Contribution à l'étude et à la modélisation de la mésostructure de composites polymères-noir de carbone

Gilles Pécastaings

▶ **To cite this version:**

Gilles Pécastaings. Contribution à l'étude et à la modélisation de la mésostructure de composites polymères-noir de carbone. Matériaux. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2005. Français. NNT : . tel-00813629

HAL Id: tel-00813629

https://theses.hal.science/tel-00813629

Submitted on 16 Apr 2013

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

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

N° d'ordre : 3002

THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

Par **Gilles PÉCASTAINGS**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE

Contribution à l'étude et à la modélisation de la mésostructure de composites polymères-noir de carbone

---

Soutenue le 11 juillet 2005

Aprés avis de :

MM.	A. VIDAL	*Rapporteurs*
	J. F. FELLER	

Devant la commission d'examen formée de :

MM.	P. BAROIS, Directeur de recherche, CNRS/CRPP, Pessac	*Président*
	D. JEULIN, Professeur, CMM/ENSMP, Fontainebleau	*Rapporteur*
	F. CARMONA, Professeur, Université Bordeaux I	*Examinateurs*
	J. M. FAVROT, Ingénieur, Société Michelin, Clermont-Ferrand	
	J. F. FELLER, Professeur, Université de Bretagne Sud, Lorient	
	A. VIDAL, Directeur de recherche, CNRS/ICSI, Mulhouse	

- 2005 -

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Centre de Recherche Paul Pascal à Pessac. Je tiens à remercier son directeur, M. Philippe Barois qui m'a accueilli au sein du laboratoire et qui m'a fait l'honneur de présider le jury de cette thèse.

Je remercie particulièrement M. François Carmona Professeur de l'Université Bordeaux I, qui a dirigé mon travail durant ces 3 années. Ses connaissances scientifiques et son expérience des matériaux hétérogènes m'ont permis de mener à bien ce travail. Je tiens aussi à le remercier pour la confiance qu'il m'a témoignée.

Je remercie également M. Dominique Jeulin du centre de Morphologie Mathématique pour m'avoir fait découvrir les modèles aléatoires et d'avoir accepté de faire partie du jury.

J'adresse également mes remerciements à M. Patrick Hanusse pour le temps qu'il a consacré à la mise au point des programmes de simulations. Ses connaissances scientifiques mais aussi son expérience et sa rigueur ont permis d'éviter les innombrables écueils qui se sont présentés.

Je tiens à remercier Hassan Saadaoui pour m'avoir appris à me servir des outils de Microscopie en Champ Proche mais aussi pour sa bonne humeur contagieuse qui m'a apporté un soutien incontestable dans les moments difficiles.

Je tiens à remercier MM. Alain Vidal et Jean-François Feller du vif intérêt qu'ils ont porté à mon travail, en acceptant d'être rapporteurs.

J'addresse également mes remerciements à M. Jean-Michel Favrot, Ingénieur au sein de la société Michelin qui a bien voulu suivre et participer au bon déroulement de ce travail. Je remercie également Garance Lopitaux et Stéphanie De Landtsheer qui ont aussi participé au suivi de ce travail pour Michelin et nous ont fourni les séries d'échantillons analysés.

Mes remerciements vont aussi à Jérôme Ravier pour toute son aide et ses conseils qu'il m'a fournit depuis le Japon concernant l'utilisation de son « usine à gaz » . Sans son travail en

amont, ce mémoire ne serait pas ce qu'il est aujourd'hui.

Qu'il me soit également permis de remercier M. Pierre Delhaès pour le travail effectué en commun ainsi que pour l'intérêt qu'il a constamment porté à mes travaux.

Je tiens aussi à remercier M. Claude Coulon pour ses conseils et son aide lors de l'élaboration de la canne de conductivité.

Je voudrais aussi remercier le personnel du CREMEM à l'université Bordeaux I, où Mme Nadine Dupuy m'a appris à découper les lamelles avec le microtome et Mme Elisabeth Sellier et M. Michel Martineau avec qui nous avons effectué des observations en Microscopie Électronique.

