TT* générateur équipé d'une anticathode en cuivre. Un monochromateur de Nickel permet de filtrer la raie  $k_{\alpha}$  de cuivre de longueur d'onde égale à  $1,54\text{\AA}$ .

Les valeurs de la tension d'accélération et du courant dans le filament du tube à rayons X sont choisies proches de  $40\text{ kV}$  et  $40\text{ mA}$  respectivement.

Les échantillons sont balayés avec des vitesses égales à  $1^{\circ}/\text{min}$ ,  $0,1^{\circ}/\text{min}$  et  $0,002^{\circ}/\text{min}$ .

### II.2.2.2.1.6. Identification des phases

L'identification des phases s'effectue par analyse du spectre puis par comparaison avec la base de données "Fiches *ASTM*"[9,10]. Ces fiches sont des références réalisées sur des matériaux connus et bien définis. Elles donnent pour une phase cristalline connue les indices des plans  $(h k l)$  diffractant, les positions angulaires des raies de diffraction ou la distance inter-réticulaire et leur intensité.

### II.2.2.2.1.7. Conditions opératoires

Dans notre étude, on a utilisé un diffractomètre à poudre de marque D8-Advance de Bruker-AXS opérant en géométrie Bragg-Brentano. Les conditions utilisées pour l'enregistrement et les caractéristiques de l'appareil sont :

La source X des rayons produits par une anticathode de cuivre est alimentée par un générateur fonctionnant sous  $40\text{KV}$  et  $40\text{ mA}$  -la radiation  $\text{Cu}_{k\alpha}$  ( $\lambda = 1,54056\text{\AA}$ ) utilisée est séparée au moyen d'un monochromateur de graphite. L'échantillon plan est placé au centre d'un goniomètre de configuration angulaire  $2\theta$  compris entre  $20^{\circ}$  et  $120^{\circ}$  pendant une heure. Ce mode permet d'obtenir les raies de diffraction des grains dont les plans sont parallèles à la surface de l'échantillon.

**II.2.2.2.1.8. Mesure de la taille du grain en utilisant la formule de Scherrer**

**II.2.2.2.1.8.a. Équation Scherrer**

L'équation Scherrer [2] pour la taille des grains, qui a été établi à partir de l'examen du gain réciproque incomplète des ondes diffusées par les plans consécutifs d'un réseau, est l'une des premières tentatives pour étudier matériau cristallin sous-structure avec l'aide de la diffraction.

La formule Scherrer exprime le volume de taille pondérée des cristallites sous la forme suivante : [8]

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad (II.7)$$

Où  $\lambda$  est la longueur d'onde de rayonnement utilisé ( $\text{Å}$ ),  $\beta$  est la largeur physique de la réflexion en  $2\theta$  (radians),  $\theta_B$  est l'angle de Bragg (degrés) c.-à-d. l'angle de diffraction d'un maximum de la ligne, et  $K$  est une constante proche de l'unité ( $K \sim 0,9$ , si la demi-largeur d'une pincé est prise, et  $K \sim 1$  pour la largeur intégrale)  $\beta = \sqrt{\beta_M^2 - \beta_S^2}$ . Où est la  $\beta_M$  mesurée élargissement (radians);  $\beta_S$  est la norme (intrinsèque) l'élargissement en raison de l'équipement (radians).

La largeur du pic ( $\beta_M$ ) est mesurée comme la largeur à mi-hauteur ( $FWHM$ ) en radians. Tout au long de la présente étude, la valeur de  $5,411 \times 10^{-3} \text{rad}(0,31^\circ)$  a été prise à l'élargissement de la norme ( $\beta_S$ ).

Pour la méthode Scherrer, une ligne de diffraction est suffisante. En utilisant la méthode Scherrer pour la détermination des tailles de cristallites, il faut être sûr que l'élargissement de la ligne est exclusivement causé par une forte disparité de cristallites.

Lorsque la taille de grain d'un matériau diminue au-dessous d'environ  $100 \text{ nm}$ , la largeur des pics de diffraction de rayons  $X$  augmente. Ce phénomène est connu sous le nom élargissement du pic. Il est possible d'estimer la taille des grains d'un matériau à partir du degré d'élargissement à ce que ses pics de diffraction présentent. Ce comportement est mathématiquement exprimé par la formule Scherrer.

**II.2.2.2.1.9.b. Le taux de texturation  $R_{I(hkl)}$**

Le taux de texturation des couches élaborées  $R_{I(hkl)}$  est défini, comme le rapport de l'intensité de la raie ( $hkl$ ) la plus intense et la somme des intensités de toutes les raies du spectre DRX [12]:

$$R_{I(hkl)} = \frac{I(hkl)}{\sum I(hkl)} \quad (II.8)$$

Avec  $I_{(hkl)}$  est l'intensité du pic qui correspond aux plans  $(hkl)$ .

### II.1.2.2.2. Microscopie électronique à balayage

#### II.1.2.2.2.1. Introduction

La microscopie électronique à balayage (*MEB*) ou « *Scanning Electron Microscopy* : *SEM* » est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à  $5\text{ nm}$  et une grande profondeur de champ [11,12].

Elle utilise, en complément, les autres interactions des électrons primaires avec l'échantillon : émergence des électrons rétrodiffusés, absorption des électrons primaires, ainsi que l'émission de photons  $X$  et parfois celle de photons proches du visible. Chacune de ces interactions est souvent significative de la topographie et/ou de la composition de la surface. La figure ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.

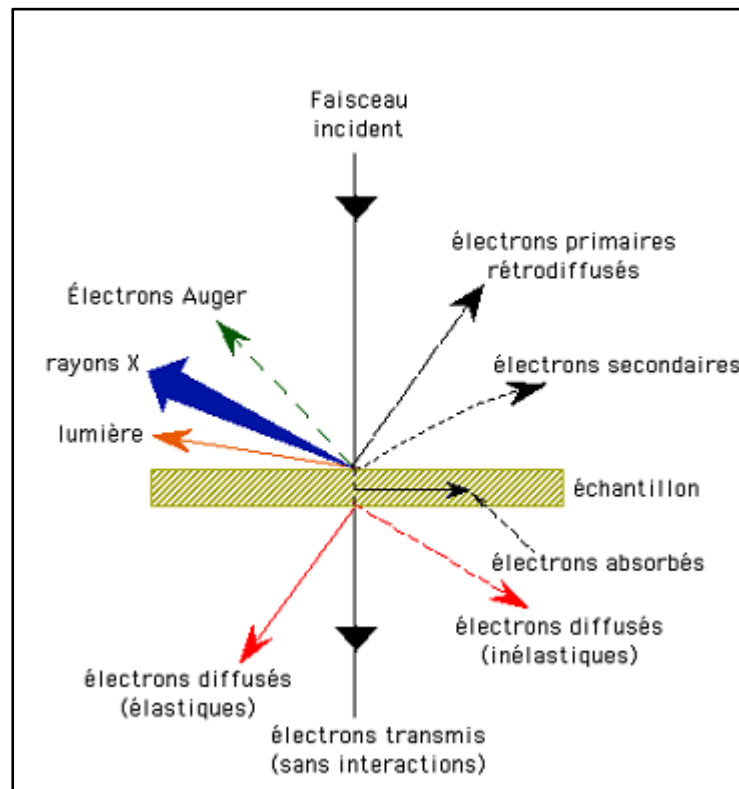


Figure II. 3 Ensemble des radiations émises lors de l'interaction é- matière [12].



### II.1.2.2.2. Condition de travail

Le microscope électronique à balayage utilisé dans cette étude est un appareil de marque **PHILIPS XL 30** équipé d'un spectromètre dispersif en énergie, utilisant un faisceau primaire très fin émis par un canon thermoélectronique à filament de tungstène. La tension d'accélération est fixée à **20 KV**. La Figure II.3 représente un *ensemble des radiations émises lors de l'interaction  $e^-$  matière*.

### II.1.2.2.3. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage est une technique utilisée pour étudier les transitions thermiques d'un matériau lorsqu'il est chauffé. Le principe de ce dispositif est de déterminer la quantité d'énergie apportée au matériau lors de ces transitions thermiques. Le système est constitué de deux récipients (voir Figure II.4). Un récipient contient l'échantillon testé et l'autre est vide, jouant le rôle de référence.

Les deux récipients se trouvent dans un four dont la vitesse de réchauffement linéaire est assurée par une boucle d'asservissement qui assure la même température dans les deux récipients. Les mesures donnent des informations qualitatives et quantitatives sur les modifications physiques et chimiques provoquées par des processus endothermiques, exothermiques ou par des changements de capacité calorifique.

L'appareil utilisé dans notre étude est un analyseur 'Perkin Elmer'. La gamme de température utilisée s'établit de **-50°C à 1000°C**, balayée à une vitesse de **10°C/min** sous une atmosphère inerte (azote). On place l'échantillon dans des capsules d'une masse comprise entre **10 et 15 mg**. Elles sont par la suite placées dans la cellule de l'un des deux récipients de l'appareil.

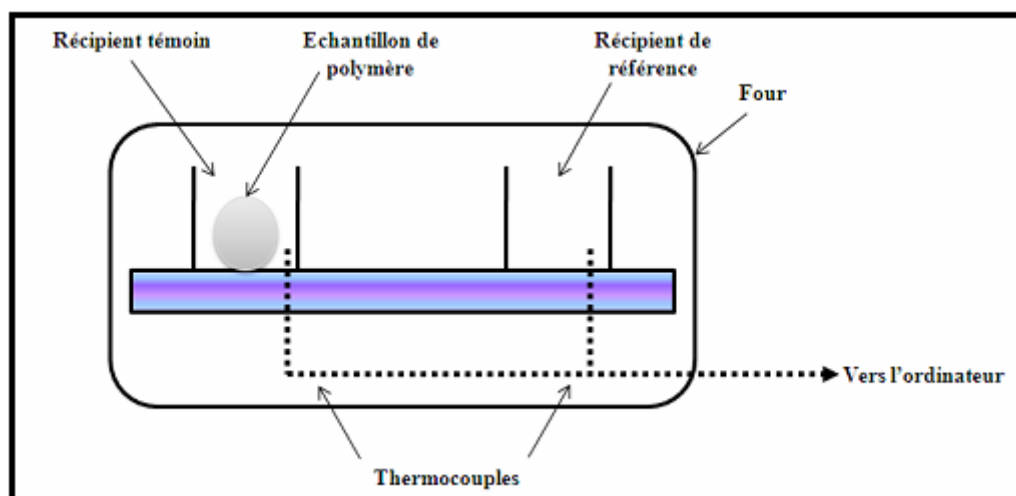


Figure II.4 Représentation synoptique du principe de la DSC.

La **DSC** permet de déterminer pendant la phase de chauffe d'un matériau les grandeurs suivantes :

- la température de transition vitreuse **T<sub>g</sub>**,
- les températures de cristallisation **T<sub>c</sub>** an-isotherme pour une vitesse de refroidissement ou de chauffage donnée,
- la température de fusion **T<sub>f</sub>** et d'ébullition qui dépend de l'épaisseur des lamelles cristallines,
- le temps et le pourcentage de cristallisation,
- les enthalpies de fusion, de cristallisation et de réaction,
- la stabilité thermique,
- la sensibilité à l'oxydation,
- la réaction des traitements thermiques,
- la pureté.

Les trois étapes de transition vitreuse, fusion et cristallisation peuvent éventuellement être observées par cette méthode. Le pic de cristallisation et le creux de fusion sont observés seulement pour les polymères qui peuvent former des cristaux. Si les polymères sont absolument amorphes on ne peut observer ni cristallisation ni fusion alors que si les polymères sont semi-cristallins et amorphes ils présentent les trois étapes.

Une grande différence existe entre la transition vitreuse et les deux autres transformations. En effet, la transition vitreuse ne présente ni creux ni crête parce qu'il n'y a aucune chaleur latente libérée ou absorbée par le polymère. La seule chose observée à la température de transition vitreuse est un changement de la capacité calorifique du polymère.

Dans ce cas, la transition vitreuse est appelée transition du second ordre. Alors que les transitions de la fusion et la cristallisation, qui ont des chaleurs latentes, sont des transformations du premier ordre.

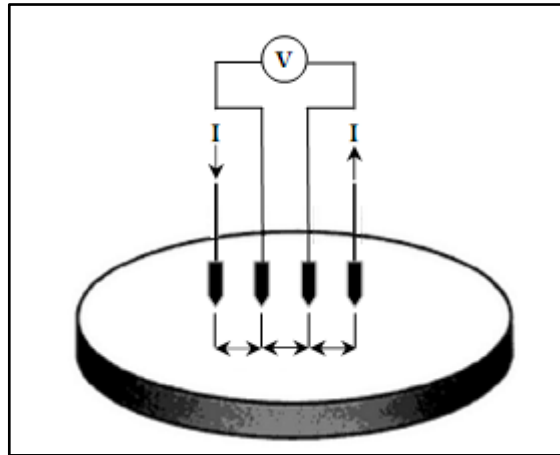
### **II.1.2.2.4 Méthode des quatre pointes**

#### **II.1.2.2.4.1. Mesure de la résistivité électrique**

La résistivité  $\rho$  est une caractéristique électrique importante d'un matériau semi-conducteur. En effet, sa valeur peut donner des informations sur la concentration des porteurs de charges ou de leurs mobilités.

Dans notre travail, la caractérisation électrique est basée sur les mesures de la résistivité  $\rho$  par la méthode des quatre pointes. La mesure de  $\rho$  s'effectue à l'aide de quatre pointes équidistantes en tungstène. L'écart  $s$  entre les quatre pointes étant de 1 mm (voir Figure II.5). Un courant électrique d'intensité  $I$  est créé entre les pointes extérieures (a et d). La valeur de la tension  $V$  est mesurée entre les pointes centrales (b et c) (Figure II.5) [13,

14]. La relation qui relie la résistivité à la tension et au courant, dépend de la géométrie de l'échantillon à analyser. On distingue deux cas :



**Figure II. 5 Schéma synoptique du principe de mesure de la résistivité électrique par la méthode des quatre points.**

Pour une couche épaisse ( $d > s$ ), les lignes de courant équipotentielles sont des demi-sphères et l'on considère que la surface du matériau est plane et infinie par rapport aux pointes. La résistivité du matériau dans ce cas est donnée par la relation suivante :

$$\rho = 2 \pi s \left( \frac{V}{I} \right) \quad (II.9)$$

Pour une couche mince) ( $d < s$ ) les lignes de courant équipotentielles sont perpendiculaires à la surface. La résistivité électrique de l'échantillon dans ce cas est donnée par la formule suivante :

$$\rho = \left( \frac{\pi d}{\ln 2} \right) \left( \frac{V}{I} \right) \quad (II.10)$$

Notons que les épaisseurs de nos échantillons sont inférieures à la distance entre les pointes  $d < 1\text{mm}$ , donc nous allons appliquer l'équation (II.2.10) pour mesurer la résistivité électrique des films. Les mesures sont effectuées sous obscurité et à température ambiante.

### II. 2 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons présenté la procédure expérimentale suivie durant notre travail pour traiter et caractériser des fibres de carbone revêtues de Nickel **C-Ni**. Un intérêt particulier a été accordé à la description des principes des différentes techniques de caractérisation structurale, morphologique et électrique, utilisées pour exploiter les résultats expérimentaux.

### Références du Chapitre II

- [1]. Emmanuel Flottard, Mehdi Mahjoub, Aurélie Martineau, Dossier Technique – Axe procédés, Analyse et arts. [www.emse.fr](http://www.emse.fr)
- [2]. P.O. Renault, D. Faurie, E. LE Bourhis, PH. Goudeau, P. Villain, Lab. Métallurgie
- [3]. M.Fares, M.Y.Debili, Structural Characterization of Nanostructured Nickel Coated Carbon Fibers by X-Ray Line Broadening, e-J.Surf.Sci.Nanotech. Vol.6 (2008)258-262
- [5]. S. P. Murarka I. V. Verner Rpnald j. Gitmann , Copper- Fundamental Mechanisms for Microelectronics Applications , Chap. 1, (2000) Wiley's Press.
- [6]. V. H. Nguyen, H. V. Kranenburg and P. H. Woerlee, IWOMS 99, Hanoi (1999).
- [7]. J. D. Mac Brayer, R. M. Swanson and T. W. Sigmon, J. Electrochem. Soc. : Solid State Science and Technology 133(6) (1986) p.1243.
- [8] B.D. Cullity, "Elements of X-ray diffraction", Addison-Wesley, Reading, MA (1972) p. 102.
- [9] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 76-0154 for In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- [10] International Center for Diffraction Data, ICDD, PDF2 Database, file number 76-0154 for CuInTe<sub>2</sub>.
- [11] F. Maurice, L. Menty, R. Tixier, Microanalyse et microscopie électronique à balayage Ecole d'été 1978. Editions de Physique (1979).
- [12] Z. L. Wang, Y Lui, Z. Zhang, Synthesis, Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials 2 (2002)
- [13] Abderrazzaq Benatmane, Thèse de Doctorat, Université Louis Pasteur–Strasbourg (France) 2002.
- [14] B. G. Yacobi, "Semiconductor materials: an introduction to basic principles", Kluwer Academic-Plenum Publishers, New York (2003) p. 17.

## **CHAPITRE III**

### **Résultats et interprétations**

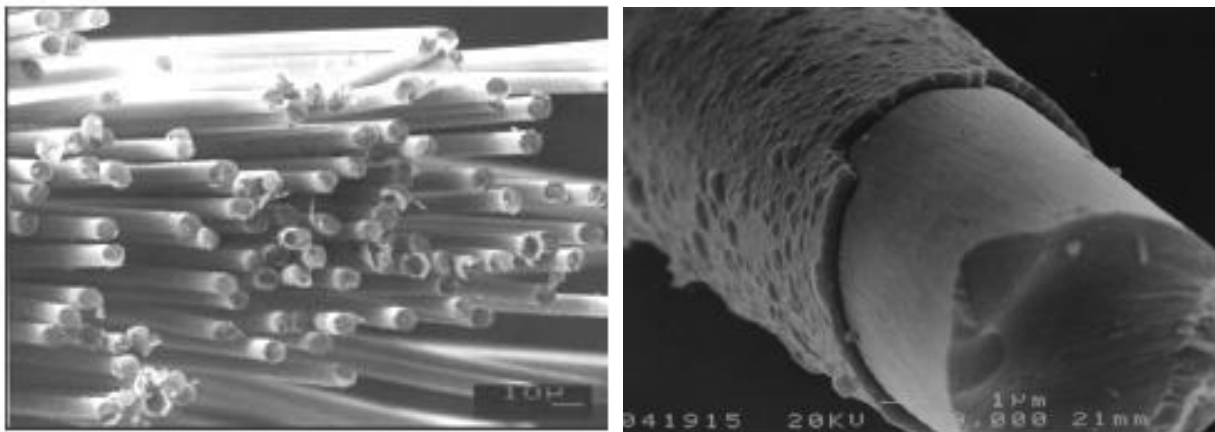
### III. Résultats et interprétations

#### III.1.Introduction

Ce chapitre présente une synthèse des principaux résultats obtenus sur les fibres de carbone revêtues de Nickel et consiste à étudier les mécanismes de formation et de croissance de carbone, de nickel et d'oxyde de nickel après traitement thermique sur un substrat constitué de fibre de carbone revêtues de Nickel de différentes orientations **(100)**, **(110)** et **(111)** pour les température **20°C** et **500°C**. Nous insistons sur l'effet de la température de recuit sur la réaction entre le nickel et le carbone après recuit à l'air libre et sous vide. Trois séries d'échantillons, série1- **Ni/C** brut ; série2- **Ni/C** traité à **500°C** sous vide) ; série3- **Ni/C** traité à **500°C** à l'air libre, seront considérées et investies par diffraction de rayons X (**DRX**), microscopie électronique à balayage (**MEB**), méthode des quatre pointes et **DSC**.

#### III.1.1.Fibres de Carbone revêtues de Nickel

Nos fibres de carbone revêtues de nickel(**Figure.III.1**) sont des fibres à rendement élevé avec les caractéristiques mécaniques de la fibre de carbone et les caractéristiques électriques du métal de revêtement ici le nickel, sont développées pour plusieurs applications dans l'industrie. Par exemple, une fois utilisées dans les matériaux réflecteurs neutroniques (l'industrie nucléaires), elles fournissent non seulement l'effet d'armature suffisant à 10-20 % en poids (10 vol% ou moins), mais améliorent également des caractéristiques mécaniques, électroniques, nucléaires et autres.