Merci également aux thésards, post-doctorants et chercheurs avec qui j'ai partagés de très bons moments.

Table des matières

Introduction générale **9**

1 Matériaux hétérogènes **13**

1.1 Les composites polymère/noir de carbone 14

1.1.1 Les noirs de carbone 14

1.1.1.1 Caractéristiques fondamentales du noir de carbone 14

Forme et taille des particules 14

Structure primaire ou agrégats 15

Surface spécifique m^2/g 15

1.1.1.2 Conductivité des noirs de carbone 15

1.1.2 Polymères chargés 16

1.2 Théorie de la percolation 18

1.2.1 Les concepts de base 18

1.2.2 Les grandeurs caractéristiques de la percolation 19

1.2.3 Lois d'échelle et universalité 21

1.2.4 Percolation et conduction 22

1.2.4.1 Les exposants critiques de la conductivité 23

1.2.4.2 Les modèles de structure de l'amas infini 25

Le modèle SSDG ou super réseau 25

Le modèle de nœuds, de chaînes et de boucles 27

Le modèle fractal 27

1.2.4.3 Les modèles de percolation sur un continuum 30

1.3 Propriétés électriques 31

1.3.1 Conduction dans les matériaux hétérogènes 32

1.3.2 La mésostructure 33

1.3.2.1 Paramètres affectant la position du seuil 33

Nature des constituants 33

Mode d'élaboration 35

1.3.2.2 Observations de la mésostructure des matériaux 35

La diffusion des rayons X ou des neutrons aux petits angles 35
La microscopie à champ proche 36
La microscopie électronique en transmission 37
1.4 Conclusion 40

2 Étude des propriétés macroscopiques 41
2.1 Introduction 41
2.2 Matériau étudié 41
2.3 Mesures des résistivités 43
2.3.1 Résultats 45
2.3.2 Détermination des seuils de conduction 45
2.3.3 Discussion 48
2.4 Variation thermique de la résistance 49
2.4.1 Introduction 49
2.4.2 Description 49
2.4.3 Interprétation 49
2.5 Conclusion 51

3 Étude de la mésostructure à l'aide de la Microscopie à champ proche 55
3.1 La microscopie à champ proche 55
3.1.1 Le Microscopie à Force atomique 56
3.1.2 Principe général 56
3.1.3 AFM en mode « contact » 58
3.1.4 AFM en mode « oscillant » 58
3.1.4.1 Le mode non-contact 58
3.1.4.2 Le mode intermittent 59
3.2 Microscopie à champ proche dédiée à l'étude des propriétés électriques 60
3.2.1 La technique S.K.P.M. (Scanning Kelvin probe Microscopy) 60
3.2.2 La technique S.C.M (Scanning Capacitance Microscopy) 62
3.2.3 La microscopie à force électrostatique (EFM) 62
3.2.4 Application de l'EFM à l'étude des composites 63
3.2.5 L'AFM à pointe conductrice en mode contact 66
3.2.5.1 Application du Résiscope à l'étude des composites 67
3.2.5.2 Intérêt d'une étude au Résiscope 68
3.2.6 Principe de l'étude 69
3.3 Conclusion 70
3.4 Conditions expérimentales 72

3.4.1 Les lamelles . . . 72
3.4.1.1 Préparation des lamelles . . . 72
3.4.1.2 Contrôle des épaisseurs des lamelles . . . 74
3.4.2 Paramètres d'acquisition des images . . . 75
3.4.2.1 Choix d'une taille d'image . . . 75
3.4.2.2 La forme de la pointe . . . 79
3.4.2.3 Fréquence de balayage . . . 80
3.4.2.4 Force d'appui . . . 80
3.4.2.5 Angle de balayage . . . 80
3.4.2.6 Gains de la boucle de rétro-contrôle . . . 81
3.4.3 Conclusion . . . 81
3.5 Analyse statistique et numérique des images de résistance . . . 83
3.5.1 Interprétation des images de résistance . . . 83
3.5.2 Analyse des images . . . 84
3.5.2.1 Seuillage . . . 84
3.5.2.2 Extraction des objets . . . 84
3.5.3 Premières observations . . . 86
3.6 Conclusion . . . 89