**Figure III.1 Faisceaux de Fibres de carbone revêtues de Nickel INCOFIBER montrant une fibre agrandie**

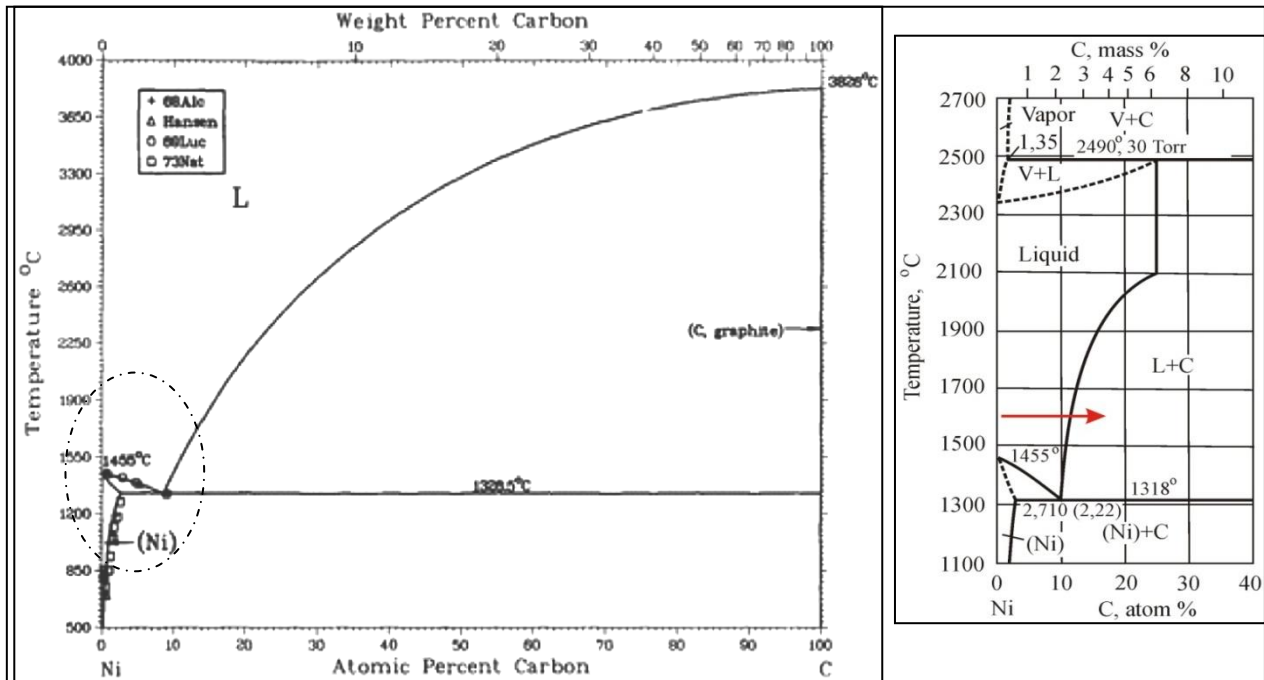


Figure III. 2 Diagramme de phases du système Ni-C. En médaillon zoom entre 0% et 40%C et 1100°C et 2700°C.

Le diagramme de phases nickel-carbone ne montre pas l'existence de composé stoechiométrique  $\text{Ni}_3\text{C}$ . Nous n'avons pas constaté la formation du composé  $\text{Ni}_3\text{C}$  dans nos échantillons recuits sous vide ou traités à l'air libre à  $500^\circ\text{C}$ .

## III.2. CARACTERISATIONS CRISTALLOGRAPHIQUE ET MICROSCOPIQUES (ETAT BRUTE)

### III.2.1 Analyses cristallographiques par DRX

#### III.2.1.1. Analyse des échantillons à l'état brut

Les fibres de carbone revêtus de Nickel à l'état brut (C-Ni) ont été étudiées par diffraction de rayons X, leurs diffractogrammes mettent en évidence les raies caractéristiques de phase de l'échantillon.

Donc la caractérisation à l'aide de la diffraction des rayons X de l'échantillon sans recuit c'est à dire à l'état brut montre qu'il ne se forme aucune phase entre le Nickel et le Carbone et que seuls les pics de diffraction des éléments purs Ni : le Nickel et C : le carbone sont présents sur le diffractogramme (Figure III.3.). En effet, pour le Carbone seul le pic à l'angle  $2\theta = 25.34^\circ$  est visible sur le spectre de DRX, ce qui correspond bien à l'orientation (002) de l'élément carbone monocristallin. Pour le nickel, six pics voir la figure III.3, il s'agit des pics (111), (200), (220), (311), (222), (400), on remarque que le pic (111) correspond à la raie la plus intense d'après la fiche ASTM de Nickel.

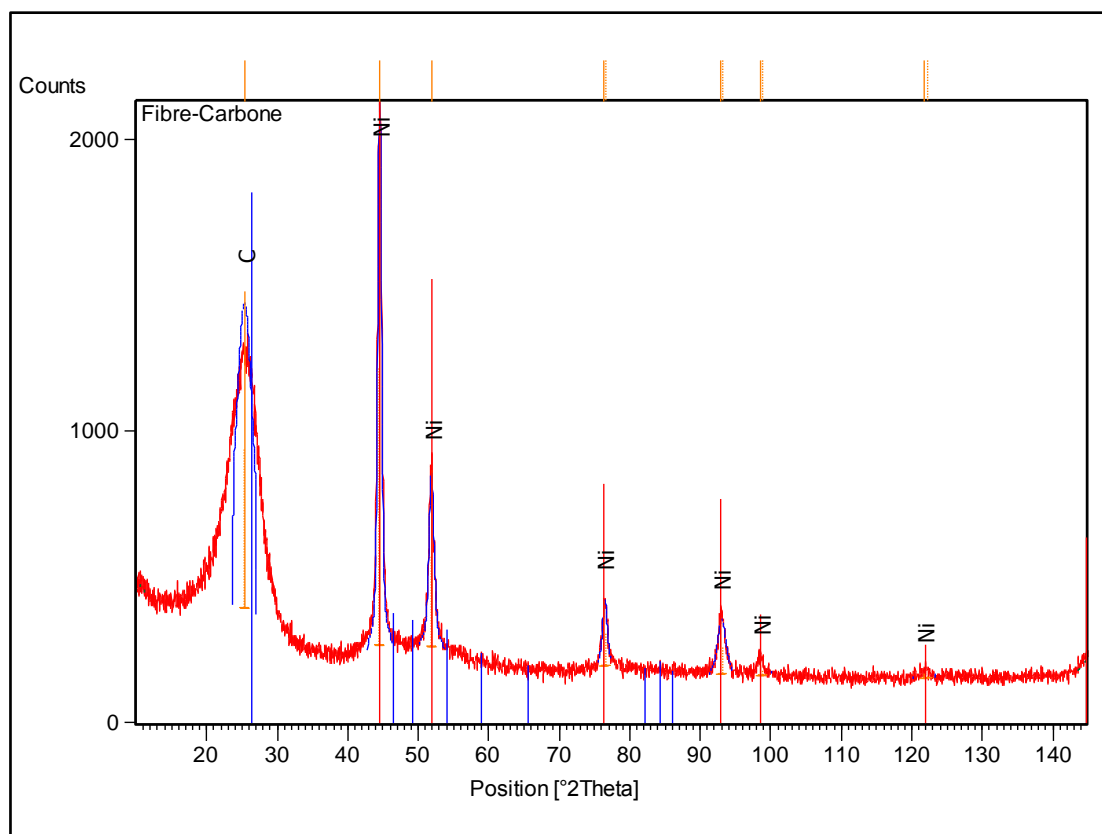


Figure III. 3 Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon de fibre de carbone revêtus de Ni à l'état brut (C (200)/Ni (111))

Tableau III. 1 Liste des distances d h kl et largeurs à mi-hauteur des différents pics de diffraction

Pos. [°2Th.]	Height [cts]	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
25.3359	1092.80	2.8503	3.51252	57.43
25.4000	546.40	2.8503	3.51252	28.72
44.4932	1902.72	0.6092	2.03463	100.00
44.6097	951.36	0.6092	2.03463	50.00
51.8359	608.70	0.8424	1.76236	31.99
51.9743	304.35	0.8424	1.76236	16.00
76.3910	229.05	0.7591	1.24574	12.04
76.6152	114.52	0.7591	1.24574	6.02
92.9197	189.35	1.3088	1.06264	9.95
93.2197	94.67	1.3088	1.06264	4.98
98.5119	37.58	2.4498	1.01672	1.98
98.8429	18.79	2.4498	1.01672	0.99
121.7338	19.67	4.0000	0.88186	1.03
122.2467	9.84	4.0000	0.88186	0.52

### III.2.1.1.1. Détermination de la taille des cristallites par la formule de Scherrer

Les NCCF (Ni-C) préparés par CVD présentent de bonnes propriétés de surface, ce qui les préconise pour des applications comme renforts ou guides de neutrons en utilisant la formule de Scherer pour déterminer la taille moyenne des cristallites  $\langle D \rangle$  a été calculée en



utilisant la formule de Scherrer. La largeur des pics à mi-hauteur ( $FWHM$ ) a été déterminée à partir des enregistrements de  $DRX$  diffractogrammes en mode  $\theta-2\theta$ , en remarque que le paramètre cristallin expérimental du nickel  $a_{Ni} = 0.3522 \text{ nm}$  et le même que le paramètre théorique  $a_{Ni} = 0.3522 \text{ nm}$ . Le calcul de la taille moyenne des cristallites a été effectué en considérant les deux pics ( $002$ ) ( $111$ ) de la phase de carbone et de Nickel,  $\langle D \rangle = 2.857 \text{ nm}$  pour la carbone et de  $\langle D \rangle = 14.12$  pour le Nickel [9].

### III.2.1.1.2 Détermination de la taille des cristallites par la méthode de Williamson-Hall modifiée.

La taille de cristallites peut être calculée par la formule de Scherrer, méthode de **Williamson-Hall** après avoir obtenu  $FWHM$  à partir des données  $DRX$ . Mais, parfois, la méthode de **Williamson-Hall** donne un grand nombre de points de données dispersées et, à partir de ces données, il est difficile de calculer la taille des cristallites.

La méthode de **Williamson-Hall modifiée** permet de calculer la taille des cristallites à partir des pics de diffraction. Figure III.4.

### III.2.1.1.3. Taille de la cristallite et densité de dislocations, tracé de Williamson-Hall modifié

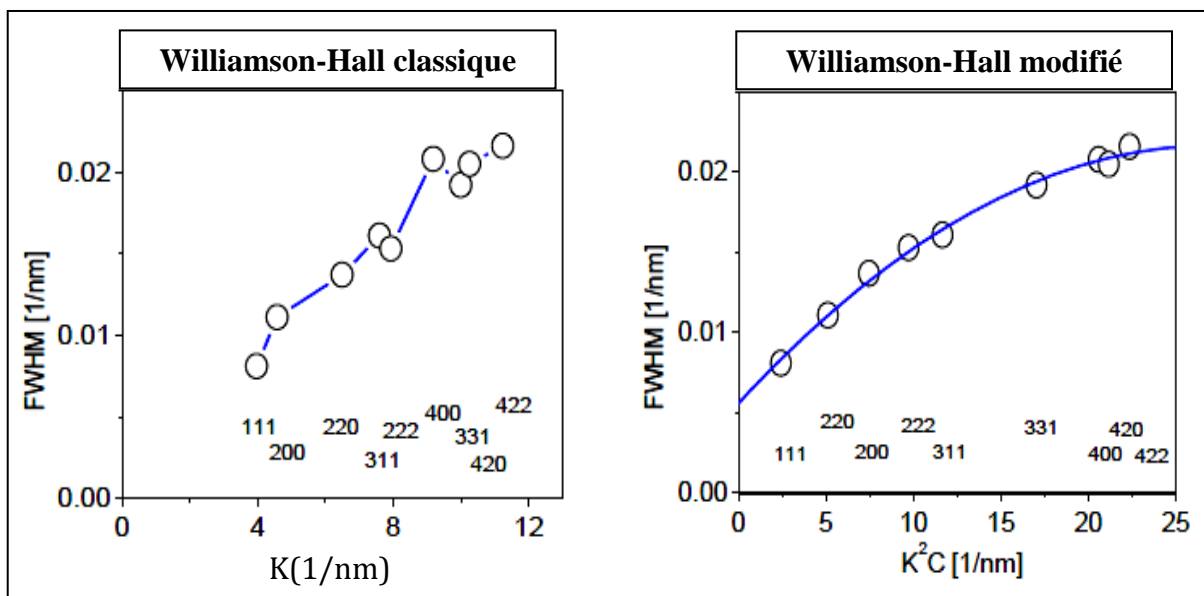


Figure III. 4 Tracés de Williamson –Hall classique et Williamson-Hall modifié pour SiC Nanocristallin fritté à 1800°C sous une pression de 5.5 GPA [10].

En supposant que les dislocations sont les principaux contributeurs à la contrainte, les données de diffraction des rayons sont analysées par la méthode de **Williamson- Hall modifiée (WHM)** [11-15].

Dans la méthode **WHM**, l'équation (2) a été modifiée pour présenter un facteur de contraste de dislocation  $C_{hkl}$  de sorte qu'il prend la forme [11, 14] :

$$(\Delta K)^2 = \left(\frac{0.9}{D_{MWH}}\right)^2 + \left(\frac{\pi b^2 \rho}{2B}\right) K^2 C_{hkl} \quad (III.1)$$

Où  $D_{MWH}$  est la taille moyenne des cristallites,  $\rho$  la densité de dislocation moyenne,  $\mathbf{b} = \mathbf{a} / \sqrt{2}$  (module Vecteur de Burgers pour le cristal **cfc**),  $B$  est une constante qui peut être prise comme égale à 10 [14]. Pour un cristal cubique poly cristallin non texturé, le facteur de contraste de dislocation moyen, le plan  $(\mathbf{h} \mathbf{k} \mathbf{l})$  est donnée par [11, 13] :

$$C_{hkl} = C_{h00} (1 - qH^2) \quad (III.2)$$

Où

$$H^2 = (h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2) / (h^2 + k^2 + l^2)^2 \quad (III.3)$$

Et  $q$  est un paramètre qui dépend des constantes élastique et du type de dislocations.

La constant d'anisotropie élastique  $A_i$  est donnée par [13]:

$$A_i = \frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}} \quad (III.4)$$

Où  $C_{11}$ ,  $C_{12}$  et  $C_{44}$  sont les constantes élastiques.

Les constantes élastiques, dans notre travail, ont été déterminées pour le Nickel, à partir du programme **ANIZC** [16]

#### III.2.1.1.4 Anisotropie des contraintes

L'anisotropie de la contrainte signifie que ni la **FWHM** ni les largeurs intégrales dans un tracé de **Williamson-Hall**, ni les coefficients de Fourier dans le tracé de **Warren-Averbach** sont des fonctions monotones de  $\sin\theta$  ou  $\sin^2\theta$ , respectivement.

La **figure III.3** : représente le diagramme de diffraction des rayons **X** des fibres revêtues de nickel. A titre de comparaison, on peut observer que la structure cristalline des couches de nickel pur a une structure **cfc** : cubique à face centré et le graphite pur une structure **hcp** : *hexagonal*, l'orientation préférentielle pour le nickel est **[111]**. Seulement **(002)** de réflexion de graphite est observée. En observons que l'élargissement des raies de diffraction est due à la déformation donc la création de dislocations, les résultats de diffraction des rayons **X** ont été analysées selon le modèle proposé par **Ungar et al.** [17,23]. Ce modèle est basé sur la modification du tracé **Williamson-Hall**:

$$\Delta K = \frac{0.9}{D} + \alpha' \left(\frac{K\hat{C}}{2}\right)^2 + O\left(\frac{K\hat{C}}{2}\right)^4 \quad (III.5)$$

Où :  $D$  est le paramètre de taille apparente correspondant à la valeur de largeur des pics à mi-hauteur  $FWHM$ ,  $\alpha'$  est la constante en fonction du rayon efficace extérieure de coupure de dislocations, le vecteur de **Burgers** et la densité de dislocations.  $K = 2 \sin \theta / \lambda$ , où  $\theta$  est l'angle de diffraction et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons-X.  $\Delta k = \cos \theta [\Delta 2\theta] / \lambda$ , où  $[\Delta 2\theta]$  est la valeur  $FWHM$  de pic de diffraction.  $C$  est le facteur de contraste moyen de dislocations en fonction des positions relatives du vecteur de diffraction, les vecteurs de Burgers et les vecteurs de lignes de dislocations et les constantes élastiques du cristal [17,18].  $O$  signifie termes d'ordre supérieur à  $K^2 C$ .

Les facteurs moyens de  $C$  ont été déterminés en utilisant le tracé **Williamson-Hall modifié** à l'insu de l'arrangement des dislocations existants. Sur la base de la théorie de l'élargissement de ligne causée par des dislocations il a été montré que les facteurs moyens de contraste de dislocation dans un non texturés échantillons poly-cristallins cubiques et hexagonales sont les fonctions suivantes des invariants des quatrième polynômes d'ordre des indices de Miller  $h k l$  [19].  $C$  est le facteur de contraste moyen de dislocations et peut être calculée en utilisant la formule suivante :

$$\hat{C} = \hat{C}_{h00} (1 - qH^2) \quad (III.6)$$

Où :  $\hat{C}_{h00}$  est le facteur de contraste de dislocations moyen pour  $h00$  et cette valeur aussi bien que les valeurs de  $q$  pour la dislocation vis pure et la dislocation de coin pure peut être déterminée par le calcul théorique [20,25],  $H^2 = (h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2) / (h^2 + k^2 + l^2)^2$ ,  $q$ ,  $A$  et  $B$  sont des paramètres dépendant des constantes élastiques et du caractère de dislocations dans le cristal et  $c/a$  est le rapport des deux constantes de réseau du cristal hexagonal.

Le tracé de **Williamson-Hall classique** de la largeur des pics à mi-hauteur  $FWHM$  pour l'échantillon de fibre de carbone revêtus de Nickel à l'état brut est présenté dans la **figure III.5** montre une anisotropie de contrainte forte causée par dislocations peut être bien observée. La valeur de  $q$  dans l'équation (III.6) des facteurs de contraste ont été déterminés par la méthode de **Williamson-Hall modifiée** décrite dans la section précédente. Les valeurs de  $q$  ont été calculés pour le système de glissement de la dislocation la plus courante dans le nickel avec le **vecteur de Burgers**  $b=a/2 [110]$  en utilisant les constantes élastiques suivantes de Nickel :  $C_{11} = 245 \text{ GPa}$ ,  $C_{12} = 148 \text{ GPa}$ ,  $C_{44} = 134 \text{ GPa}$  [17,23]. On a trouvé que les valeurs de  $q$  pour **dislocations vis pur** ou **dislocations coin purs** sont **2,76 ou 1,10**, respectivement [8].

## CHAPITRE III : Résultats et interprétations

La valeur expérimentale obtenue pour notre revêtement de nickel est **2,66**. Pour les échantillons analysés,  $q$  peut se déduire directement de l'analyse de profil de ligne du motif de diffraction. Pour l'expression de régression linéaire  $((\Delta K)^2 - \alpha)/K^2$  en fonction de  $H^2$ , le paramètre  $q$  a été déterminée comme illustré sur la **Fig.III.6** en prend la valeur  $\alpha = \left(\frac{0.9}{D}\right)$ . L'interception de  $H^2$  donne la valeur de  $1/q$ .

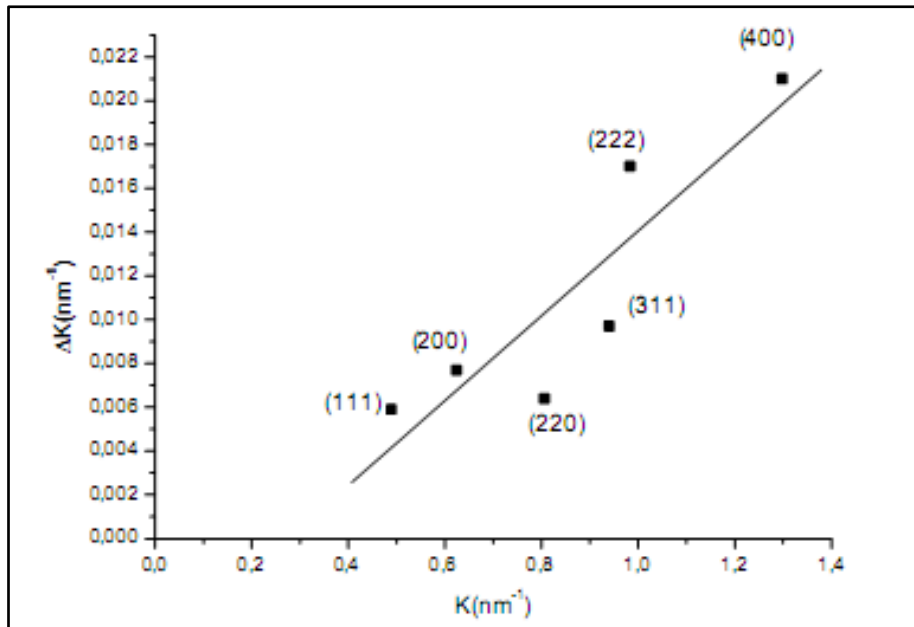


Figure III. 5 Le classique de Williamson-Hall plot de la FWHM pour le nickel , $\Delta K = FWHM \cos \frac{\theta}{\lambda}$ ,  $K = 2 \sin \theta / \lambda$  . Le FWHM des réflexions individuelles ne montrent aucun comportement monotone avec le nombre d'onde K.

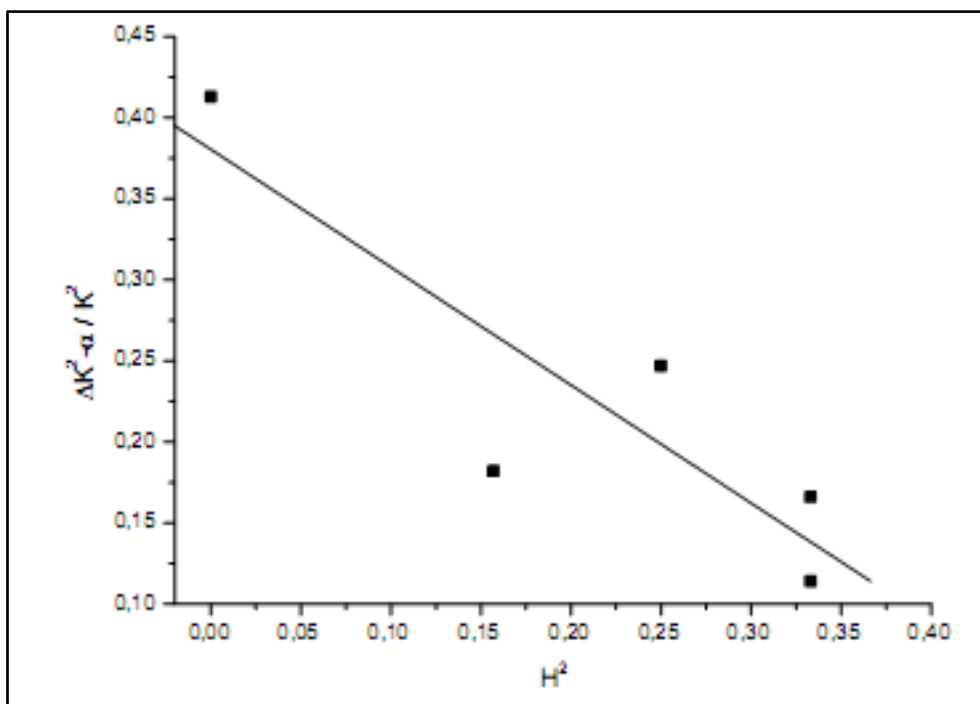
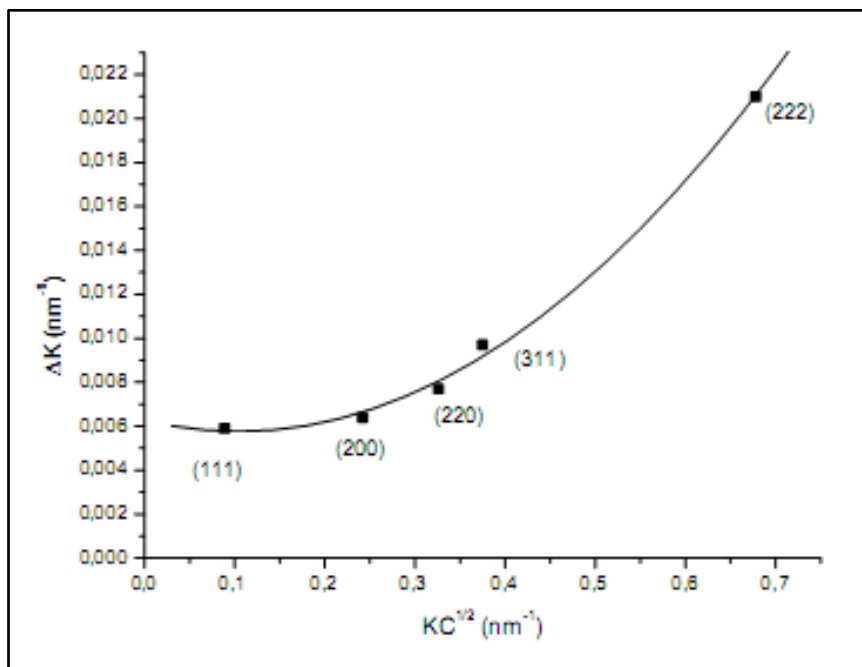


Figure III. 6 Détermination du paramètre q de Nickel

Le rapport :  $q_{mes}/q_{cal} \approx 0.96$ . L'interprétation de ce résultat est que le caractère des dislocations [8] en vigueur est de **96%** et **4%** bord vis. En appliquant, cependant, le tracé de **Williamson-Hall modifiée**, telle que donnée dans l'équation (III.5) et en utilisant les facteurs de contraste moyen, **Fig.III.7** : est obtenu. La figure montre que la **FWHM** des profils de pointe suivre le tracé de **Williamson-Hall modifié** d'une manière quasi parfaite.

On voit que les valeurs de **FWHM** ( $\Delta K$ ) suivent une courbe quadratique lisse. Cette courbe est parabolique dans la nature, cet élargissement dans les échantillons analysés est principalement dû à la dislocation induite par la tension anisotrope.

De l'interception de l'axe ( $\Delta K$ ) la taille apparente ( $D$ ) correspondant au volume pondéré de colonnes des longueurs moyennes des cristallites est évaluée. L'intersection de la meilleure régression linéaire à  $K = 0$  donne la taille apparente de  $D = 166 \text{ nm}$ . Il est clair que la taille apparente déterminée à partir procédure de **Williamson Hall modifiée** est plus petite que la taille apparente obtenue à partir de la méthode classique ( $D = 200 \text{ nm}$ ).



**Figure III. 7 la modification de Williamson-Hall plot de la FWHM pour revêtement de Nickel. La correction de contraste échelles l'abscisse résultant en une augmentation monotone de la valeur FWHM.**

### III.2.2.ANALYSES PAR MEB

- **Étude morphologique**

L'état de surface d'un échantillon est une donnée importante dans la compréhension de quelques propriétés telle que la morphologie, la rugosité et la taille des grains. Le contrôle de la forme des nanoparticules est d'une importance capitale pour des applications en nanotechnologie. La morphologie des couches minces de fibre de carbone revêtu de Nickel

## CHAPITRE III : Résultats et interprétations

---

dépend des conditions d'élaboration par la technique **CVD** de la société **INCO-FIBER®**. Les couches ont une morphologie granulaire dont les grains sont très petits et nanométriques. L'échantillon de fibre contient des grains homogènes et la taille des grains est de l'ordre du nanomètre pour le Ni.

La morphologie des fibres de carbone revêtues de Nickel à l'état brut est montrée sur la figure III.8. Les fibres de carbone (non traitées) sont toutes recouvertes de Nickel sous forme de revêtement homogène (Figure III.8.B).

Dans la figure III.8 **A, C, D, E, F** de L'image (**MEB**) , montre des défauts ponctuels et linéaires, conduisent à l'observation des phénomènes de dislocation.

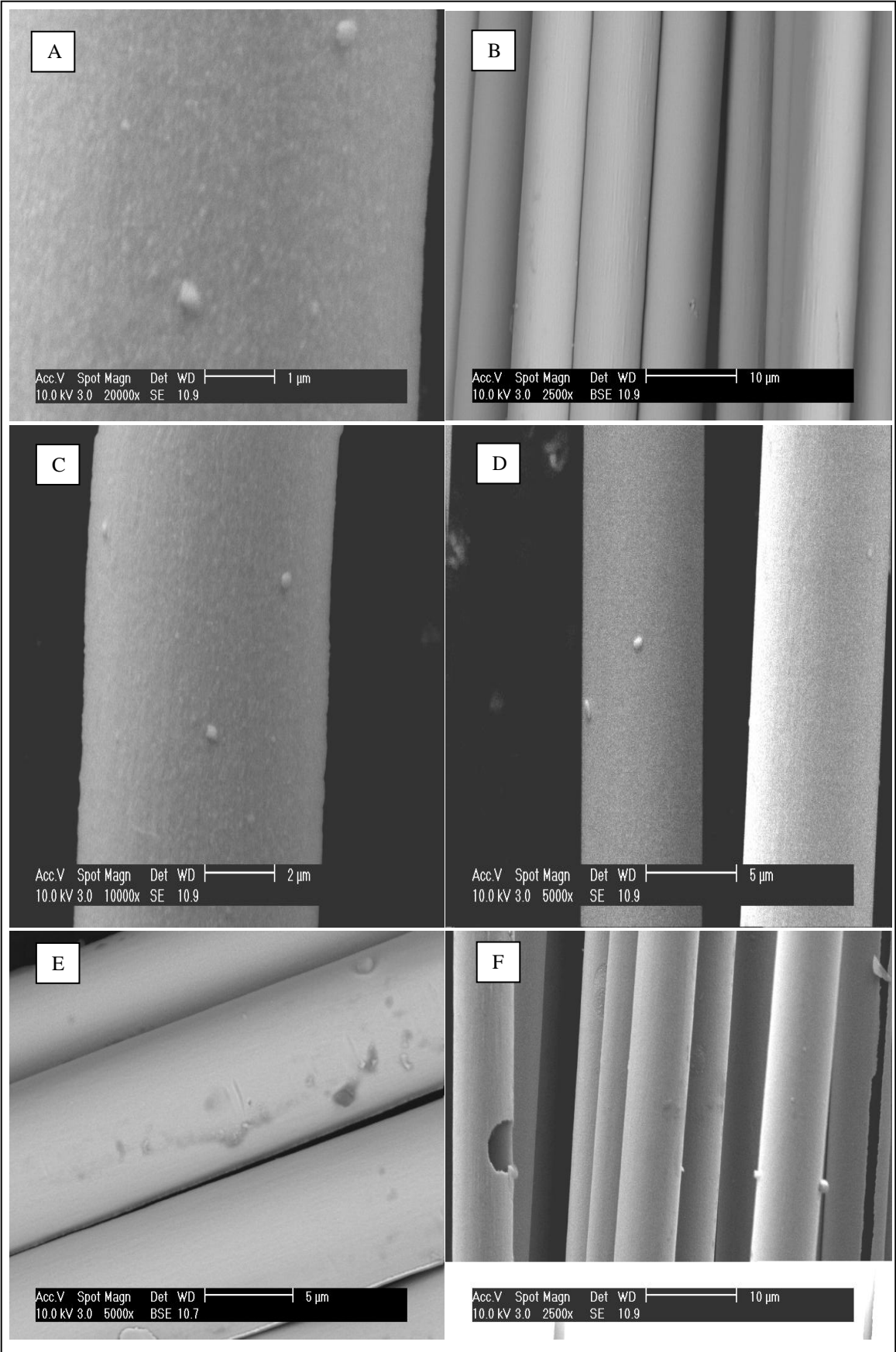


Figure III. 8 Morphologie des fibres de carbone revêtu de Nickel à l'état brut.

### III.2.3. ANALYSES PAR LA METHODE DE QUATRE POINTES :

La résistivité est une caractéristique importante dans l'étude des nanomatériaux. Nous avons étudié la résistivité en fonction de courant dans l'échantillon à l'état brute, dans notre cas d'un échantillon d'épaisseur ( $w < 0.1652\text{mm}$ )

$$\rho = 4.532 \cdot w \cdot v / I \text{ (}\Omega \cdot \text{cm)}$$

w : épaisseur de l'échantillons, notre cas  $7\mu\text{m}$

V : potentiel

I : courant,  $s=1\text{mm}$

**Tableau III. 2 Résultats de fibre état brute**

<i>V(mv)</i>	<i>I(mA)</i>	<i><math>\rho(\Omega \cdot \text{cm})(10^{-4})</math></i>
<i>6.03</i>	<i>5</i>	<i>38,259144</i>
<i>6.42</i>	<i>10</i>	<i>20,366808</i>
<i>6.42</i>	<i>20</i>	<i>10,183404</i>
<i>6.39</i>	<i>40</i>	<i>5,067909</i>

#### III.2.3.1 Résistivité en fonction du courant

En se référant de nouveau à la figure III.9, on remarque que pour une température donnée, la variation des mesures de résistivité présente un schéma très similaire d'un cas de température à l'autre. En fait, on remarque que la résistivité mesurée diminue avec une augmentation du courant.

Et d'autre part, à l'augmentation de la température qui accroît la taille des grains, par conséquent les joints de grains sont diminués et les mailles sont de plus en plus renforcées, engendrant ainsi l'augmentation de la conductivité électrique et la diminution de la résistivité [41,42].

Cette caractéristique a été également observée par Zantout [2] qui l'explique avec la relation entre la résistance de contact des électrodes d'application de courant et la surface du composite. Suivant cette logique, il est vrai que la résistance de contact pour les métaux, tel le cuivre, diminue avec une augmentation du courant [3] et le principe serait similaire pour l'interface fibre revêtus de Nickel. Pour un courant donnée, des points locaux se forment à l'interface entre deux matériaux afin de faire circuler le courant [4, 5]. Lorsque le courant augmente, la température augmente également sous l'effet Joule, et les matériaux à l'interface deviennent légèrement plus souples, ce qui change les propriétés de l'interface en créant de nouveaux points locaux et donc en diminuant la résistance d'interface [2].



Ceci serait toujours vrai dans le cas des matériaux composites qui présentent une surface encore hétérogène à l'interface, c'est-à-dire un composé de fibres. Cette explication concerne les contacts de courant.

Pour les contacts de mesure de la tension, le courant circulant dans le pico-ampèremètre est très faible. Il est possible qu'un courant plus élevé dans l'échantillon crée un léger échauffement des fibres, ce qui les rendrait plus conductrices. En effet, la figure III.9 : montre qu'une température plus élevée résulte en une résistivité plus faible. Il est également possible qu'un courant plus élevé permette une meilleure transition du courant vers les couches inférieures de fibres de carbone. Ces hypothèses restent à vérifier.

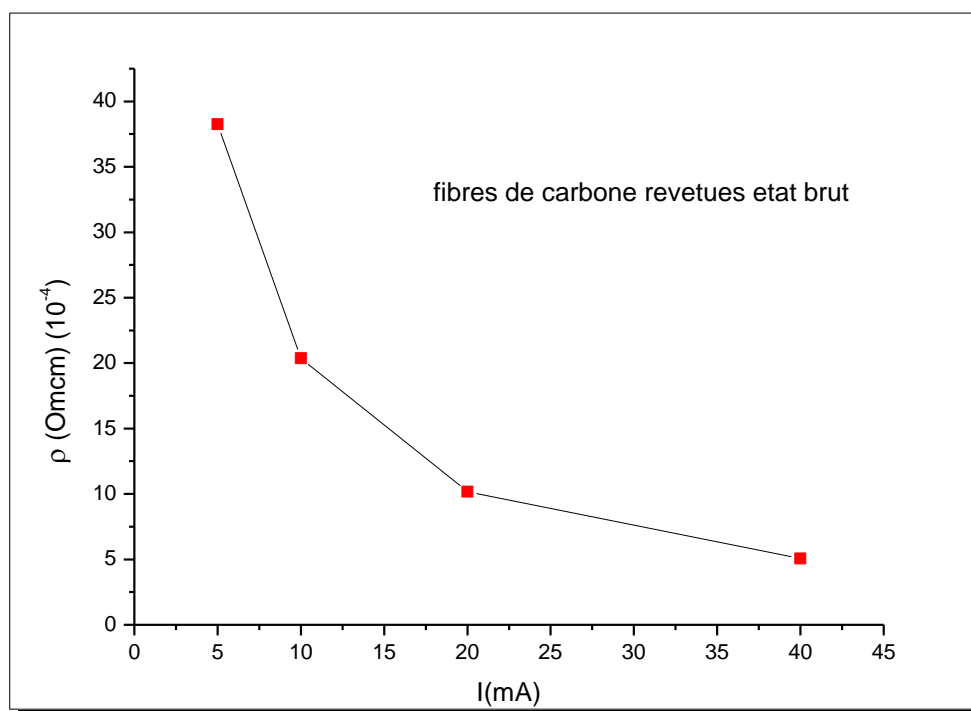


Figure III. 9 Résistivité en fonction du courant état brut

### III.3. CARACTERISATIONS CRISTALLOGRAPHIQUE ET MICROSCOPIQUES ( sous vide)

#### III.3.1. Analyses radio cristallographiques par DRX

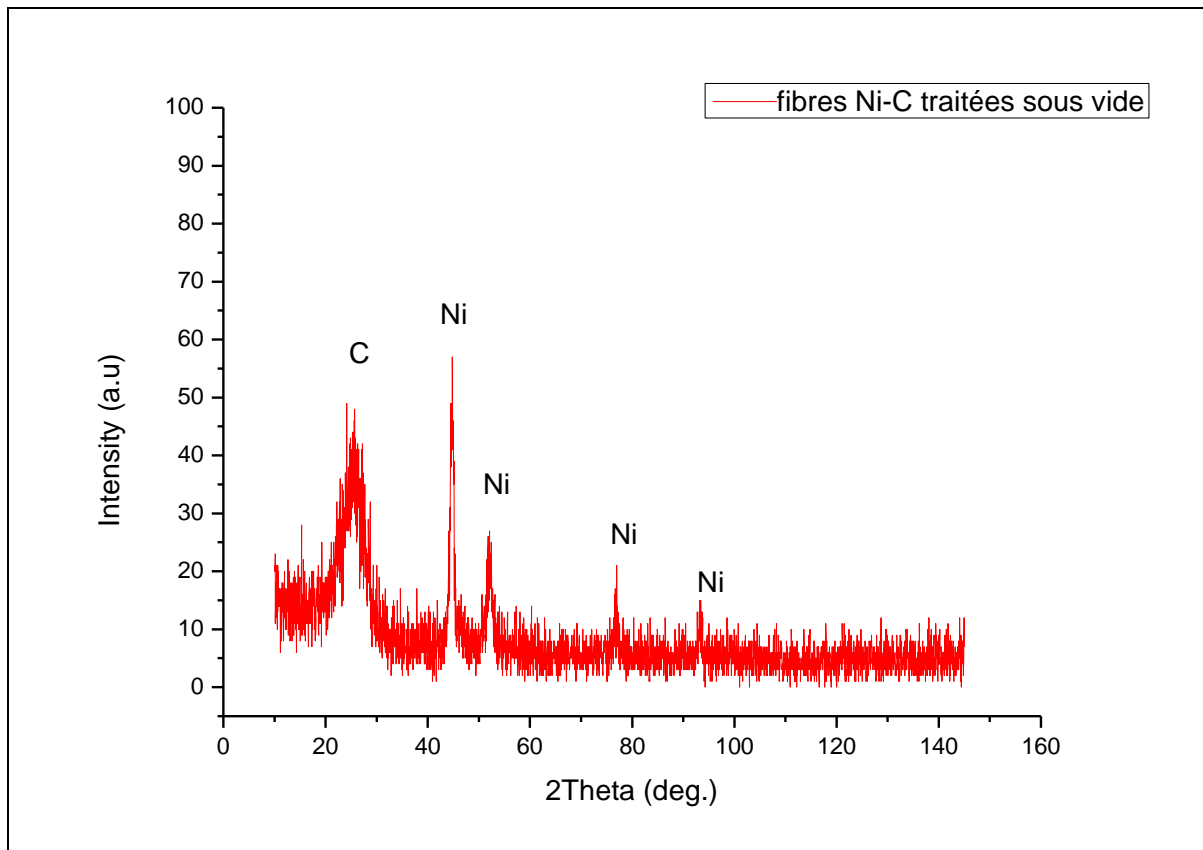
##### III.3.1.1. Analyse des échantillons sous vide à $500^{\circ}\text{C}$

Le recuit sous vide à la température  $500^{\circ}\text{C}$  pendant *60 minutes*, engendre un changement appréciable sur Les largeurs des pics à mi-hauteur (*FWHM*) et apparaissent des pics supplémentaires sur le diffractogramme (*figure III.10*). Ces pics sont identifiés en utilisant les fiches **ASTM (JCPDS, 1998)** : Phases de **carbone** et de **Nickel** dont les pics

(002) pour la phase de carbone, (111) (200) (220) pour le nickel, toutes ces phases sont positionnées aux angles  $2\theta = 25.32^\circ$  ;  $44.69^\circ$  ;  $52.02^\circ$  ;  $92.96^\circ$  et  $121.16^\circ$  respectivement.

### III.3.1.1.1. Détermination de la taille des cristallites par la méthode de Scherrer

Le calcul de la taille moyenne des cristallites a été effectué en considérant les trois pics (002) (111) et (222) correspondants aux deux phases de carbone et de Nickel, la taille moyenne des cristallites de la carbone  $\langle D \rangle = 2.037 \text{ nm}$  et  $\langle D \rangle = 50.8 \text{ nm}$  de Nickel.



**Figure III. 10** Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon de fibre de carbone revêtus de Ni traité sous vide à  $500^\circ\text{C}$  pendant 60 minutes.