4 Résultats **91**
4.1 Introduction . . . 91
4.2 La surface connectée . . . 91
4.2.1 Description . . . 92
4.2.2 Discussion . . . 94
4.2.3 Conclusion . . . 100
4.2.4 Les distributions des résistances . . . 101
4.2.4.1 Description . . . 101
4.2.4.2 Discussion . . . 102
4.3 Les objets . . . 107
4.3.1 La densité d'objets . . . 107
4.3.2 La surface moyenne des objets . . . 112
4.3.3 Histogrammes des objets . . . 114
4.3.3.1 Histogrammes de tailles des objets . . . 114
4.3.3.2 Histogrammes de résistances des objets . . . 119
4.3.3.3 Histogrammes de tailles et de résistances des objets . . . 125
4.4 Discussion et conclusion . . . 130

5 Modélisation **133**

5.1 Modèles de structures aléatoires . . . 133

5.1.1 Le schéma booléen . . . 134

5.1.2 La covariance . . . 135

5.1.3 Capacité de Choquet . . . 136

5.1.4 Le schéma booléen de sphères . . . 137

5.1.4.1 Le covariogramme géométrique . . . 137

5.1.4.2 La covariance d'un schéma booléen de sphères . . . 138

5.2 Application aux matériaux composites . . . 138

5.2.1 Combinaison des ensembles aléatoires de base . . . 138

5.2.1.1 Détermination des paramètres de structures . . . 139

5.2.1.2 Correction d'épaisseur pour la fraction volumique . . . 141

5.2.1.3 Correction d'épaisseur pour la covariance d'un schéma booléen . 142

5.2.1.4 Bilan . . . 144

5.2.1.5 Conclusion . . . 144

5.2.2 Observation et analyse d'images . . . 145

5.2.2.1 Préparation des échantillons et observation . . . 145

5.2.2.2 Analyse d'images . . . 145

Numérisation des images . . . 146

Traitements numériques . . . 146

5.2.2.3 Conclusion . . . 146

5.3 Résultats . . . 148

5.3.1 Mesure de la covariance . . . 148

5.3.2 Simulations de lames minces . . . 149

5.3.3 Reconstruction 3D . . . 159

5.3.4 Discussion . . . 164

5.4 Modèle d'agrégats de sphères . . . 165

5.4.1 Condition de construction . . . 165

5.4.2 Étalonnage de l'effet d'épaisseur . . . 167

5.4.2.1 Transformation des paramètres vrais en paramètres apparents . 167

5.4.2.2 Discussion . . . 168

5.5 Conclusion . . . 171

Annexes **175**

Introduction générale

Les matériaux hétérogènes constitués de noir de carbone dispersés dans une matrice polymère sont étudiés et utilisés depuis des décennies. Leurs innombrables applications sont fondées sur leurs propriétés électriques, radioélectriques, de renforcement mécanique, optiques, *etc* : matériaux antistatiques, matériaux piézo-électriques, matériaux « semi-conducteurs », pigment utilisés dans les câbles de transport électrique, matériaux absorbant les micro-ondes, dispositifs de sécurité électrique, senseurs (de température, de pression, de divers composés chimiques dont l'humidité), dispositifs chauffants auto régulés, pneumatiques... Ils ont de ce fait suscité un important effort de recherche fondamentale avec comme premier objectif la création ou l'amélioration de leurs applications. Mais ils ont aussi été utilisés comme milieux modèles pour la compréhension de la physique des systèmes hétérogènes. Il est apparu dès les années 70 que nombre de leurs propriétés macroscopiques pouvaient être interprétées avec plus ou moins de succès dans le cadre de la théorie de la percolation alors en plein développement. Le concept de base (initialement conçu pour rendre compte de l'écoulement d'un fluide à travers un milieu poreux) fait intervenir la notion de connectivité qui, en fonction d'une variable de composition, peut se développer sur des distances courtes ou « à l'infini ». Dans les milieux particulaires, il en résulte un modèle de mésostructure en amas connectés de tailles finies et l'existence éventuelle, au-dessus d'un seuil dit de percolation, d'un amas dont l'extension n'est limitée que par les dimensions du milieu (amas dit infini). Les noirs de carbone étant généralement conducteurs, ce modèle justifie l'observation quasi-systématique d'un seuil de conduction pour une concentration dite critique dont la valeur peut être très diverse pour des raisons pas toujours très bien comprises. Il peut paraître curieux que les tentatives de confronter la mésostructure réelle des polymères chargés avec du noir de carbone avec un tel modèle soient restées très peu nombreuses et d'une portée assez limitée. Les raisons en sont en fait multiples. L'utilisation de la diffusion de rayonnement X ou de neutrons aux petits angles n'est que partiellement appropriée à la taille des particules puisqu'elle ne renseigne que sur l'arrangement à très courte distance des particules en agrégats dits primaires et en aucun cas sur les connections entre agrégats aux plus grandes échelles qui sont celles des propriétés de transport. Les méthodes d'imagerie par microscopie se heurtent au double obstacle de la reconstruction en trois dimensions à partir de données bidimensionnelles et de la reconnaissance des contacts électriques existant entre les