### III.3.1.1.2. Détermination de la taille des cristallites par la méthode de Williamson-Hall

Le diagramme de diffraction des rayons X de l'échantillon recuit de 1 h à  $500^\circ\text{C}$  est représenté dans la **Figure.III.10**. La méthode classique de Williamson-Hall permet le tracé de **FWHM** pour les fibres revêtues de nickel recuites (**Figure. III.11**) montre une anisotropie de contrainte forte causée par les dislocations peut également être bien observée.

La valeur expérimentale obtenue pour le revêtement de nickel recuit est **2,73** (**Figure. III.12**). Le rapport :  $q_{\text{mes}}/q_{\text{cal}} \approx 0.97$ . L'interprétation de ce résultat est que le caractère des dislocations en vigueur est de **97% coin** et **3% vis**. Le tracé par la méthode de **Williamson-Hall modifiée** de la **FWHM** est représenté sur la **figure III.13**. On voit que les valeurs de **FWHM** ( $\Delta K$ ) suivent une courbe lisse. Cette courbe est quadratique de forme gaussienne.

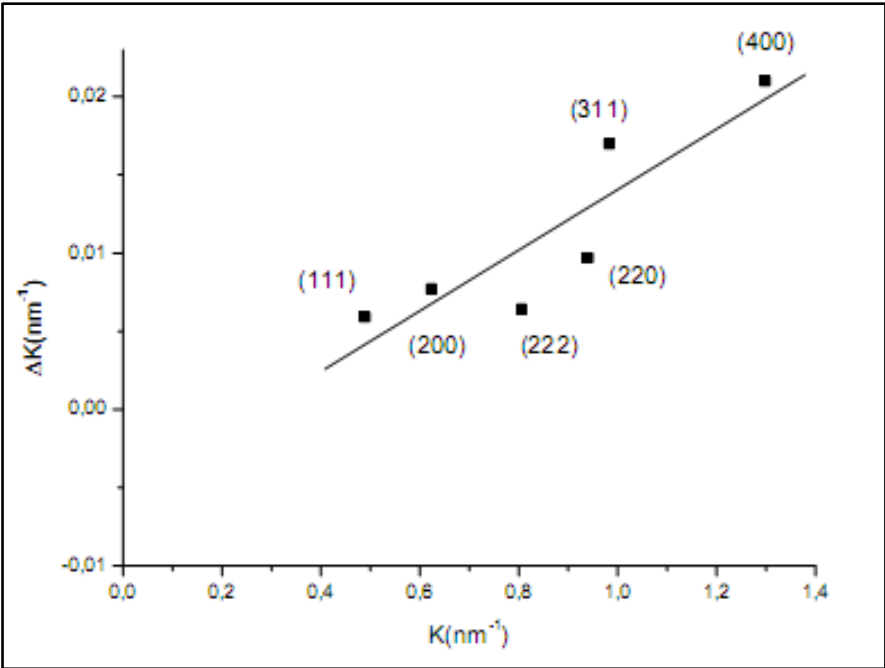


Figure III. 11 Le tracé de Williamson-Hall classique de la FWHM pour fibres de carbones revêtues de Nickel recuites.

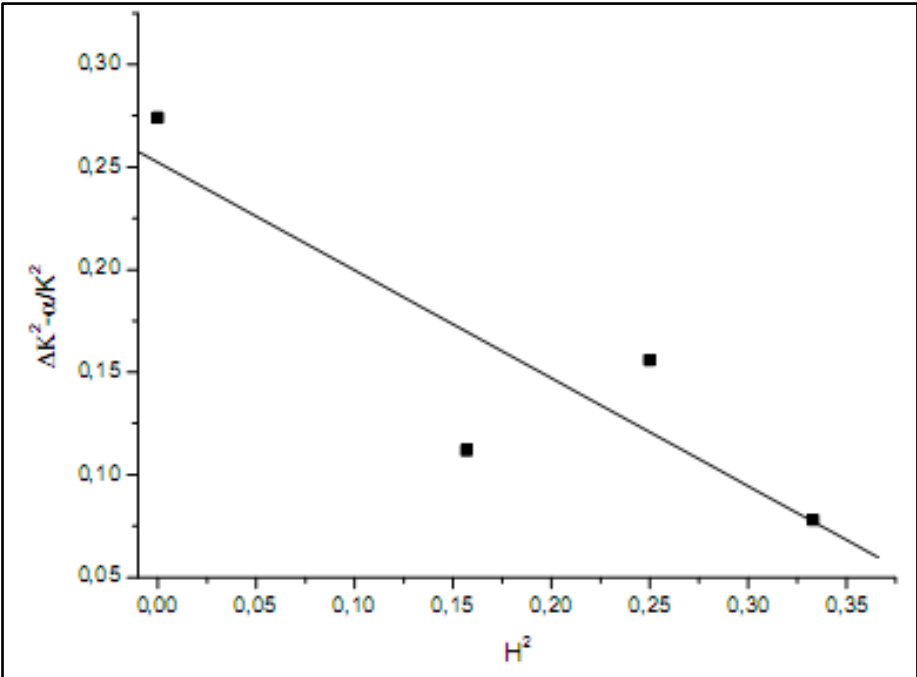


Figure III. 12 Determination of the parameter q for annealed Nickel coating [9]

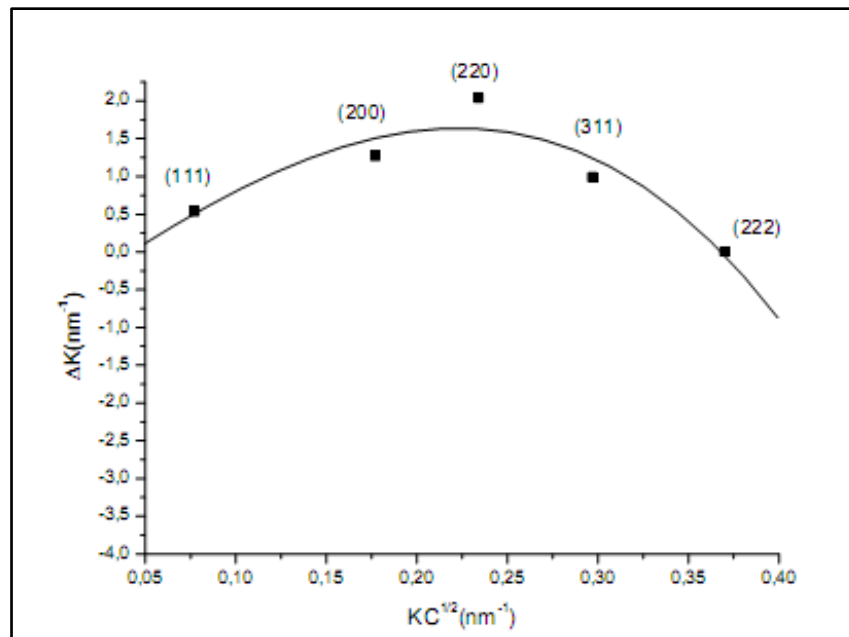


Figure III. 13 Modified Williamson-Hall plot of the FWHM for annealed Nickel [9]

### III.3.2.ANALYSES PAR MEB

- Etude morphologique

Les fibres de carbone revêtues de nickel (*NCCF*) sont produites en utilisant un procédé de dépôt chimique en phase vapeur (*CVD*). Ils sont constitués de fibres de carbone de **6-8 microns** de diamètre qui sont revêtues d'un film de Ni (99,97%) à 80 nm d'épaisseur et présentent de bonnes propriétés de surface qui les rendent aptes à être utilisés comme détecteurs et réflecteurs de matières nucléaires.

Les échantillons traités thermiquement à **500°C** sous vide ne sont formés que par du graphite et du nickel. Il a montré que les couches ont une morphologie granulaire dont les grains sont très petits et nanométriques. L'échantillon de fibre contient des grains homogènes et la taille des grains est de nanomètre pour le **Ni**.

Donc la morphologique des fibres de carbone revêtues de Nickel à l'état traité sous vide est similaire à l'état brute. Pour ces fibres de carbone (traitées sous vide) sont toutes recouvertes par de Nickel sous forme de revêtement homogène avec une variation des tailles des grains.

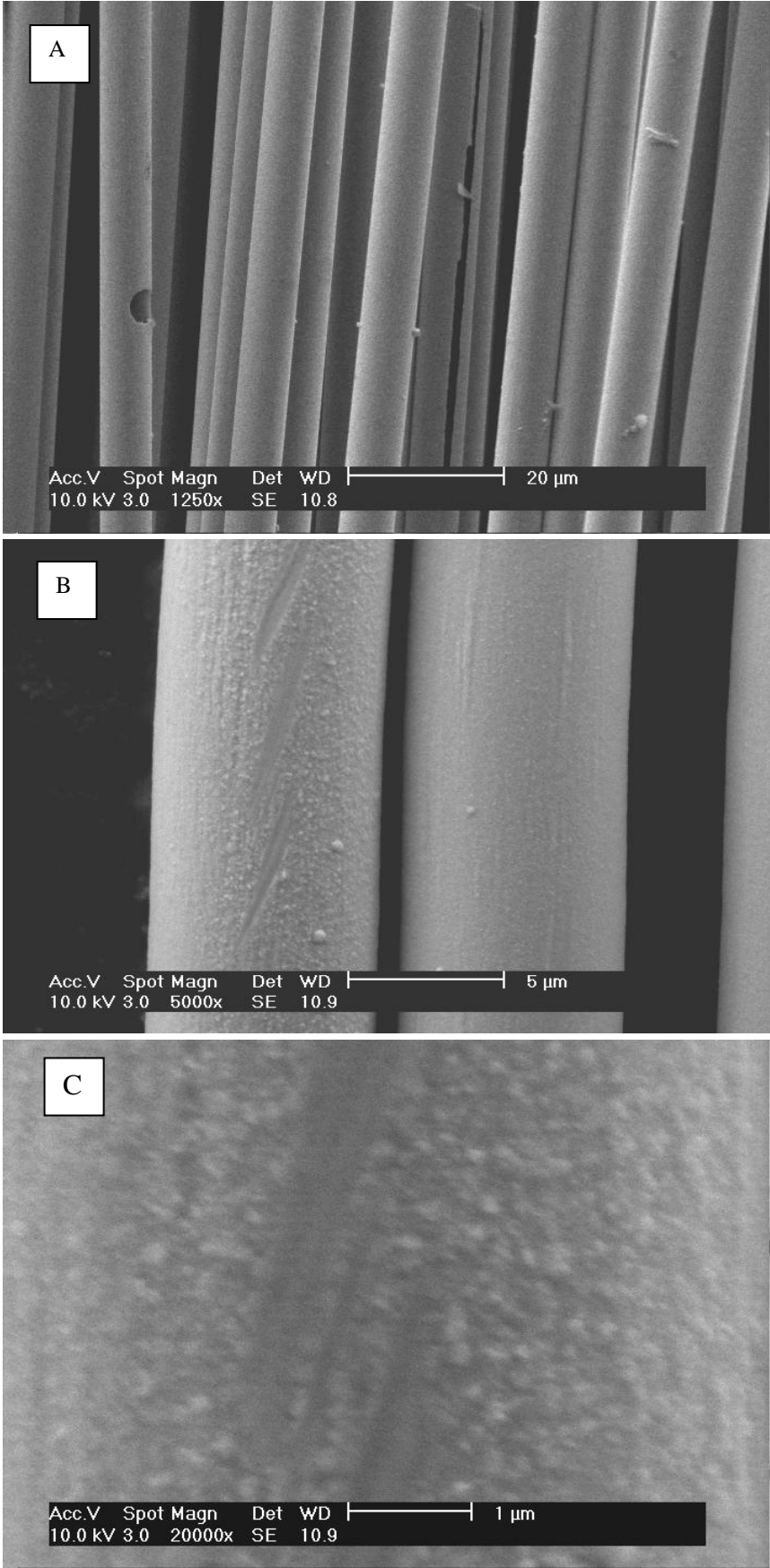


Figure III. 14. A, B, C : Fibres de carbone revêtues de Nickel recuites sous vide 1heure à 500°C-Image MEB

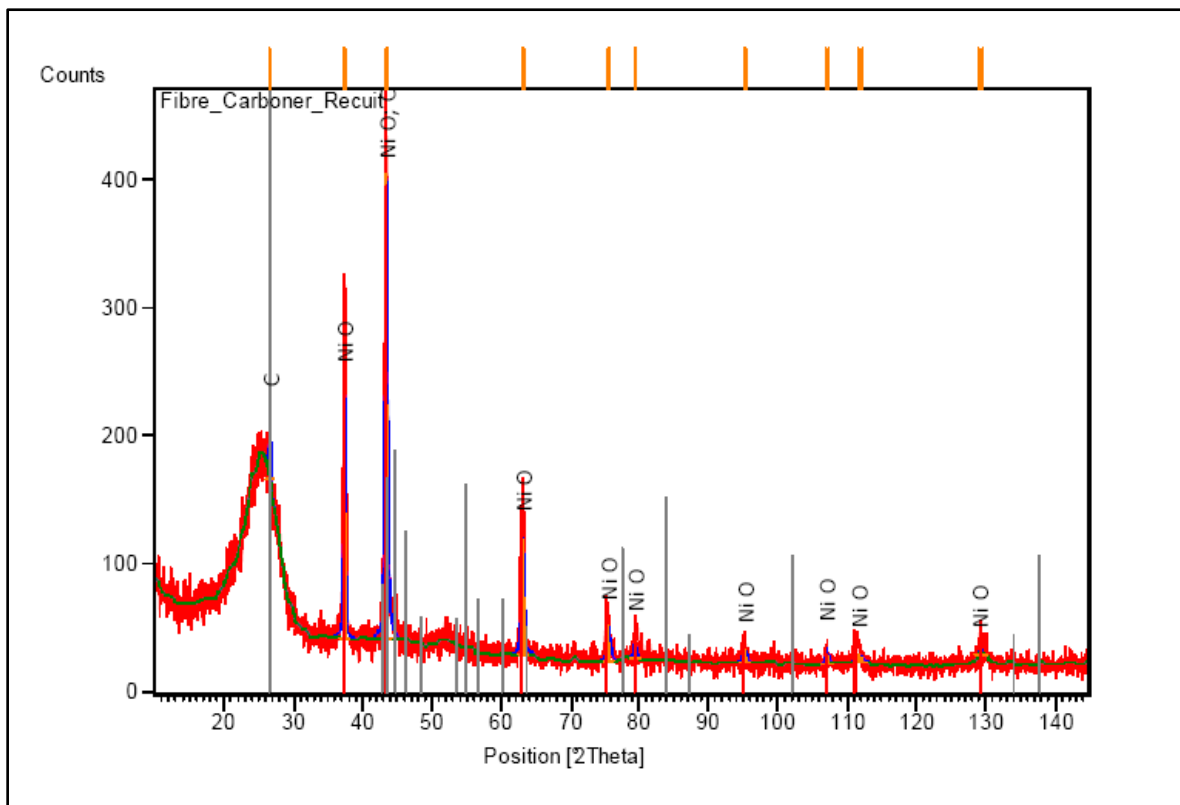
### III.4. CARACTERISATIONS CRISTALLOGRAPHIQUE ET MICROSCOPIQUES (A L'AIR LIBRE)

#### III.4.1. Analyse des échantillons à l'air libre à 500<sup>0</sup> C

Le recuit à l'air libre à température **500°C** pendant **60 minutes**, engendre un changement important sur Les largeurs des pics à mi-hauteur (**FWHM**) et apparaissent des pics supplémentaires sur le diffractogramme (**figure III.14**). Ces pics sont identifiés en utilisant les fiches **ASTM (JCPDS, 1998)**. Il ressort la formation d'une nouvelle phase d'oxyde de Nickel **NiO** [6] sous forme **CFC** : cubique à face centré en plus de la phase de carbone ;

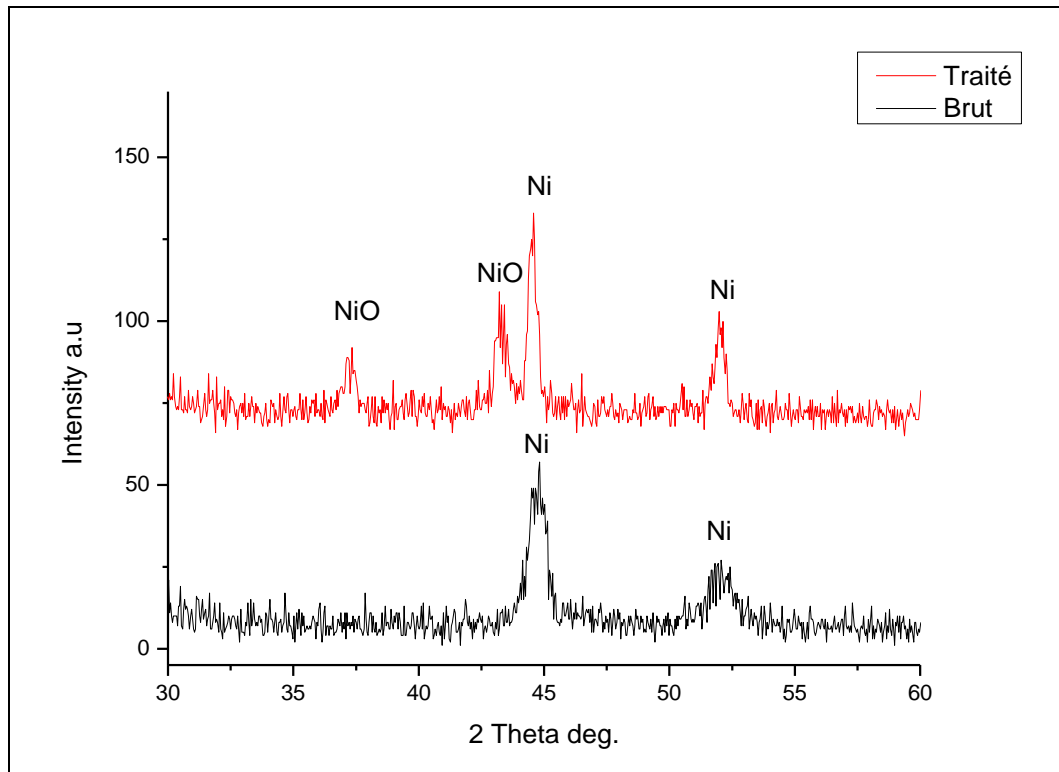
##### III.4.1.1. Détermination de la taille des cristallites par la formule de Scherrer

Le calcul de la taille moyenne des cristallites a été effectué en considérant les deux pics (**002**) (**111**) correspondants aux deux phases de carbone et **NiO** et permet d'obtenir **<D>=27.21 nm** pour la carbone et de **<D>=30.427nm** pour **NiO** [7,9].



**Figure III. 15 Diagramme de diffraction de rayons X de l'échantillon de fibres de carbone revêtues de Ni traitées à l'air libre à 500°C pendant 60 minutes.**

La figure III.15 montre, à titre comparatif les deux diagrammes de diffraction issus respectivement des fibres **Ni-C** traitées sous vide et oxydées à **500°C**, leur superposition permet de distinguer clairement les pics issus de la phase **NiO**.



**Figure III. 16 Diagrammes de diffraction de rayons X des échantillons de fibre de carbone revêtues de Ni traitées sous vide à l'air libre à 500°C.**

#### III.4.1.2. Détermination de la taille des cristallites par la méthode de Williamson-Hall

La figure III.16 montre le diagramme de diffraction des rayons X de fibres de carbone revêtues de Nickel oxydées, qui sont formées exclusivement d'une phase cubique à face centrée FCC : l'oxyde de nickel (**NiO**) et d'une phase de structure hexagonale (HCP) : le graphite. La méthode de Williamson-Hall classique permet de tracer la FWHM pour les fibres revêtues de nickel oxydées Figure III.17. Aucune contrainte d'anisotropie causée par des dislocations ne peut être observée. De l'interception de l'axe  $\Delta K$  la taille apparente ( $D$ ) correspondant aux volumes moyens pondérés de colonnes de longueurs des cristallites est évaluée.

L'intersection de la meilleure régression linéaire à  $K=0$  donne la taille apparente de  $D=4,7$  nm. Nous notons également un changement dans la texture du revêtement de l'orientation (111) à (200), l'oxyde de Nickel (**NiO**) sous forme cubique à faces centrées (type de structure : NaCl) ( $a = 0,417$  nm) [21,26], et la taille moyenne de grain d'environ 30 nm, est présente avec du graphite. Le tableau.III.3 résume les différentes phases rencontrées dans cette étude et les paramètres de réseau mesurés et calculés.