particules de noir. L'invention du Résiscope par une équipe de SUPELEC est donc venue à point nommé pour tenter une meilleure connaissance de la mésostructure réelle de ces matériaux et la comparer à d'autres modèles comme la percolation. Il s'agit d'un microscope à champ proche de type AFM équipé d'un dispositif permettant de mesurer la résistance électrique entre chaque point (pixel) de la face supérieure d'un échantillon et sa face inférieure rendue uniformément conductrice. C'est donc un instrument qui, tout à la fois, peut avoir la résolution spatiale appropriée et permet de révéler les amas de particules connectées électriquement (et non plus simplement voisines comme d'autres méthodes classiques). Un travail pionnier a été mené par Jérôme Ravier qui a, tout d'abord, déterminé les meilleurs réglages des nombreux paramètres d'acquisition des images, puis a obtenu toute une série de résultats originaux en analysant les images obtenues sur des matériaux de polymère chargé avec un noir de carbone, et enfin a comparé ces résultats à ceux d'une simulation numérique fondée sur un modèle standard de percolation et montré que la mésostructure réelle est plus complexe.

Suscité par la Société Michelin en vue d'une meilleure connaissance de la mésostructure d'élastomères chargés avec un noir de carbone (matériau à la base de la fabrication des pneus), le travail présenté dans cette thèse poursuit un triple objectif. Tout d'abord, il convenait de distinguer parmi tous les résultats obtenus par J. Ravier ceux qui peuvent être considérés comme communs à cette classe de matériaux et ceux qui sont propres à telle ou telle série (noir/polymère/mode de fabrication). Deuxièmement, le mélangeage du noir dans l'élastomère étant une étape déterminante pour l'état de dispersion de la charge conductrice et donc la conductivité des matériaux, nous rechercherons quels sont les effets du mélangeage sur la mésostructure des matériaux et le couplage avec la conductivité macroscopique. Dans ce but, nous analyserons trois séries de matériaux ayant subi des mélangeages différents (on notera que certains détails techniques ne pourront être donnés en raison de leur caractère confidentiel) et se distinguant par des seuils de conduction très différents. Enfin, J. Ravier ayant montré qu'un modèle de percolation ne représente que très imparfaitement la mésostructure des matériaux réels, nous entreprendrons l'élaboration de modèles de structure alternatifs utilisés en morphologie mathématique et fondés sur des données structurelles issues de l'expérience. Comme nous le verrons par la suite, l'objectif initial qui consistait à utiliser directement les données fournies par le Résiscope s'est révélé être trop ambitieux, et nous avons développé une modélisation fondée sur des données de microscopie électronique en transmission.

Ce manuscrit est organisé de la manière suivante :

Dans le premier chapitre, nous ferons des rappels sur la théorie de la percolation et son application aux matériaux hétérogènes aléatoires.

Nous présenterons les différentes séries d'échantillons et les résultats des mesures électriques

dans un deuxième chapitre.