Tableau III. 3 Paramètres du réseau des différentes phases dans les fibres Ni-C [3]

Phase	Paramètre cristallin (nm) (As-received)	paramètre cristallin (nm) (Heat treated 1h-5000C)	paramètre cristallin (nm) (Oxidized 1h-500-C)	JCPDS-ICDD [15]
carbone (HCP) (0002)	c = 0.7031	c = 0.7031	c = 0.6695	c = 0.67241
Nickel (FCC)	a = 0.3525	a = 0.3524	--	a = 0.35232
NiO (FCC)	--	--	a = 0.4170	a = 0.41773
1P63/mmc, JCPDS-ICDD (41-1487)				
2Fm3m, JCPDS-ICDD (04-0850)				
3Fm3m, JCPDS-ICDD (47-1049)				

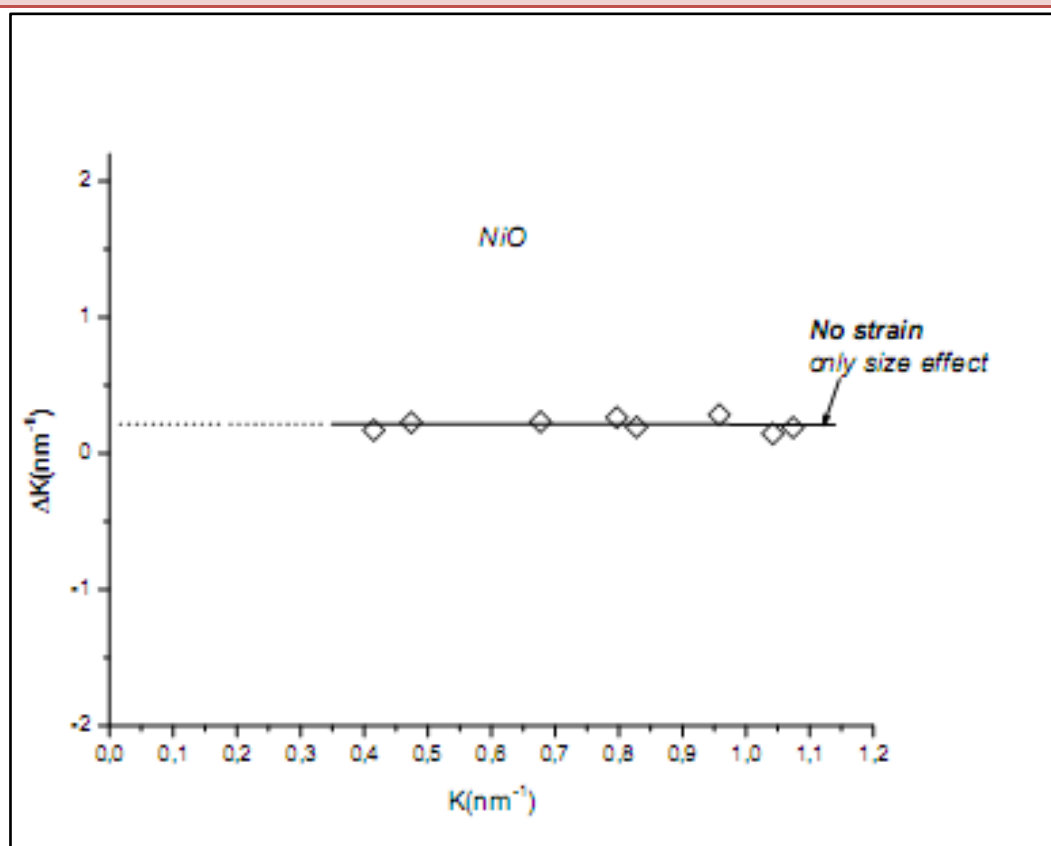


Figure III. 17 Tracé de Williamson-Hall classique de la phase NiO nanostructurée dans un échantillon de carbone Nickel oxydé n'ayant aucune déformation, effet de taille seulement. [3]

### III.4.2. ANALYSES PAR MEB

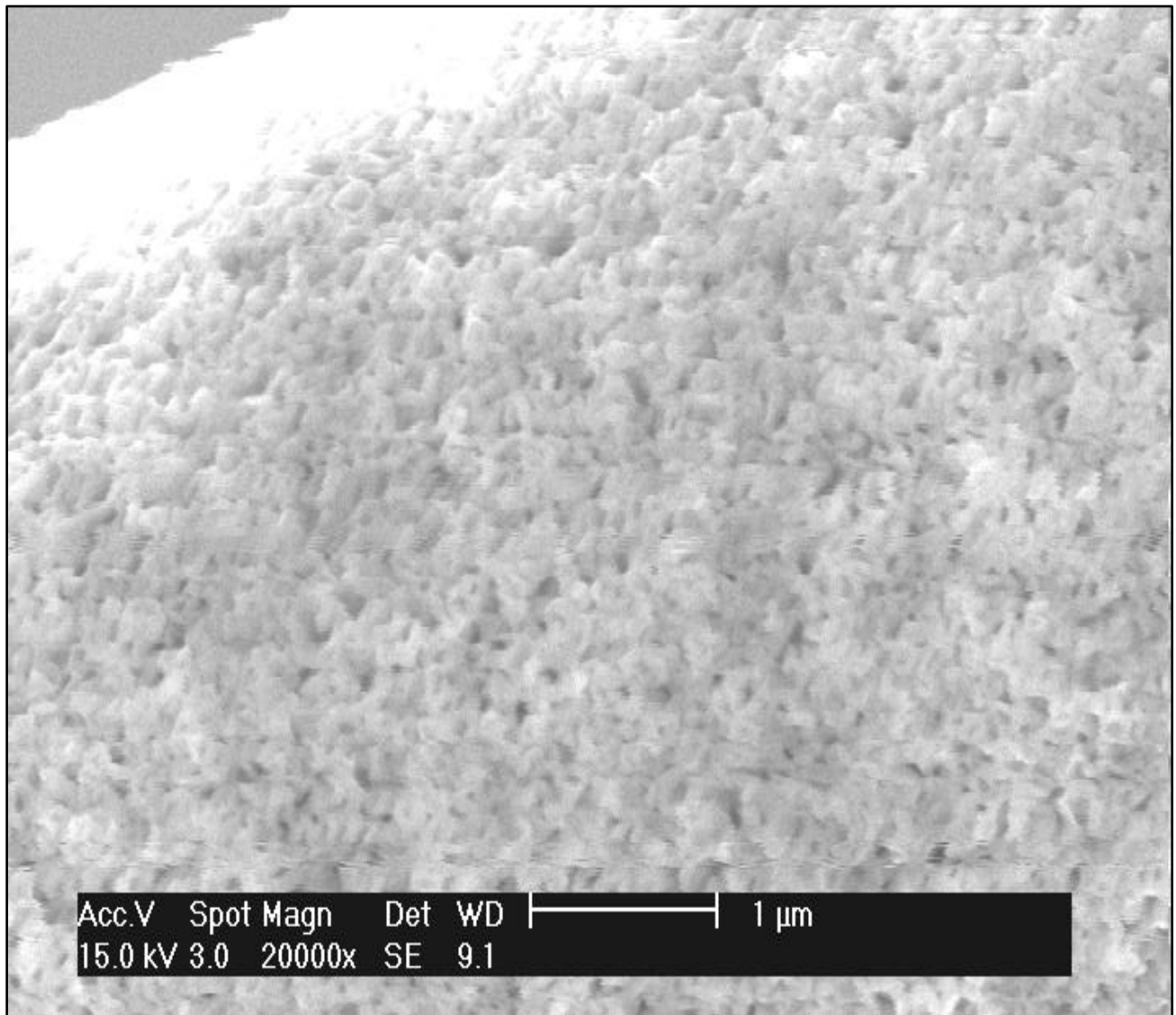
#### Etude morphologique

Les fibres oxydées dans l'air à 500°C pendant 1 heure sont constituées d'une couche de NiO contenant des fissures périodiques d'aspect gommé. Ces fissures peuvent constituer une barrière thermique. Par conséquent, le dépôt NiO ainsi obtenu peut être considéré, à priori,



comme un revêtement de barrière thermique (*thermal barriere coating* : *TBC*) qui peut avoir diverses applications.

On conclut que la voie d'oxydation à l'air libre, on ne conduit que à la formation du **NiO** nanostructure à structure cubique ( $a = 0,4195 \text{ nm}$ ) et une granulométrie moyenne d'environ **30nm** avec du graphite. La figure III.17 montre une morphologie de type nano-fibreux sous forme tridimensionnelle de **NiO**.



**Figure III. 18 Morphologie de NiO en Nano-fleur.**

Le monoxyde de nickel **NiO** est un matériau fonctionnel qui a de nombreuses applications en particulier dans la dernière décennie. Parmi les plus importantes et les plus attrayantes, on peut citer l'utilisation comme filtres optiques actifs, les films électro-chromés [22], les capteurs de gaz [23,28], les supra condensateurs électrochimiques [24] et les matériaux d'électrodes pour les batteries au lithium-ion [25] ou les nanostructures bio sensibles au glucose [26]. Plusieurs techniques sont utilisées pour produire **NiO** hydro

## CHAPITRE III : Résultats et interprétations

---

thermiquement, par pulvérisation cathodique (**PVD**) ou **CVD**. Cependant, la technique la plus simple, qui reste très accessible, est l'oxydation dans l'air à des températures supérieures à **400°C**. Le nickel est conducteur, magnétique et résistant à la corrosion.

Lors du remplacement du nickel par le composé **Ni (X: C)**, nous visons à améliorer la qualité des matériaux nanostructures (*structure / propriétés physico-chimiques*) qui peuvent s'oxyder lors de l'utilisation, la couche d'oxyde formée pourrait modifier les propriétés de surface du revêtement. La formation de **NiO** par simple oxydation à l'air conduit à la formation de nanostructures dont la croissance a lieu à partir de la couche de nickel. Le processus exact devrait probablement mettre la diffusion et l'échange d'atomes d'oxygène sur la surface déjà nanostructurée du nickel qui lui-même est déposé sur les fibres de carbone. Nous sommes devant une situation telle que la nanofibre au nickel donne lieu à des couches de **NiO** probablement par effet Kirkendall tel que proposé par la Référence [32].

Dans le cadre de cette étude, nous avons été intéressés par l'oxydation à **500°C** de fibres **Ni-C** nanocristallines. **NiO** qui a été synthétisé avec succès à partir d'une simple voie d'oxydation à l'air est le protoxyde de nickel) **FCC (a = 0.4195 nm)** modifiant les propriétés de la surface du revêtement Nickel. Nous pouvons montrer que l'oxydation a conduit à une augmentation de la taille moyenne des grains de carbone et de nickel en ce qui concerne les échantillons élaborés et traités thermiquement à **500°C** sous vide. Dans ce cadre, on s'intéresse à l'oxydation à **500°C** de fibres **Ni-C** nanocristallines qui ont été analysées après oxydation par diffraction des rayons X Figure III.15.

La Figure III.19 montre la morphologie des fibres de carbone revêtues de Nickel à l'état traité à l'air libre par microscopie électronique à balayage.

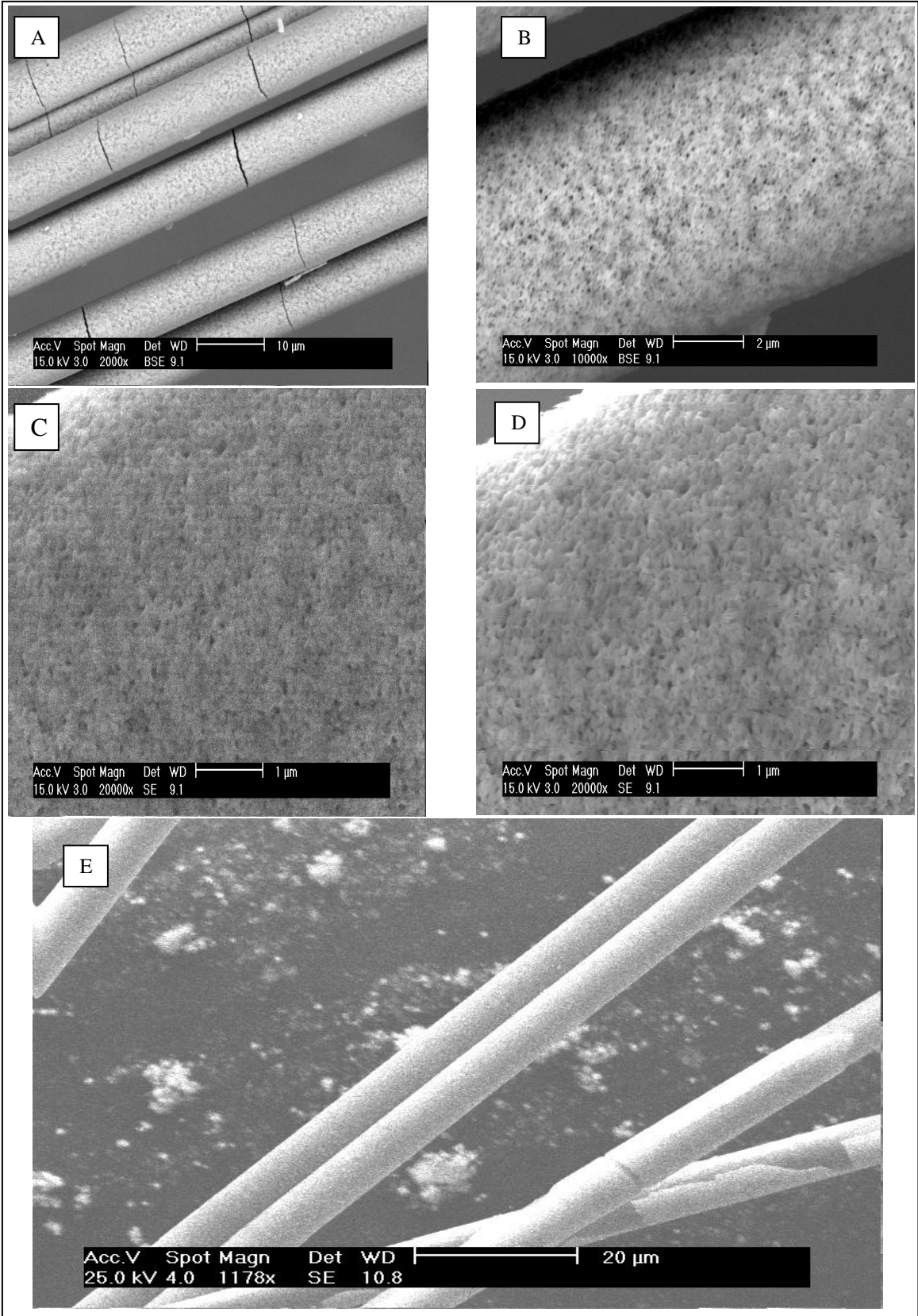


Figure III. 19 Morphologie des fibres de carbone revêtues de Nickel à l'état traité à l'air libre.

### III.4.3. ANALYSES PAR LA METHODE DE QUATRE POINTES :

La résistivité est une caractéristique importante dans l'étude des nanomatériaux. Nous avons étudié la résistivité en fonction de courant dans l'échantillon à l'état traité à l'air libre, dans notre cas d'un échantillon d'épaisseur ( $w < 0.1652\text{mm}$ )

$$\rho = 4.532 \cdot w \cdot v / I \text{ (}\Omega \cdot \text{cm)}$$

- $w$  : épaisseur de l'échantillon, notre cas  $7\mu\text{m}$
- $V$  : potentiel
- $I$  : courant,

**Tableau III. 4: Fibres état traité**

V(mv)	I(mA)	$\rho(\Omega \cdot \text{cm}) (10^{-4})$
0.1	5	0,63448
0.2	10	0,63448
0.34	20	0,539308
0.72	40	0,539308

#### III.4.3.1. Résistivité en fonction du courant

La détermination de la résistivité est une étape importante dans la caractérisation électrique des nanomatériaux. Nous avons étudié la variation de la résistivité des fibres revêtues de Nickel traitées en fonction du courant (figure III.20).

On remarque que la résistivité de l'échantillon de fibre traité à  $500^\circ\text{C}$  à l'air libre reste constante entre  $I=5\text{mA}$  et  $I=10\text{mA}$  de l'ordre ( $0.6 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ), ensuite elle diminue avec l'augmentation de courant de  $I=20\text{mA}$  à  $I=40\text{mA}$  de l'ordre ( $0.5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ).

La diminution de la résistivité pour les fibres oxydées peut être due à l'augmentation de mobilité des porteurs par l'introduction des atomes d'oxygène dans le Nickel. A titre comparatif, on a reporté sur le même graphe, la variation de la résistivité avec le courant pour les fibres bruts, cette dernière diminue de façon exponentielle avec le courant, voir §III.2.2.2.

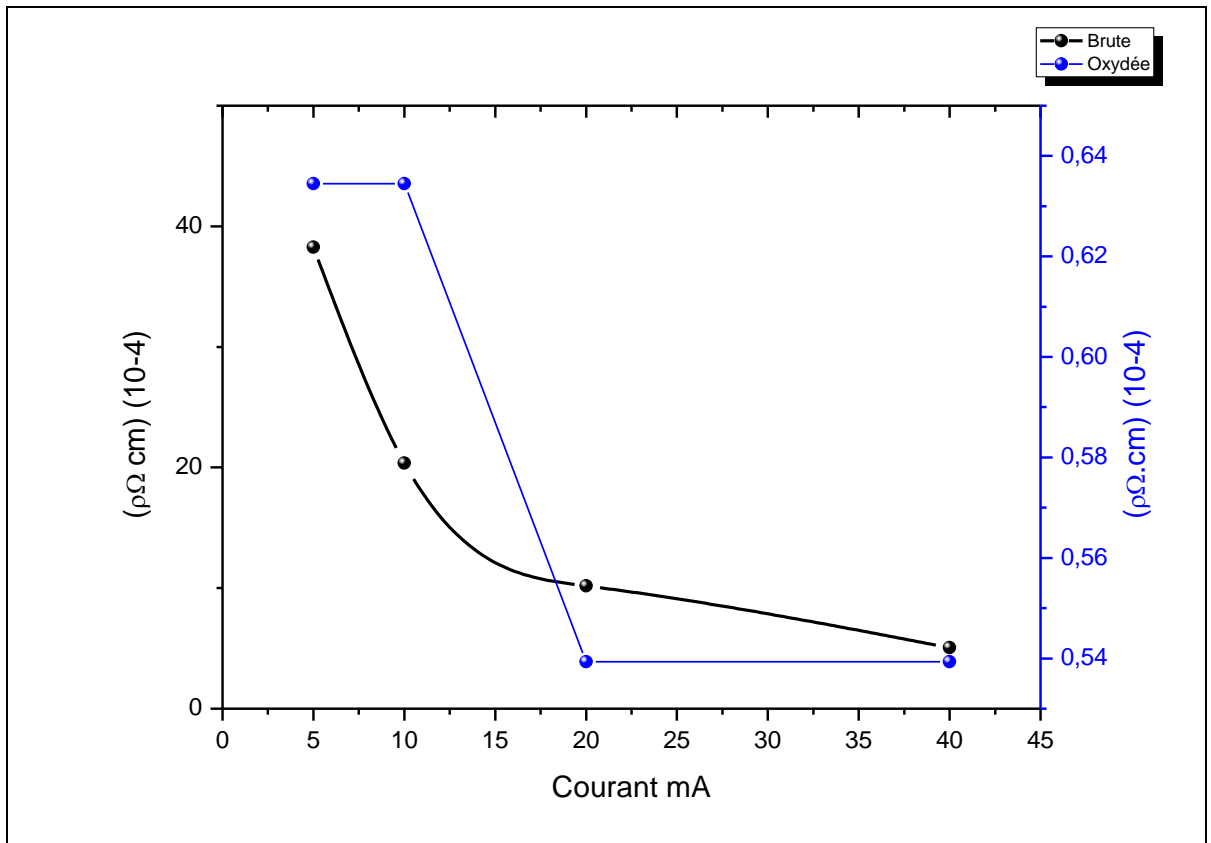


Figure III. 20 Résistivité en fonction du courant état oxydé Ligne bleu et brute Ligne noire.

### III.4.3.2. Caractéristiques Courant –Tension

La figure III-21 ci-après montre les variations  $I(V)$ , respectivement, pour les fibres Ni-C brutes et oxydées. Pour les fibres oxydées, l'évolution  $I(V)$  est parabolique caractéristique d'une **diode Métal-Oxyde**, contrairement à celle correspondant aux fibres brutes Figure III-22.

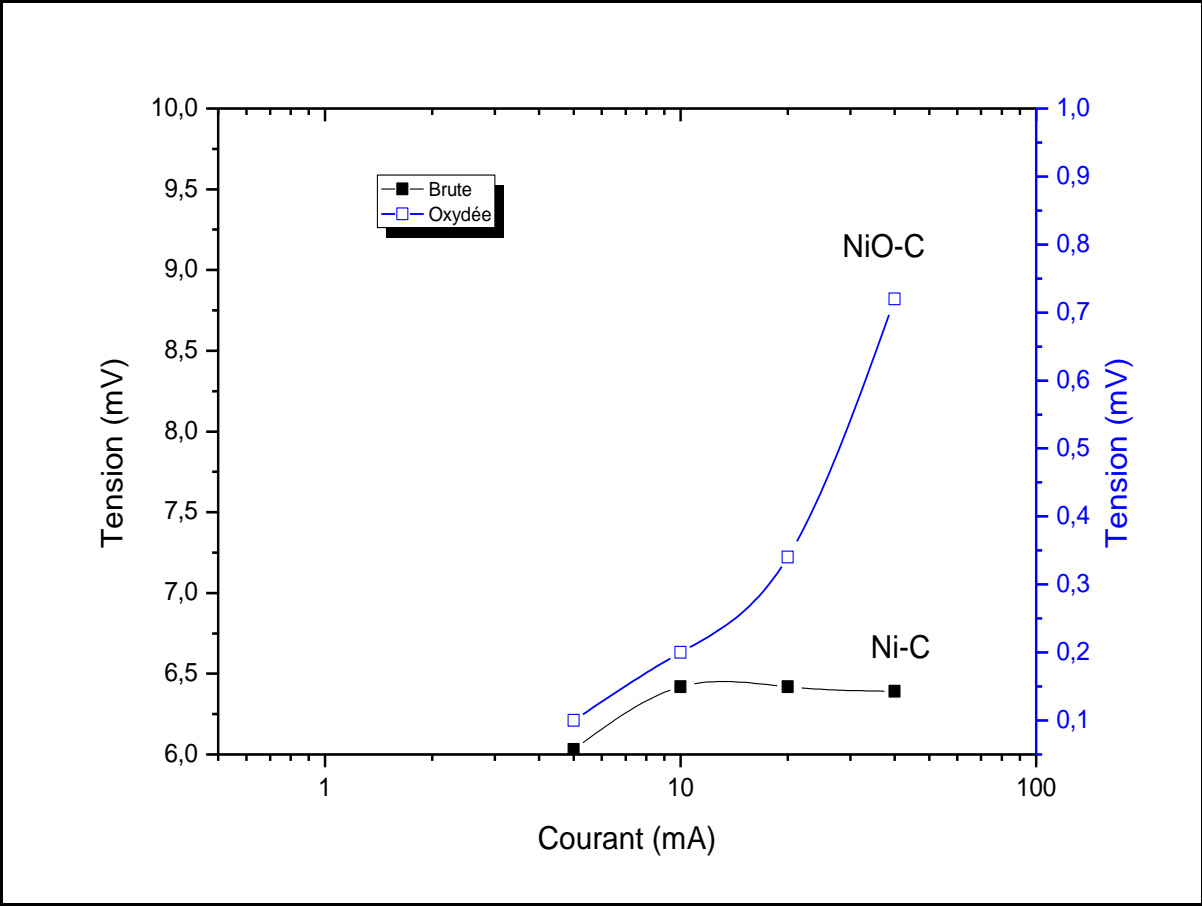


Figure III. 21 Courbes I(V) Fibres bruts et oxydées

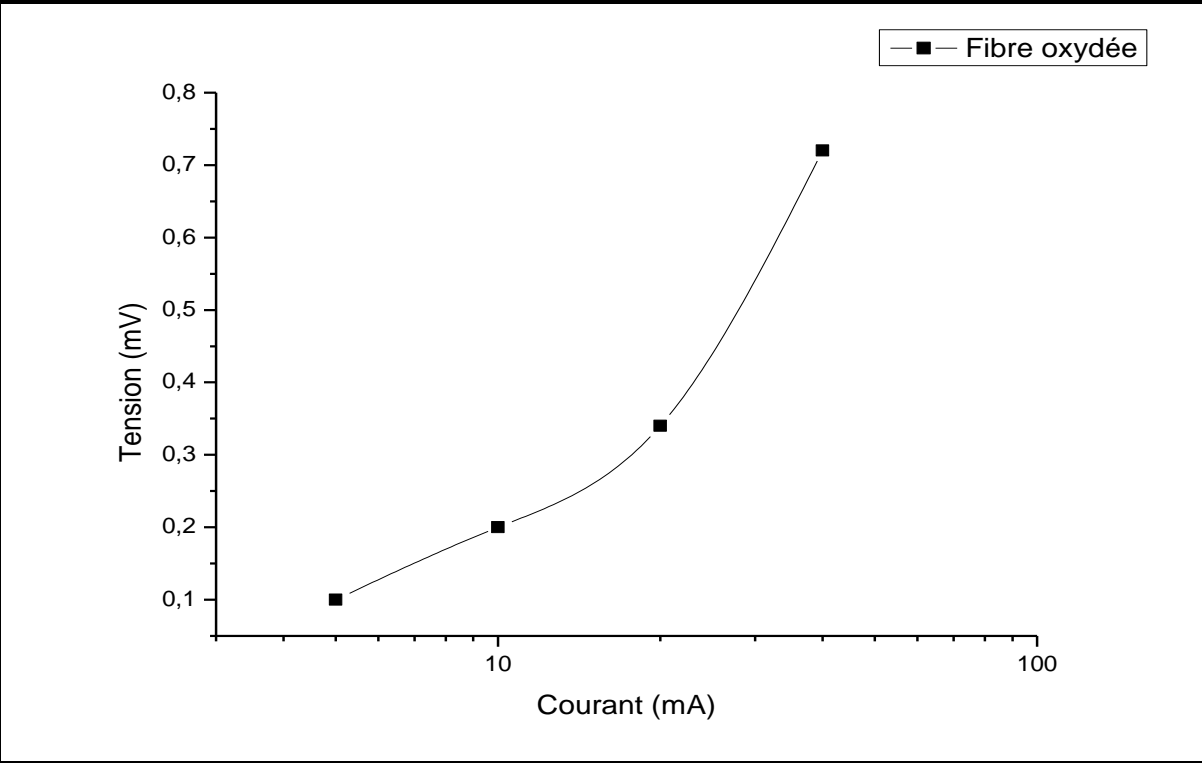


Figure III. 22 Courbe I(V) Fibres oxydées

### III.4.4. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

L'enregistrement **DSC** de la figure III.23 montre la température de formation de la phase **NiO** montrée par un pic endothermique assez important situé à **360°C**, qui correspond exactement à la température de formation de **NiO**. Le traitement d'oxydation que nous avons effectué à **500°C** pendant 1 heure, montre bien que l'oxydation du nickel a été totale.

La microscopie électronique à balayage de la figure III.19 montre que les fissures peuvent constituer une barrière thermique. Par conséquent, le dépôt **NiO** ainsi obtenu peut être considéré, à titre prioritaire, comme un revêtement de barrière thermique (**TBC : Thermal Barriere coating**) qui peut avoir diverses applications, citons entre autres sur des superalliages de nickel de base pour améliorer la durabilité de composants travaillant à haute température dans des turbines à gaz. L'origine de la segmentation du revêtement **NiO** après un recuit de 1 heure à **500°C** de fibres de nickel-carbone mérite une attention particulière, en ce sens qu'elle pourrait avoir un lien avec la contrainte qui existe au début de la formation du revêtement **NiO** Comme oxyde de croissance thermique (**TGO : Thermal Growth Oxide**).

L'origine de cette segmentation serait également recherchée d'abord dans l'ensemble des indications laissées par la contrainte mécanique [27]. Des fissures verticales ou horizontales peuvent être observées. Les fissures verticales réduisent la contrainte résiduelle et fournissent une tolérance de déformation, les fissures horizontales délimitent la couche supérieure. L'effet positif des fissures segmentées a été rapporté pour le revêtement de barrière thermique par Refs [28-29].

La phase **NiO** qui apparaît dans la micrographie **MEB** Figure.III.18 possède une structure nanométrique avec une taille moyenne variable entre **50** et **100 nm**, avec un aspect de fleur comme cela a toujours été observé dans la littérature concernant la phase **NiO** sous forme de couche mince 2D [30].

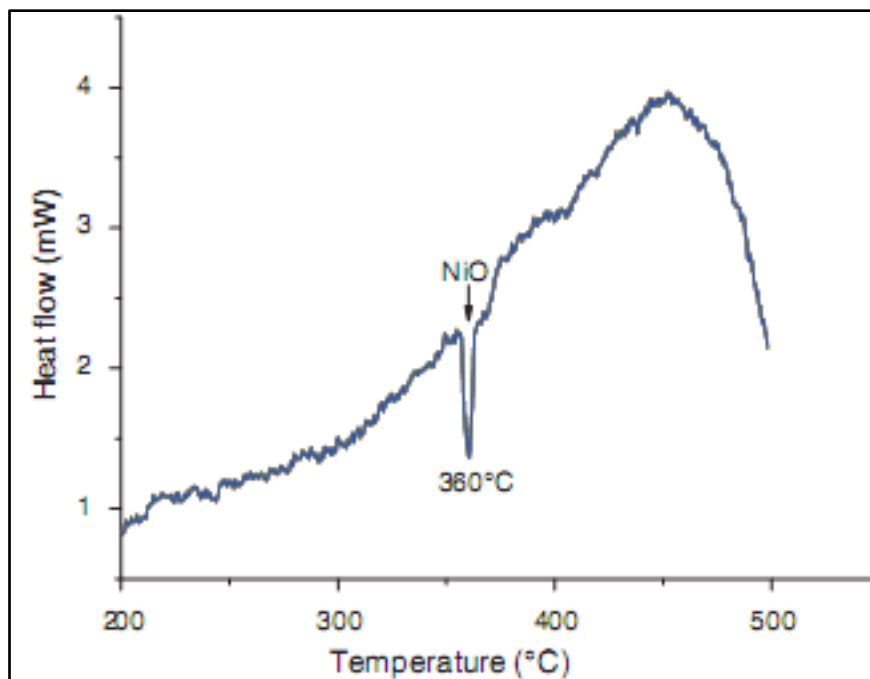


Figure III. 23 Courbe DSC des fibres Ni-C, plage de température complète.

#### III.4.5. Spectre UV-Visible de la phase NiO

La figure III.24 représente la transmittance optique de NiO. On peut voir qu'il montre une transparence optique dans les longueurs d'onde visibles, puis diminue brusquement vers les longueurs d'onde UV [31].

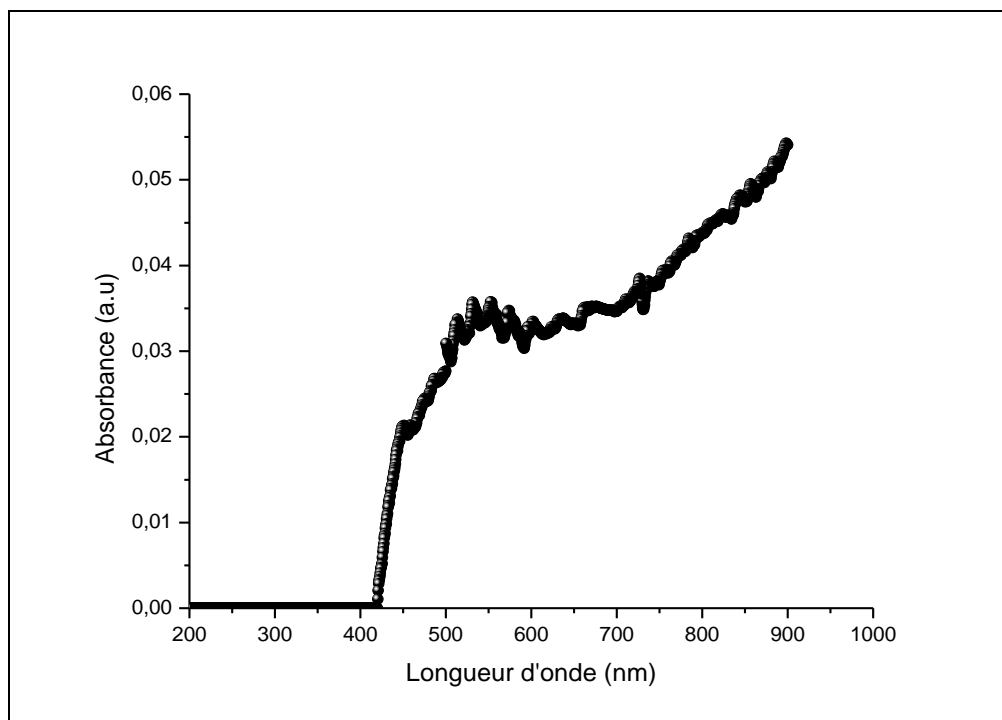


Figure III. 24 Courbe de Transmittance UV-Visible



### Conclusion du chapitre III

Un film transparent d'oxyde de nickel peut être obtenu lorsqu'un matériau composite constitué de nickel et de carbone est oxydé à la chaleur dans l'air selon un traitement simple impliquant une température d'oxydation thermique de **500°C** et un temps d'oxydation thermique de **60 minutes**. Les propriétés structurales de **NiO** ont été étudiées dans le cadre du présent document et montrent une voie très prometteuse pour produire un tel matériau semi-conducteur de type p.

D'autres caractéristiques électriques et optiques seront envisagées dans d'autres travaux. Le caractère des dislocations dans le revêtement nanocristallin de nickel **ccf** a été déterminé par une nouvelle procédure d'analyse du profil de diffraction des rayons **X**. À partir de la constante élastique de **Ni**, les facteurs de contraste moyens des réflexions de Bragg **(111)**, **(200)**, **(220)**, **(311)** et **(222)** pour les dislocations coins pures et vis pures dans des cristaux **ccf** avec **[110] (111)** comme système de glissement ont été calculés. Après Analyse du facteur de contraste des dislocations, il a été constaté que le système de glissement dans l'échantillon de nickel reçu et traité thermiquement était **97%dislocations coin** et **3%dislocations vis**. En outre, dans l'échantillon avec une plus petite taille de cristallite, une plus grande fraction de dislocations coin a été observée.

La méthode de **Williamson-Hall-classique** permet de déterminer une taille de cristallite correcte, mais n'est valable que si les données suivent une ligne droite. Dans le cas des fibres de carbone revêtues de nickel bruts et traitées thermiquement, une anisotropie de forte taille est présente et la méthode **modifiée de Williamson-Hall** est plus utile pour estimer la taille apparente correspondant aux colonnes moyennes pondérées en volume des cristallites. Le changement de texture de **(111)** à **(200)** se produit dans des fibres revêtues de nickel après oxydation de l'air à **500°C** et est lié à l'apparition de **NiO**.

### *Références CHAPITRE III*

- [1] Emmanuel Flottard, Mehdi Mahjoub, Aurélie Martineau, Dossier Technique–Axe procédés, Analyse et arts.  
[www.emse.fr/spin/formation/ressources/sam96/fichierspdf/artanalyse.pdf](http://www.emse.fr/spin/formation/ressources/sam96/fichierspdf/artanalyse.pdf)
- [2] Alan E. Zantout and Olesya I. Zhupanska. On the electrical resistance of carbon fiber polymer matrix composites. *Composites: Part A*, pages 1719–1727, 2010.
- [3] G. Windred *Electrical Contacts*. London: Macmillan and Co., 1940.
- [4] M. Braunovic, V.V. Konchits, and N.K. Myshkin. *Electrical Contacts: fundamentals, Applications and technology*. Boca Raton: CRC Press, 2007.
- [5] R. Holm. *Electric Contacts: theory and applications*. New York: Springer-Verlag 1967.
- [6] The Study of Structural and Magnetic Properties of NiO Nanoparticles, Fardin Taghizadeh, *Optics and Photonics Journal*, 2016, 6, 164-169
- [7] NiO Nanoparticles: Synthesis and Characterization, A. Rahdar, M. Aliahmad, Y. Azizi, *JNS* 5 (2015) 145- 151
- [8]; C. Dragomir, T.D.S. Li, G.A. Castello, Brancob, H. Garmestani, R.L. Snyder, G. Ribarik, T. Ungar, Evolution of dislocation density and character in hot rolled titanium determined by X-ray diffraction *Materials Characterization* 55(2005)66–74
- [9] M. Fares, M.Y. Debili, Structural Characterization of Nanostructured Nickel Coated Carbon Fibers by X-Ray Line broadening, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* Vol.6 (2008)258-262
- [10] J. Gubicza, S. Nauyoks, L. Balogh, J. Labar, T.W. Zerda, T. Ungar, *J. Mater. Res.* 22, 1314-1321 (2007)
- [11] N. Choudhury, B.K. Sarma, *Thin Solid Films*, 519(2011), 2132–2134
- [12] T. Ungar, G. Tichy. *Phys Status Solidi A*, 171(1999), 425–434
- [13] T. Ungar, I. Dragomir, A. Revesz, A. Borbely, *J Appl Crystallography*, 32(1999), 992–1002

- [14] A Revesz, T Ungar, A Borbely, J Lendvai, *Nanostruct Mater*7 (1996), 779–788
- [15] Michael B Kerber, Erhard Schafler, Michael J. Zehetbauer, *Rev.Adv.Mater.Sci.*10 (2005), 427-433
- [16] András Borbély, X-ray Line Profile Analysis Determination of the average dislocation density, Workshop “3D characterization with X-Ray diffraction and neutrons”, Novembre 2014 ,Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- [17] T. Ungar, I. Dragomir, A. Revesz, and A. Borbely, *J.Appl. Cryst.*32, 992 (1999).
- [18] T. Ungar, J. Gubicza, G. Ribarik, and A. Borbely, *J.Appl. Cryst.*34, 298 (2001).
- [19] T. Ungar and A. Borbely, *Appl. Phys. Lett.* 69, 3173 (1996).
- [20] JCPDS-ICDD (41-1487)-(04-0850)-(47-1049)
- [21]. M. C. A. Fantini, F. F. Ferreira, and A. Gorenstein, *Solid State Ion* 152, 867 (2002).
- [22]. E. Makiak and Z. Opilaski, *Thin Solid Films* 515, 8351 (2007).
- [23]. J. Karlsson and A. Roos, 68, 493 (2000).
- [24]. X. Wang, J. Song, L. Gao, J. Jin, H. Zheng, and Z. Zhang, *Nan-otechnology* 16, 37 (2005).
- [25]. M.M.Rahman,A.J.S.Ahammad,J.-H.Jin,S.J.Ahn,andJ.J.Lee, *Sensors* 10, 4855 (2010).
- [26]. Z. Yang, N. Yang, and M.-P. Pileni *J. Phys. Chem. C* 119, 22249 (2015).
- [27]. M. Patel, H.-S. Kim, H.-H.Park, and J. Kim, *Scientific Reports* 6, 25461 (2016).
- [28]. J. S. Cho, J. M. Won, J.-H. Lee and Y. C. Kang, *Nanoscale* 7, 19620 (2015).
- [29]. K. Ito, H. Kuriki, H. Araki, S. Kuroda, and M. Enoki *Science and Technology of Advanced Materials* 15 (2014).
- [30]. T. DeMasi-Marci and K. Gupta Dinesh, *Surface and Coatings Tech-nology* 68, 1 (1994).
- [31]. T. A. Taylor, D. L. Appleby, A. E. Weatherill, and J. Griffiths, *Sur-face and Coatings Technology* 43, 470 (1990).

[32] Malkeshkumar Patel, Hong-Sik Kim, Hyeong-Ho Park<sup>2</sup> and Joondong Kim Active Adoption of Void Formation in Metal-Oxide for All Transparent Super-Performing Photodetectors Scientific Reports | 6:25461.

## **Conclusion générale**

## Conclusion Générale

---

### Conclusion générale

Dans ce travail de thèse présenté dans ce manuscrit, plusieurs résultats ont été obtenus, tout d'abord, le traitement thermique de **fibre de carbone revêtus de Nickel, sous vide et l'air libre** à **500°C**. Ce protocole de traitement thermique permet de l'obtention d'une nouvelle phase **NiO** à l'air libre.

Les caractérisations de ces échantillons (**état brut, état traité**), démontre que le caractère des dislocations dans la structure nanocristalline sous forme cubique à face centré : **cfc** de revêtement de nickel ont été déterminées par une nouvelle procédure d'analyse aux rayons **X** de profil de diffraction. Pour la constante élastique théorique de **Ni**, les facteurs moyens de contraste des raies **(111), (200), (220), (311) et (222)** des réflexions de Bragg pour les dislocations coin et les dislocations vis pures dans les cristaux cubiques à faces centrées avec le vecteur de Burgers  **$a/2\langle 110 \rangle$  (111)** du système de glissement, ont été calculés.

D'après l'analyse des facteurs de contraste de dislocations il a été constaté que le système de glissement dans des échantillons de nickel tels que reçus et traités à la température de **500°C** sont **96%coin et 4%vis**. En outre, dans un échantillon avec une plus petite taille de cristallite une fraction plus élevée de **dislocations** a été observée. La méthode classique de **Williamson-Hall** permet de déterminer une taille de cristallite correcte, mais n'est valable que si les données suivent une ligne droite pour minimiser les erreurs des résultats à des valeurs acceptables dans la littérature et la théorie. Dans notre cas de fibres de carbone revêtues de Nickel telles que reçues et traitées thermiquement une forte anisotropie de taille est présente, on remarque que la méthode de **Williamson-Hall modifiée** est plus utile quand il s'agit d'estimer la taille apparente correspondant au volume moyen pondéré des colonnes des longueurs de cristallites. Le changement de texture **(111) à (200)** se produit dans les fibres de carbone revêtues de nickel, après oxydation à l'air à **500°C** et est en relation avec l'apparition de l'oxyde de Nickel **NiO** sous forme : **cfc**.