Le troisième chapitre sera consacré à la présentation de la technique d'observation choisie pour caractériser ces échantillons. Nous détaillerons l'ensemble des conditions et des paramètres expérimentaux en tentant de les optimiser.

Les résultats expérimentaux obtenus avec cette technique sont analysés et discutés dans le quatrième chapitre.

Enfin, nous présentons dans le dernier chapitre une modélisation de la mésostructure de ces matériaux basée sur les modèles de structures aléatoires.

Chapitre 1

Matériaux hétérogènes

Introduction

Un matériau composite est l'association d'éléments aux propriétés souvent contrastées, généralement une matrice dans laquelle est inclus un autre constituant appelé renfort ou charge. Cette association de deux ou plusieurs éléments vise généralement à élaborer des propriétés intermédiaires à celles des matériaux ou parfois à obtenir pour le composite une propriété nouvelle qu'aucun des constituants pris séparément ne possède. Il est possible de distinguer deux classes de composites. Les composites structuraux ou de structure et les composites aléatoires macroscopiques. Cette distinction est liée à la répartition du renfort dans la matrice. Ainsi, dans les composites structuraux, le renfort, généralement des fibres longues ou des tissus, est disposé de manière ordonnée et orientée dans différentes directions de tissage *(3D, 4D, ...)*. Les améliorations recherchées concernent alors essentiellement les propriétés mécaniques du composite. Dans les matériaux composites aléatoires, la charge (poudre, fibres courtes, *etc.*) est dispersée uniformément et aléatoirement. On vise alors à modifier les propriétés mécaniques, optiques ou électriques des matériaux [1] [2].

Ce travail se limite au cas des matériaux aléatoires macroscopiques à matrice polymère chargés avec un noir de carbone. Le but étant d'étudier la relation entre les propriétés électriques et la mésostructure, c'est à dire la façon dont le noir est dispersé dans la matrice.

La première partie de ce premier chapitre est consacrée à la description de ces matériaux et à leurs propriétés électriques. Dans la deuxième partie, nous donnerons quelques notions sur la théorie de la percolation qui propose une modélisation de la mésostructure des milieux aléatoires. Nous exposerons aussi les relations décrivant la conductivité de ces matériaux dans le cadre de cette théorie. Nous terminerons en présentant quelques modèles dérivés qui ont permis de mieux expliquer certains comportements observés expérimentalement. Dans la troisième partie, nous présenterons les résultats importants concernant l'observation de la mésostructure

de milieux réels et sa relation avec les propriétés électriques des matériaux.

1.1 Les composites polymère/noir de carbone

1.1.1 Les noirs de carbone

Le noir de carbone [1] est le produit d'une combustion incomplète ou de la décomposition thermique de composés organiques à l'état solide, liquide ou gazeux. Déjà, dans l'antiquité, Chinois et Hindous produisaient du noir de carbone destiné à leurs encres et laques par un processus simple qui n'a pratiquement pas changé jusqu'à la fin du 19 ème siècle, époque à laquelle sa consommation annuelle mondiale ne dépassait guère le millier de tonnes. Par la suite, elle a rapidement progressé après la découverte, au début du 20ème siècle, des applications du noir de carbone pour le renforcement du caoutchouc. Actuellement, la quasi totalité du noir de carbone est fabriquée par le procédé au four : un composé fortement aromatique est brûlée partiellement par atomisation dans une flamme chaude composée de gaz naturel et d'air préchauffé. Ce procédé permet un contrôle efficace des propriétés physiques et chimiques du produit final mais laisse différentes formes de groupes oxygénés en bordure des plans graphitiques : principalement des complexes phénoliques, quinoliques et carboxyliques chemisorbés [3]. Les noirs de carbone constituent, au sein de la vaste famille des carbones [4] une variété de solides caractérisés par un faible taux de cristallinité.

1.1.1.1 Caractéristiques fondamentales du noir de carbone

Les noirs se différencient par la taille de leurs particules élémentaires, par l'aptitude de ces particules à former des agrégats dits « primaires » et leur surface spécifique. Ils sont classés selon la norme ASTM[1] grâce à un code de type générique Nxyz où x est l'indice relatif à une gamme de diamètres des particules élémentaires, y est un indice relatif à cette aptitude à s'agréger et z est un indice arbitraire.