Nous avons également noté une absence de contrainte, que l'effet de taille est présent. Plus précisément, un aspect important de la présente étude est qu'un revêtement d'oxyde de nickel qui est homogène et transparent sur une grande surface peut être obtenu par formation d'une nano-fibre composite constituée d'oxyde de nickel et de carbone.

## Conclusion Générale

---

Une analyse plus détaillée des résultats obtenus en tenant compte des paramètres résiduels (de tension, etc.), qui peuvent être déterminées à partir de l'analyse du profil de rayons **X**, sera étudiée plus tard. L'oxyde de nickel pouvant être considéré comme un film transparent a été obtenu lorsqu'un matériau composite constitué de nickel et de carbone est oxydé à chaud à l'air selon un traitement simple impliquant une température d'oxydation thermique de **500°C** et un temps d'oxydation thermique de **60 minutes**. Les propriétés structurales de **NiO** ont été étudiées dans le cadre du présent travail et montrent une voie très prometteuse pour produire un tel matériau semi-conducteur de type p pour des applications de détection. D'autres caractérisations électriques et optiques seront envisagées dans les travaux ultérieurs.

**Publications**

**Publications**





# NiO Formation by Simple Air Oxidation of Nickel Coated Carbon Fibers

M. Fares<sup>1</sup> and M. Y. Debili<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Division of Study and Development of Nuclear Instrumentation, Nuclear Electronic Laboratory,  
Research Center of Birine B.P 180 Ain Oussera-Djelfa 17000, Algeria

<sup>2</sup>LM2S, Physics Department, Faculty of Science, Badji-Mokhtar University BP 12 Annaba 23200, Algeria

Nickel coated Carbon fibers (NCCF) are produced using a chemical vapor deposition process (CVD). They consists of 6–8 micron diameter carbon fibers which are coated with a 80-nm-thick film of Ni (99.97%) and exhibit good surface properties that make them suitable for applications as nuclear materials detectors and reflectors. Heat treated specimen at 500 °C under vacuum are formed only by graphite and nickel, while after air oxidation route, only nanostructured NiO with cubic (NaCl type) structure ( $a = 0.4195$  nm), and average grain size about 30 nm, is present with graphite. Fibers oxidized in air at 500 °C during 1 hour are constituted by a layer of NiO containing periodic cracks with a segmented aspect. These cracks may constitute a thermal barrier. Consequently the deposit NiO so obtained can be considered, in priori as a thermal barrier coating (TBC) which can have various applications.

**Keywords:** Ni–C, Coating, Fibers, NiO, Oxide, Cracks, Thermal Barrier Coating, Nanomaterials.

## 1. INTRODUCTION

Nickel monoxide NiO is a functional material that has many applications particularly in the last decade. Among the most important and most attractive include use as active optic filters, electrochromic films,<sup>1</sup> gas sensors,<sup>2</sup> electrochemical supercapacitors<sup>3</sup> and electrode materials for lithium ion batteries<sup>4</sup> or glucose biosensing nanostructures.<sup>5</sup> Several techniques are used to produce NiO hydrothermally, by sputtering (PVD) or CVD. However, the simplest technique, which remains very accessible, is oxidation in air at temperatures exceeding 400 °C. Nickel is conductive, magnetic and corrosion resistant. When replacing Nickel by the compound  $Ni_{1-x}X_x$  (X:C), we aim to improve the quality of nanostructured materials (structure/physicochemical properties) which can oxidize during use, the oxide layer formed could modify the surface properties of the coating. The formation of NiO simply by air oxidation leads to the formation of nanostructures whose growth takes place from nickel layer. The exact process should probably put the diffusion and exchange of oxygen atoms on the already nanostructured surface of nickel which itself is deposited on carbon fibers. We are in front of a situation such as nickel nanofiber gives rise to

layers of NiO probably by Kirkendall effect as proposed by Refs. [6, 7].

## 2. MATERIALS AND METHODS

Samples have been provided by INCOFIBER® as nickel coated carbon fibers produced using a chemical vapour deposition process (CVD).<sup>8</sup> In this process, the carbon fiber is pulled through the CVD coater, and nickel is deposited by thermal decomposition of a nickel bearing gas. The gas penetrates the fiber easily to achieve a uniform nickel coating throughout the filament bundles. The uniqueness of the CVD process is that it is not limited to conductive fibers. The NCCF used in this study were obtained from INCOFIBER® 12K20 and consists of 6–8 micron diameter carbon fibers which are coated with a 80-nm-thick film of Ni (99.97%) Figure 1, via a chemical vapor deposition process based on the high-temperature decomposition of  $Ni(CO_4)$ . This deposition method is ideal for the critical current studies described below in that it tends to produce quite uniform coatings and excellent adhesion. X-ray diffraction analysis has been performed using Philips X-ray diffractometer working with copper anticathode ( $\lambda = 0.154$  nm) and covering 110° in  $2\theta$ . Calorimetric analyses were performed using a Setaram Labsys model DSC unit. The cell was heated to 500 °C at 4 °C/min in

\*Author to whom correspondence should be addressed.

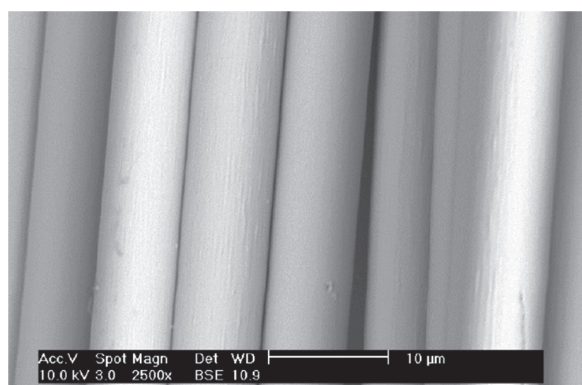


Fig. 1. SEM image (back scattered electrons) of as-received fibers.

a dynamic argon atmosphere. SEM images has been performed using a scanning electron microscope (Philips).

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

NCCF (Ni-C) prepared by CVD present good surface properties, which intends them for applications as reinforcements or neutron guides Figure 1. Average grain size estimation of as-produced fibers, from X-ray diffraction pattern Figure 2 using Scherer formula gives rise to relatively low values:  $D_g$  (carbon) = 2.857 nm  $D_g$  (Nickel) = 14.12 nm. Heat-treated specimen at 500 °C are formed by carbon and nickel only Figure 3. Within the framework of this study, we were interested by oxidation at 500 °C of nanocrystalline Ni-C fibers. NiO which was successfully synthesized from simple air oxidation route is nickel protoxyde) FCC ( $a = 0.4195$  nm) modifying the properties of surface of the Nickel coating. We could show that the oxidation led to an increase in average grain size of both carbon and nickel regarding to as elaborated specimen and heat treated at 500 °C under vacuum. In this framework, we are interested by oxidation at 500 °C of nanocrystalline Ni-C fibers which were analyzed before and after oxidation by X-ray diffraction (XRD) Figure 4, scanning electron microscopy and thermal analysis (DSC) Figure 3 which show that the transformation to NiO begins

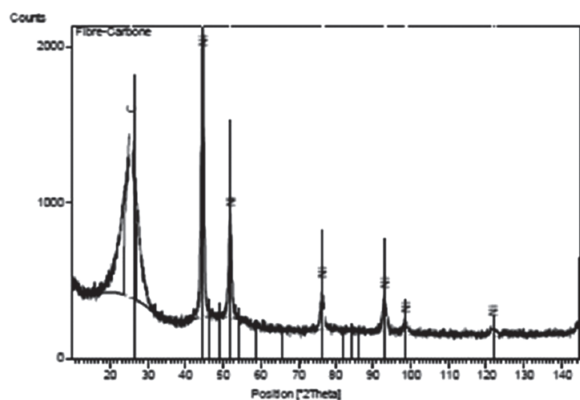


Fig. 2. XRD pattern of the as-received Nickel coated carbon fibers. (111) nickel preferential orientation is shown.

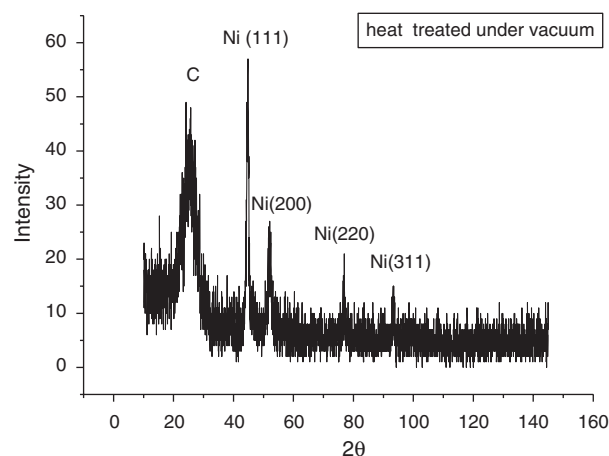


Fig. 3. Heat treated specimen (1 h at 500 °C) under vacuum.

at about 360 °C. We have shown that oxidation leads to the long distance diffusion of carbon and the formation of NiO oxide at the surface fibers surface. Figure 4 shows the XRD pattern of oxidized nickel coated carbon fibers, which are formed exclusively by fcc Nickel oxide NiO and hcp graphite.<sup>9</sup>

The formation of NiO simply by air oxidation leads to the formation of nanostructures whose growth takes place from nickel layer and exhibit a nanoflower shape. The exact process should probably put the diffusion and exchange of oxygen atoms on the already nanostructured surface of nickel which itself is deposited on carbon fibers. We are in front of a situation such as nickel nanofiber gives rise to layers of NiO probably by Kirkendall effect as proposed by Ref. [10].

Fibers oxidized in air at 500 °C during 1 hour are constituted by a layer of NiO containing periodic cracks with a segmented aspect, as can be seen in the XRD pattern of Figure 4, DSC monitoring of Figure 5 and scanning electron microscopy micrograph Figure 6.

These cracks may constitute a thermal barrier. Consequently the deposit NiO so obtained can be considered, in priori as a thermal barriere coating (TBC) who can have various applications, let us quote among others on base

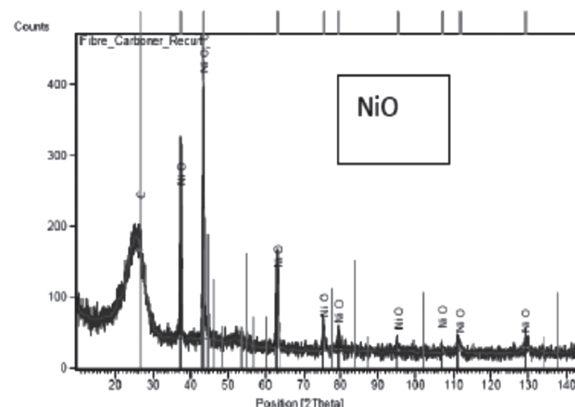


Fig. 4. X-ray diffraction pattern of air oxidized fibers at 500 °C.

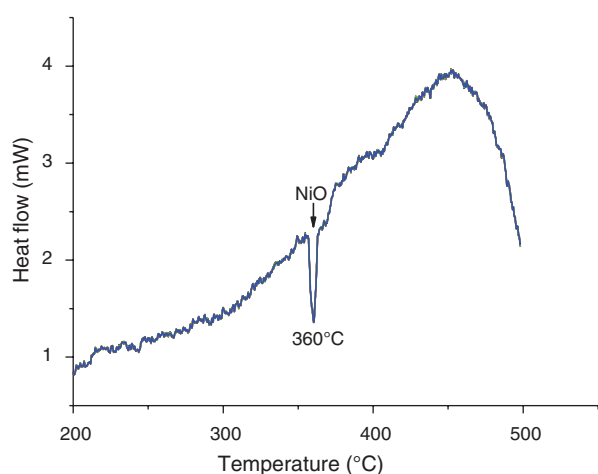


Fig. 5. DSC monitoring of Ni-C Fibers, whole temperature range.

nickel superalloys to improve the durability of components working at high temperature in gas turbines. The origin of the segmentation of NiO coating after an annealing of 1 hour at 500 °C of Nickel-carbon fibers deserves a particular attention, in the sense that it could have a link with the stress which exist at the beginning of the formation of the NiO coating as thermal growth oxide (TGO). The origin of this segmentation would also be looked for at first in the whole of the indications left by the mechanical stress(10). Vertical or horizontal cracks can be observed.<sup>11</sup> Vertical cracks reduce the residual stress and provide strain tolerance, horizontal cracks delaminate the top coat. The positive effect of segmented cracks have been reported for thermal barrier coating by Refs. [12–14].

The NiO phase which appears in the SEM micrograph Figure 7 possessed a nanometric structure with a varying average size between 50 and 100 nm, with an aspect of flower like that has always be observed in the literature concerning the phase NiO in the 2D thin shape or other layers even 1D dimension.<sup>15</sup>

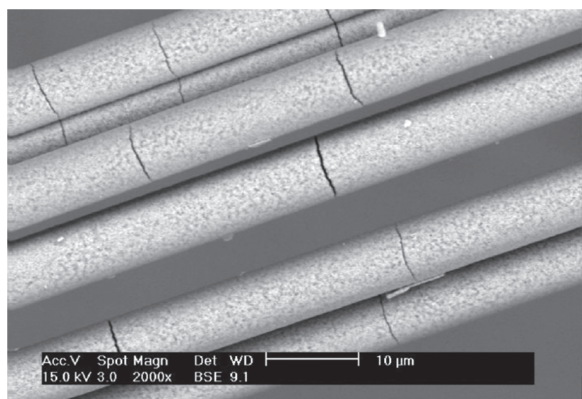


Fig. 6. SEM image of oxidized fibers showing segmented cracks in NiO coating.

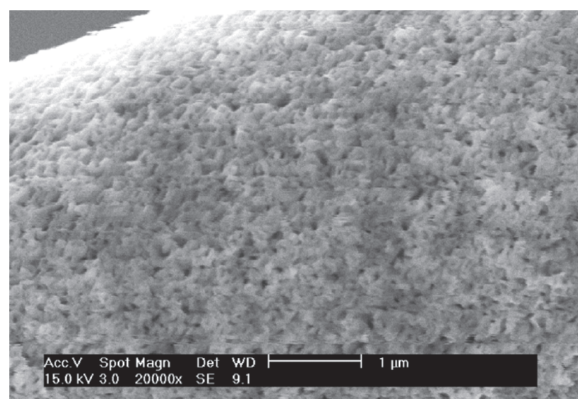


Fig. 7. SEM micrograph showing NiO phase morphology and grain size.

#### 4. CONCLUSIONS

A transparent nickel oxide film can be obtained when a composite material consisting of nickel and carbon is heat-oxidized in air according to a simple treatment involving a heat oxidation temperature of 500 °C and a heat oxidation time of 60 minutes. Structural properties of NiO have been investigated within the framework of the present paper and show very promising route to produce such a *p*-type semi-conductor material for sensing applications. Further electrical and optical characterizations will be envisaged in further work.

#### References and Notes

1. M. C. A. Fantini, F. F. Ferreira, and A. Gorenstein, *Solid State Ion* 152, 867 (2002).
2. E. Makiak and Z. Opilaski, *Thin Solid Films* 515, 8351 (2007).
3. J. Karlsson and A. Roos, 68, 493 (2000).
4. X. Wang, J. Song, L. Gao, J. Jin, H. Zheng, and Z. Zhang, *Nanotechnology* 16, 37 (2005).
5. M. M. Rahman, A. J. S. Ahammad, J.-H. Jin, S. J. Ahn, and J. J. Lee, *Sensors* 10, 4855 (2010).
6. Z. Yang, N. Yang, and M.-P. Pileni *J. Phys. Chem. C* 119, 22249 (2015).
7. M. Patel, H.-S. Kim, H.-H. Park, and J. Kim, *Scientific Reports* 6, 25461 (2016).
8. www.incosp.com.
9. M. Fares, M. Y. Debili, and E.-J., *Surf. Sci. Nanotech.* 6, 258 (2008).
10. J. S. Cho, J. M. Won, J.-H. Lee, and Y. C. Kang, *Nanoscale* 7, 19620 (2015).
11. K. Ito, H. Kuriki, H. Araki, S. Kuroda, and M. Enoki *Science and Technology of Advanced Materials* 15 (2014).
12. T. DeMasi-Marci and K. Gupta Dinesh, *Surface and Coatings Technology* 68, 1 (1994).
13. T. A. Taylor, D. L. Appleby, A. E. Weatherill, and J. Griffiths, *Surface and Coatings Technology* 43, 470 (1990).
14. C.-W. Wu, G.-N. Chen, K. Zhang, G. Luo, and N.-G. Liang, *Surface and Coatings Technology* 201, 287 (2006).
15. C. Xia, X. Yanjun, and W. Ning, *Sensors and Actuators B: Chemical* 153, 434 (2011).

Received: 9 July 2016. Accepted: 5 September 2016.

# Structural Characterization of Nanostructured Nickel Coated Carbon Fibers by X-Ray Line Broadening

M. Fares

*Division of Study and Development of Nuclear Instrumentation, Nuclear Electronic Laboratory,  
Research Center of Birine, BP 180 Ain Oussera-Djelfa 17000, Algeria.*

M. Y. Debili\*

*LM2S, Physics Department, Faculty of Science, Badji-Mokhtar University, BP 12 Annaba 23200, Algeria.*

(Received 26 August 2008; Accepted 14 November 2008; Published 26 November 2008)

Average grain size, microstrain and anisotropy factor of dislocation have been estimated from x-ray diffraction patterns of as-produced, annealed and oxidized nickel coated carbon fibers, using modified Williamson and Hall method. The results show a high anisotropy due to diffraction line broadening for both as-received and annealed specimen. Air oxidized fibers show nearly no anisotropy. The anisotropic strain broadening of diffraction profiles was accounted for by dislocation contrast factors. The screw or edge character of dislocations was determined by analysing the dislocation contrast factors. Heat treated specimen at 500°C are formed only by graphite and nickel, while after oxidation, only NiO with cubic (NaCl type) structure ( $a = 0.417\text{nm}$ ), and average grain size about 30nm, is present with graphite. A novel finding that a transparent nickel oxide film can be obtained when a composite material consisting of nickel and carbon is heat-oxidized in air according to a simple treatment involving a heat oxidation temperature of 500°C and a heat oxidation time of 60 minutes. [DOI: 10.1380/ejssnt.2008.258]

Keywords: Nickel-carbon; Nanofiber; Coating; NiO; Dislocation; X-ray; Contrast factor

## I. INTRODUCTION

Recently, the production and characterization of nanocrystalline coatings, with the grain size typically smaller than 100 nm, have been the subject of intensive researches [1, 2]. Various techniques, such as electrodeposition, physical vapor deposition (PVD), chemical vapor deposition (CVD), laser beam deposition, ion implantation, plasma and high-velocity oxygen fuel (HVOF) spraying have been developed for synthesis of these coatings [2, 3].

Nickel-coated carbon fibers are superior to uncoated carbon fibers by presenting good surface properties which intends them for applications as reinforcements or neutron guides of small transverse cross-section (neutron fibres), smaller than those of the standard hollow guides and collimators employed currently. Those studies may not be widely known in the neutron capture therapy (NCT) community, but they may be interesting for it. Such neutron fibres could allow delivering and concentrating neutron beams selectively in regions of size smaller than 1 mm [4, 5] what forbids to tolerate defects of surface, such as structural defects.

Nickel oxide (NiO) is an attractive material due to its excellent chemical stability, as well as optical, electrical and magnetic properties. It has been used as antiferromagnetic material [6], material for electrochromic display devices [7] and functional layer material for chemical sensors [8]. Furthermore, it is considered to be a model semiconductor with *p*-type conductivity films due to its wide band-gap energy range from 3.6 to 4.0 eV [9]. Low-dimensional substrates (e.g., wires, rods) have relevance to new-generation photovoltaic solar cells, chemical/biological sensors and light-emitting devices.

This study deals with structural features of nickel

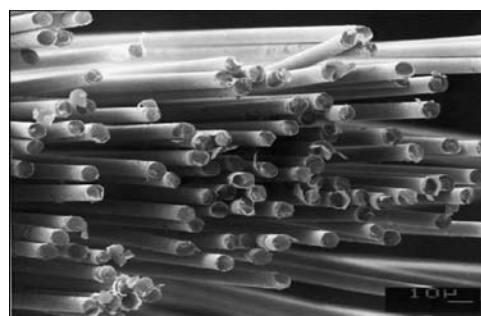


FIG. 1: Nickel coated carbon fibers (Incofiber®)

coated carbon fibers (Ni-C) prepared by CVD (gaseous decomposition of nickel carbonyl  $\text{NiCO}_4$  at room temperature and after annealing and oxidation at 500°C.