Forme et taille des particules

La microscopie électronique (MET) a permis de montrer que les particules de noir sont souvent sensiblement sphériques. Dans certains cas, elles apparaissent comme poreuses et ressemblent à des coquilles creuses [5]. La taille de ces particules est comprise entre 15 et 500 nm et dépend du mode et des conditions de préparation et pour un même noir toutes les particules n'ont pas les mêmes tailles. Une graphitisation partielle peut être obtenue en retraitant les noirs à haute température. Cette taille est déterminée par MET en effectuant la moyenne

[1] ASTM : American Society for Testing and Materials

arithmétique des diamètres d'un nombre suffisant de particules élémentaires. Enfin, une dimension fractale de 2,3 a été déterminée par analyse de Fourier de données obtenues à l'aide d'un STM (Scanning Tunneling Microscopy) [6].

Structure primaire ou agrégats

Les particules de noirs sont, en général, associées entre elles pour former des agrégats dits primaires. Ces agrégats sont directement liés au mode de formation des particules durant leur fabrication en phase vapeur [7] [8]. Ces particules coalescent au cours de leur croissance et forment entre elles des liaisons rigides difficiles à briser [3] [9] [10] [11]. La structure primaire est également liée à la taille des particules ; ainsi, le nombre moyen de particules par agrégat diminue lorsque les particules sont plus grosses. Le niveau d'agrégation peut être déterminé par une méthode empirique basée sur l'absorption d'une huile ou de phtalate de dibutyl (DBP) sur les agrégats de noir [5] [12]. La quantité de DBP absorbée (absorption d'huile DBP pour 100g de noir de carbone (ml/100g)) décrit le degré auquel les particules de noir de carbone ont fusionné pour former des agrégats : un noir de carbone à faible structure (DBP bas) est constitué d'un petit nombre de particules primaires qui ont fusionné de manière compacte, tandis qu'un noir de carbone à haute structure (DBP haut) est constitué de nombreuses particules primaires avec beaucoup de ramifications et de concatenations. On qualifie ainsi les noirs de « faiblement » à « fortement » structurés. Plus récemment aussi, d'autres techniques de caractérisation ont vu le jour, telles que la détermination de la dimension fractale des agrégats à partir de clichés de microscopie électronique [13] [14] ou de la diffusion des neutrons ou des rayons X aux petits angles. A partir de cette dimension fractale et du rayon de gyration des agrégats, le nombre moyen de particules par agrégats a été calculé [15]. Il est à noter que les valeurs de dimension fractale obtenues expérimentalement sont en bon accord avec celles déduites de simulations numériques [16] [17] [18].

Surface spécifique m^2/g

La surface spécifique est déterminée par capacité d'absorption d'azote en recourant au mode opératoire BET (Brunauer-Emmett-Teller). Les petites particules donnent une grande surface spécifique par unité de poids.

1.1.1.2 Conductivité des noirs de carbone

Les noirs de carbone se présentent sous la forme de poudres assez peu compactes de densités apparentes comprises entre *0,1* et *0,6*. Il est difficile de relier la structure du noir à sa capacité à conduire le courant. En effet, au niveau de la particule, plus sa taille est grande, plus l'agencement de ses plans graphitiques va favoriser la conduction électrique alors que les particules

de grandes tailles au sein d'un agrégat vont donner lieu à des résistances de contact plus importantes que pour des petites particules [19]. Cependant, l'oxydation de la surface est défavorable à un bon contact électrique entre les particules. Les seules mesures possibles sont réalisées sur les poudres comprimées. Les résultats dépendent bien entendu de la pression appliquée. On a pu mettre en évidence [20] une relation linéaire entre le logarithme de la conductivité mesurée, et celui de la densité de la poudre comprimée. La conductivité est donc largement dominée par les contacts entre les particules. Pour des pressions modérées (de l'ordre de quelques dizaines de MPa) les conductivités sont comprises entre 10^{-4} et 10 $\Omega^{-1}cm^{-1}$. Elles augmentent généralement avec la température, ce qui met en évidence le caractère semi-conducteur des noirs.