## II. EXPERIMENTAL PROCEDURES

INCOFIBER® nickel coated carbon fibers [10] are produced using a chemical vapour deposition process (CVD) ([www.incosp.com](http://www.incosp.com)), to coat any un sized carbon fiber. In this process the carbon fiber is pulled through the CVD coater, and nickel is deposited by thermal decomposition of a nickel bearing gas. The gas penetrates the fiber easily to achieve a uniform nickel coating throughout the filament bundles. The uniqueness of the CVD process is that it is not limited to conductive fibers.

The Ni-coated carbon fibers used in this study (Fig. 1) were obtained from INCOFIBER® 12K20 and consists of 6-8  $\mu\text{m}$  diameter carbon fibers which are coated with a 80-nm-thick film of Ni (99.97%), via a chemical vapor deposition process based on the high-temperature decomposition of  $\text{NiCO}_4$ . This deposition method is ideal for the critical current studies described below in that it tends to produce quite uniform coatings and excellent adhesion.

\*Corresponding author: mydebili@yahoo.fr

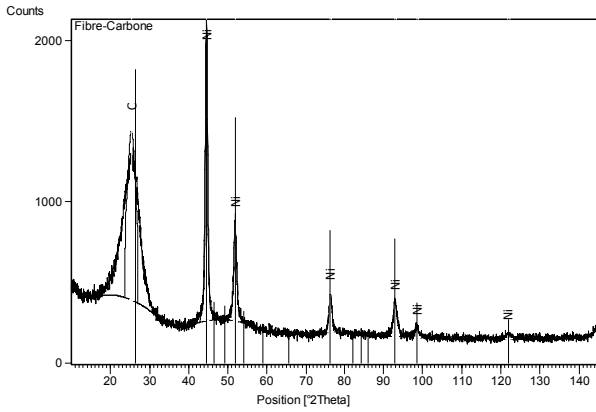


FIG. 2: XRD pattern of the as-received Nickel coated carbon fibers.

### III. EVALUATION OF X-RAY DIFFRACTION PROFILES

Figure 2 shows the XRD pattern of the nickel coatings as-produced. For comparison, it can be observed that the crystal structure of the coatings is pure fcc nickel and pure hcp graphite. Preferential orientation for nickel is [111]. Only (0002) reflexion of graphite is observed. Assuming that strain broadening of diffraction lines is due to the creation of dislocations, the results of X-ray diffraction were analyzed according to the model proposed by Ungar *et al.* [11]. This model is based on the modification of the Williamson-Hall plot:

$$\Delta K = \frac{0.9}{D} + \alpha' \left( \frac{K\hat{C}}{2} \right)^2 + O \left( \frac{K\hat{C}}{2} \right)^4, \quad (1)$$

Where  $D$  is the apparent size parameter corresponding to the FWHM,  $\alpha'$  is the constant depending on the effective outer cut-off radius of dislocations, the Burgers vector and the density of dislocations.  $K = 2 \sin \theta / \lambda$ , where  $\theta$  is the diffraction angle and  $\lambda$  is the wavelength of X-rays.  $\Delta K = \cos \theta [\Delta(2\theta)] / \lambda$ , where  $\Delta(2\theta)$  is the FWHM of the diffraction peak.  $C$  is the average contrast factor of dislocations depending on the relative positions of the diffraction vector, the Burgers and the line vectors of the dislocations and the elastic constants of the crystal [11, 12].  $O$  stands for higher order terms in  $K^2 C$ .

The average  $C$  factors were determined using the modified Williamson-Hall plot without the knowledge of the arrangement of the existing dislocations. Based on the theory of line broadening caused by dislocations it has been shown that the average dislocation contrast factors in an untextured cubic and hexagonal polycrystalline specimens are the following functions of the invariants of the fourth-order polynomials of Miller indices  $hkl$  [12].  $C$  is the average contrast factor of dislocations and can be calculated using the following formula:

$$\hat{C} = \hat{C}_{h00}(1 - qH^2), \quad (2)$$

where  $C_{h00}$  is average dislocations contrast factor for the  $h00$ , and this value as well as the values of  $q$  for pure screw and pure edge dislocation can be determined by

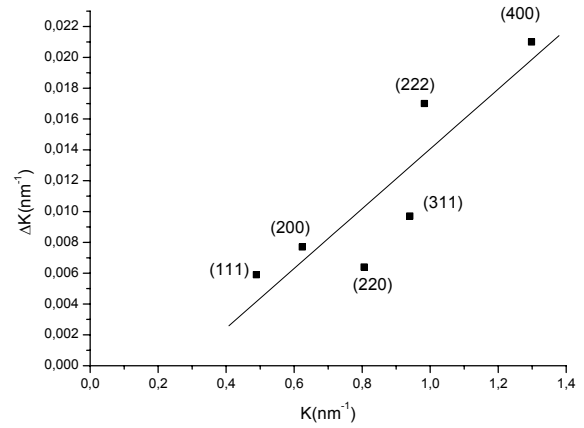


FIG. 3: The classical Williamson-Hall plot of the FWHM for nickel,  $\Delta K = \text{FWHM} \cos \theta / \lambda$ ,  $K = 2 \sin \theta / \lambda$ . The FWHM of the individual reflections show no monotonic behaviour with the wave number  $K$ .

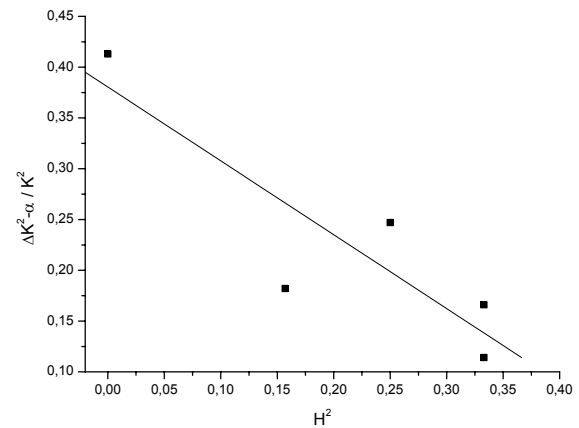


FIG. 4: Determination of the parameter  $q$  for Nickel.

theoretical calculation [13],  $H^2 = (h^2 k^2 + h^2 l^2 + k^2 l^2 / (h^2 + k^2 + l^2))^2$ .  $q$ ,  $A$  and  $B$  are parameters depending on the elastic constants and on the character of dislocations in the crystal and  $c/a$  is the ratio of the two lattice constants of the hexagonal crystal.

## IV. RESULTS AND DISCUSSION

### A. As-received specimen

The classical Williamson-Hall plot of the FWHM for the as-received nickel coating is shown in Fig. 3. A strong strain anisotropy caused by dislocations can be well observed. The value of  $q$  in Eq. (2) of the contrast factors was determined by the modified Williamson-Hall method described in the previous section. The values of  $q$  have been calculated for the most common dislocation slip system in nickel with the Burgers vector  $b = a/2[110]$  using the following elastic constants for Nickel:  $C_{11} = 245$  GPa,  $C_{12} = 148$  GPa,  $C_{44} = 134$  GPa [11]. It was found that the values of  $q$  for pure screw or pure edge dislocations are 2.76 or 1.10, respectively. The experimental value obtained for our nickel coating is 2.66. For the specimens

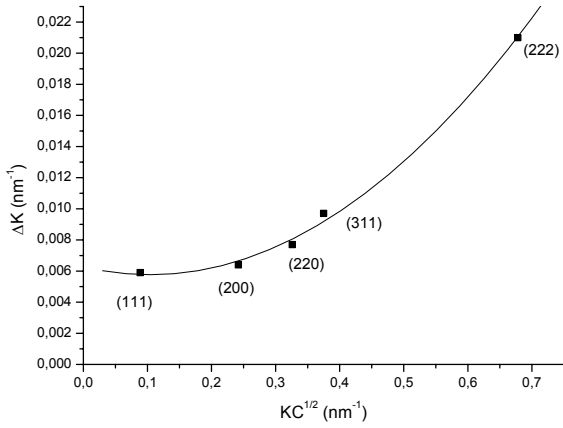


FIG. 5: The modified Williamson-Hall plot of the FWHM for Nickel coating. The contrast correction scales the abscissa resulting in a monotonic increase of the FWHM.

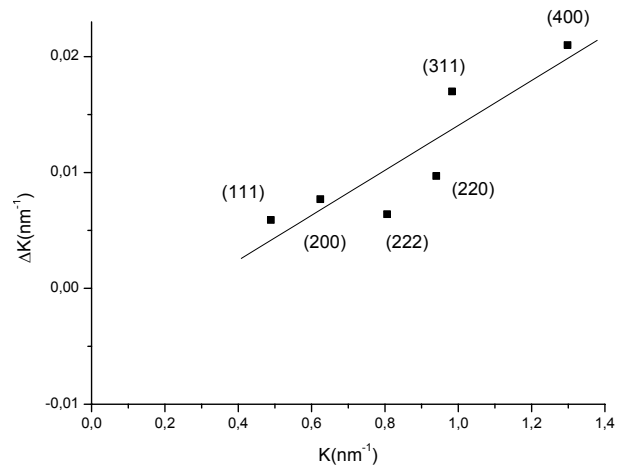


FIG. 7: The classical Williamson-Hall plot of the FWHM for annealed nickel coated carbon fibers.

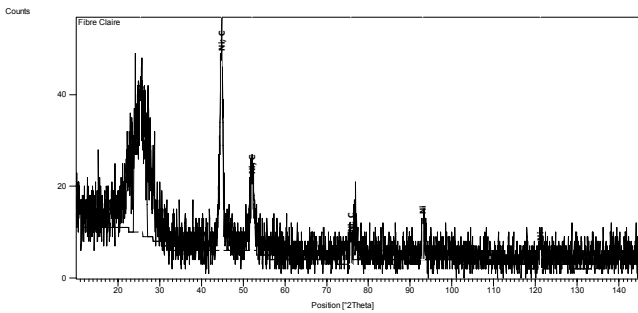


FIG. 6: XRD pattern and peak list details of the annealed Nickel coated carbon fibers. (111) preferential orientation is shown by strong table line.

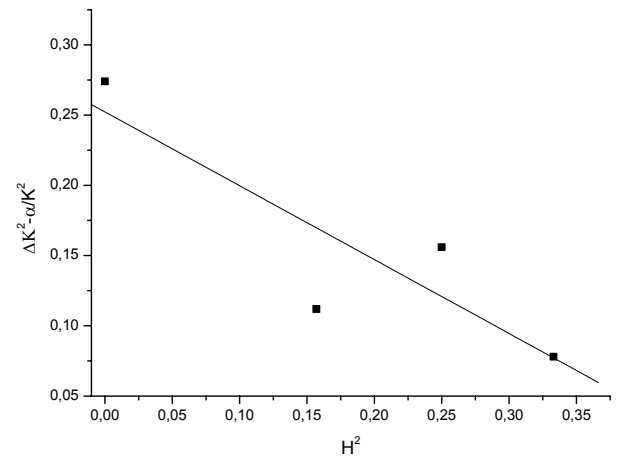


FIG. 8: Determination of the parameter  $q$  for annealed Nickel coating.

analyzed,  $q$  can be deduced directly from the line profile analysis of the diffraction pattern. From the linear regression of expression  $((\Delta K)^2 - \alpha)/K^2$  versus  $H^2$  the  $q$  parameter ( $\alpha = 0.9/D$ ) was determined as illustrated in Fig. 4. The intercept of  $H_2$  axis gives the value of  $1/q$ . The ratio  $q_{mes}/q_{cal} \sim 0.96$ . The interpretation of this result is that the character of the prevailing dislocations is 96% edge and 4% screw. Applying, however, the modified Williamson-Hall plot, as given in Eq. (1) and using the average contrast factors, Fig. 5 is obtained. The figure shows that the FWHM of the peak profiles follow the modified Williamson-Hall plot in a quasi perfect manner.

It can be seen that the values of FWHM ( $\Delta K$ ) follow a smooth quadratic curve. This curve is parabolic in nature, thus broadening in analyzed specimens is mainly due to dislocation induced anisotropic strain broadening. From the intercept of  $\Delta K$  axis the apparent size ( $D$ ) corresponding to the volume weighted mean column-lengths of the crystallites is evaluated. The intersection of the best linear regression at  $K = 0$  gives apparent size of  $D = 166$  nm. It is clear that the apparent size determined from modified Williamson-Hall procedure is smaller than the apparent size obtained from classical method ( $D = 200$  nm).

### B. Annealed specimen (500°C)

XRD pattern of annealed specimen 1h at 500°C is shown in Fig. 6. The classical Williamson-Hall plot of the FWHM for the annealed nickel coated fibers (Fig. 7) is shows a strong strain anisotropy caused by dislocations can also be well observed. The experimental value obtained for the annealed nickel coating is 2.73 (Fig. 8). The ratio  $q_{mes}/q_{cal} \sim 0.97$ . The interpretation of this result is that the character of the prevailing dislocations is 97% edge and 3% screw. The modified Williamson-Hall plot of the FWHM is shown in Fig. 9. It can be seen that the values of FWHM ( $\Delta K$ ) follow a smooth curve. This curve is quadratic with Gaussian shape.

### C. Oxidized specimen (500°C)

Figure 10 shows the XRD pattern of oxidized nickel coated carbon fibers, which are formed exclusively by fcc Nickel oxide NiO and hcp graphite. The classical Williamson-Hall plot of the FWHM for the oxidized nickel

TABLE I: Lattice parameter of different phases for different states of Nickel coated carbon fibers.

Phase	Lattice parameter (nm) (As-received)	Lattice parameter (nm) (Heat treated 1h-500°C)	Lattice parameter (nm) (Oxidized 1h-500°C)	JCPDS-ICDD [15]
Carbon (HCP) (0002)	$c = 0.7031$	$c = 0.7031$	$c = 0.6695$	$c = 0.6724^1$
Nickel (FCC)	$a = 0.3525$	$a = 0.3524$	—	$a = 0.3523^2$
NiO (FCC)	—	—	$a = 0.4170$	$a = 0.4177^3$

<sup>1</sup>P63/mmc, JCPDS-ICDD (41-1487)

<sup>2</sup>Fm3m, JCPDS-ICDD (04-0850)

<sup>3</sup>Fm3m, JCPDS-ICDD (47-1049)

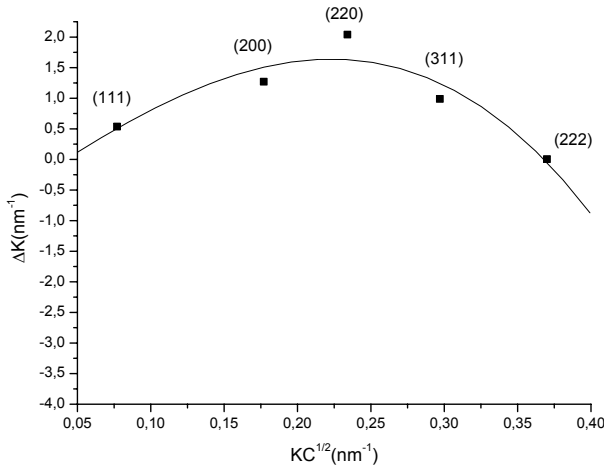


FIG. 9: Modified Williamson-Hall plot of the FWHM for annealed Nickel.

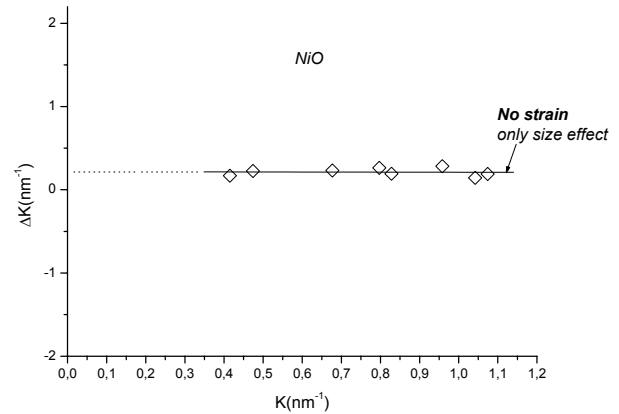


FIG. 11: Classical Williamson-Hall plot of nanostructured NiO phase in oxidized Nickel-carbon specimen showing no strain only size effect.

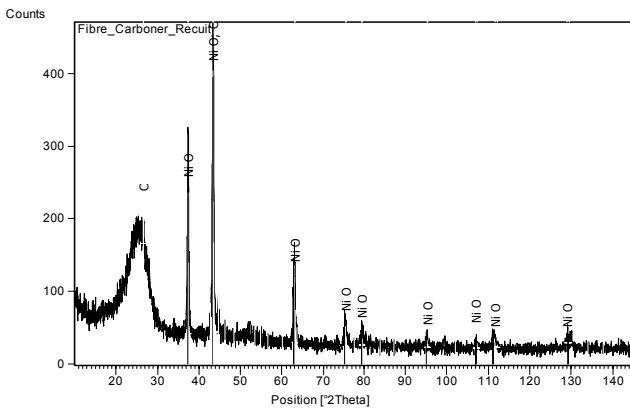


FIG. 10: X-ray diffraction pattern and peak list details of oxidized Nickel coated carbon fibers.(200) preferential orientation is shown by strong table line.

coated fibers is shown in Fig. 11. No strain anisotropy caused by dislocations can be observed. From the intercept of  $\Delta K$  axis the apparent size ( $D$ ) corresponding to the volume weighted mean columns-lengths of the crystallites is evaluated. The intersection of the best linear regression at  $K = 0$  gives apparent size of  $D = 4.7$  nm. We note also a change in texture of the coating from (111) orientation to (200), NiO with cubic (NaCl type) structure ( $a = 0.417$  nm) [14], and average grain size about

30nm, is present with graphite. The table I summarise the different phases encountered in this study and the measured and calculated lattice parameters.

### V. SUMMARY

The character of dislocations in nanocrystalline fcc nickel coating were determined by a new procedure of X-ray diffraction profile analysis. From the elastic constant of Ni, the average contrast factors of the (111), (200), (220), (311) and (222) Bragg's reflections for pure edge and pure screw dislocations in fcc crystals with  $a/2\langle 110 \rangle$ (111) slip system were calculated. Analysing the contrast factors of dislocations it was found that the slip system in as received and heat treated nickel specimen are 96% edge and 4% screw dislocations. Moreover, in specimen with smaller crystallite size higher fraction of edge dislocations was observed. The classical Williamson-Hall plot allows to determine a correct crystallite size, but is valid only if the data follows a straight line. In case of as-received and heat treated nickel coated carbon fibers a strong size anisotropy is present and the modified Williamson-Hall method is more useful to estimate the apparent size corresponding to the volume weighted mean columns-lengths of the crystallites. Texture change from (111) to (200) occurs in nickel coated fibers after air oxidation at 500°C and is related to fcc NiO appari-

tion. We have also noted an absence of strain, only size effect is present. More specifically, an important feature of the present paper is that a nickel oxide coating which is homogeneous and transparent over a large area can be obtained by forming a composite nanofiber consisting of nickel oxide and carbon. More detailed analysis of the results obtained with consideration of residual parameters (strain,  $\mu$  etc.), which can be determined from X-ray

profile analysis, will be published later.

### Acknowledgments

The authors are very grateful to Incofiber® for samples providing.

- 
- [1] Wang, Y. Gao, T. Xu, and Q. Xue, *Mater. Chem. Phys.* **99**, 96 (2006).
  - [2] S. C. Tjong and H. Chen, *Mater. Sci. Eng. R* **45**, 1 (2004).
  - [3] C. Suryanarayana and C. C. Koch, *Hyperfine Interactions* **130**, 5 (2000).
  - [4] R. F. Alvarez-Estrada and M. L. Calvo, *Appl. Radiat. Isot.* **5**, 61 (2004).
  - [5] R. F. Alvarez-Estrada and M. L. Calvo, *J. Phys. D, Appl. Phys.* **17**, 3 (1984).
  - [6] J. G. Cook and F. P. Koffyberg, *Solar Energy Mater.* **10**, 55 (1984).
  - [7] C. N. Botejue and A. C. C. Tseung, *J. Electrochem. Soc.* **132**, 2957 (1985).
  - [8] F. P. Koffyberg and F. A. Benko, *J. Electrochem. Soc.* **128**, 2476 (1981).
  - [9] C. M. Lampert, *Solar Energy Mater.* **11**, 27 (1984).
  - [10] <http://www.incosp.com>
  - [11] T. Ungar, I. Dragomir, A. Revesz, and A. Borbely, *J. Appl. Cryst.* **32**, 992 (1999).
  - [12] T. Ungar, J. Gubicza, G. Ribarik, and A. Borbely, *J. Appl. Cryst.* **34**, 298 (2001).
  - [13] T. Ungar and A. Borbely, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 3173 (1996).
  - [14] JCPDS-ICDD (41-1487)-(04-0850)-(47-1049)