1.1.2 Polymères chargés

L'origine des polymères chargés de noir de carbone date du début du siècle dernier avec l'utilisation du noir de carbone pour ses propriétés renforçantes dans les formulations de caoutchoucs pour les pneumatiques. L'adjonction de particules de noir modifie aussi considérablement les propriétés électriques du polymère (polymère conducteur extrinsèque). Les premieres applications électriques des composites polymères/noir de carbone datent des années 40.

Les matrices les plus employées dans les matériaux composites sont constituées essentiellement de polymères thermodurcissables ou de polymères thermoplastiques. Les matrices à base polymères thermodurcissables, une fois qu'elles ont reçu une forme définitive ne peuvent plus être fondues ou moulées, car le constituant polymère a subi une modification chimique irréversible. Les matrices à base de polymères thermoplastiques, en revanche, peuvent être alternativement ramollies par chauffage et durcies par refroidissement dans un intervalle de température spécifique du polymère étudié. De plus, ces matrices présentent l'aptitude à l'état liquide de se mouler facilement par plasticité. Dans notre étude, la matrice constituant le matériau composite est essentiellement composée d'un élastomère thermoplastique (TPE), le copolymère styrène-butadiène aussi appelé SBR (caoutchouc styrène-butadiène).

Lorsque l'on augmente depuis zéro la concentration en charges (Fig.1.1), la conductivité demeure d'abord proche de celle de la matrice polymère (10^{-11} à 10^{-16} Ω^{-1} cm^{-1}) puis augmente brutalement de plusieurs ordres de grandeur pour avoisiner la conductivité du noir, à des concentrations bien inférieures à 100 %. Il s'agit donc d'une véritable transition isolant-conducteur se produisant à une concentration critique appelée seuil de conduction. Cette transition, ainsi que d'autres propriétés électriques de ces matériaux sont bien décrites par la théorie de la percolation et par quelques modèles dérivés plus élaborés. Cette théorie et les modèles qui en sont dérivés, comportent des hypothèses sur la répartition de la charge dans la matrice, qui correspond à la fois à une hétérogénéité de composition et à un désordre de position [21].

Cette répartition est appelée mésostructure du matériaux : elle fait intervenir un vaste domaine de longueurs caractéristiques, de quelques dizaines de nanomètres (taille des particules) à quelque dizaines de microns. Cependant, aucune de ces descriptions n'est capable de rendre compte correctement de certaines caractéristiques des matériaux, au premier rang desquelles, la position du seuil de conduction. La figure 1.1 illustre bien le phénomène : un même noir de carbone dispersé dans différents polymères donne des seuils de conduction à des positions très différentes. Que ce soit dans la description théorique ou dans les milieux réels, la mésostructure, et en particulier la connectivité des particules de noir de carbone, détermine en grande partie les propriétés électriques des composites. Pour mieux comprendre les propriétés des matériaux, il paraît alors nécessaire d'améliorer notre connaissance de la mésostructure des milieux réels pour pouvoir la confronter aux descriptions théoriques.

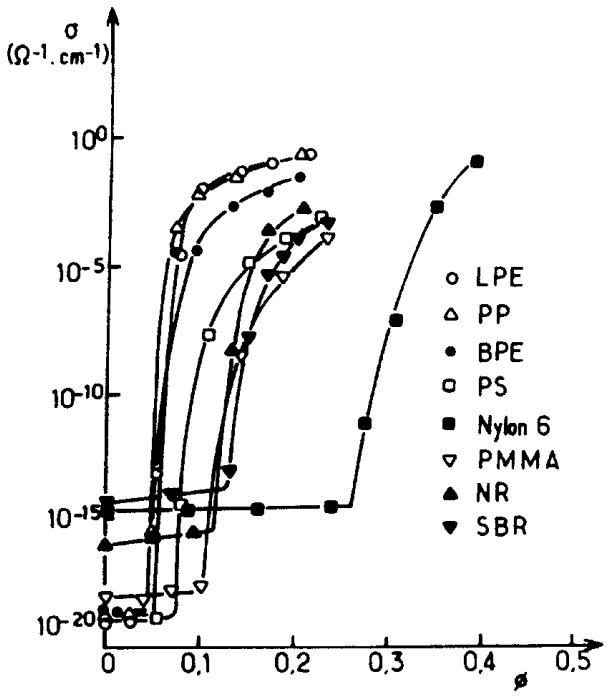


FIG. 1.1 – *(source [22]) : Variations de la conductivité de divers polymères chargés avec des concentrations volumiques variables d'un même noir de carbone. LPE : linear polyéthylène (HDPE), BPE : branched polyéthylène (LDPE), PP : polypropylène, PS : polystyrène, Nylon 6, PMMA : polyméthyl-méthacrylate, NR : caoutchouc naturel, SBR : élastomère styrène butadiène.*

1.2 Théorie de la percolation

Le terme percolation (du latin « *percolare* », couler à travers) a été introduit en 1957 par les mathématiciens Broadbent et Hammersley [23] qui étudiaient le problème du passage d'un fluide à travers un filtre partiellement obstrué. Ces auteurs ont donné un cadre mathématique et rigoureux au phénomène de la percolation, dont le concept avait déjà été abordé par les chimistes Flory [24] et Stockmayer [25] qui s'intéressaient aux réactions de réticulation tridimensionnelle de chaînes polymères. Elle permet une description statistique de systèmes constitués d'un très grand nombre d'objets qui peuvent être connectés entre eux. Dans ces systèmes, la communication à grande distance est soit possible soit impossible, suivant le nombre d'objets connectés. La théorie de la percolation permet d'expliquer la variation brutale de conductivité qui se produit lorsque le paramètre p (taux d'occupation de sites ou de liens), décrivant la composition, prend une valeur critique (le seuil de percolation p_c) et donne des éléments de compréhension du phénomène observé. Les analogies de comportements au voisinage du seuil et l'existence de fluctuations divergentes de la connectivité au seuil permettent d'assimiler cette transition à une transition de phase du second ordre [26]. Aujourd'hui, le terme de percolation est utilisé pour une grande variété de situations et fait appel à la notion de diffusion dans un système aléatoire partiellement connecté. L'eau qui s'écoule à travers le café dans un percolateur, la propagation des incendies de forêt ou encore l'extraction pétrolière dans les roches poreuses (percolation d'invasion) sont autant de phénomènes qui sont décrits par les lois de la percolation.

1.2.1 Les concepts de base

Les problèmes de percolation les plus simples sont ceux dits de « percolation sur réseau ». On distingue deux approches construites toutes deux sur un réseau régulier parfait de géométrie quelconque, d'étendue infinie et de dimensionnalité D :

- la percolation de sites, pour laquelle deux sites proches voisins sont connectés s'ils sont occupés. Tous les liens sont permis ou actifs.
- la percolation de liens, pour laquelle deux sites sont connectés si le lien qui les unit est permis. Tous les sites sont occupés.

En définissant des règles de connectivité (deux sites seront connectés s'ils sont proches voisins, deux liens seront connectés s'ils ont un nœud en commun, etc), certains sites (liens) seront liés entre eux et formeront des amas de sites ou de liens. Pour toutes valeurs de p, il existe des amas de formes variables contenant s sites connectés. La probabilité qu'un site appartienne à un tel amas de taille s est une fonction normalisée de p notée $P_s(p)$. Dans la limite thermodynamique (réseau de taille infinie), lorsque p est inférieur à p_c (seuil de percolation), tous les amas sont de taille finie [27]. A $p = p_c$ il apparaît un amas de taille infinie. Au-delà

de p_c des amas de tailles finies coexistent avec l'amas infini. La probabilité pour qu'un site appartienne à cet amas infini est la probabilité de percolation *P(p)*, dont l'allure de la variation avec p est représentée dans la figure 1.2.

La position du seuil de percolation p_c dépend à la fois du type de percolation considéré (liens ou sites) et du réseau considéré [28]. Il est en fait lié au nombre de coordination z du réseau.

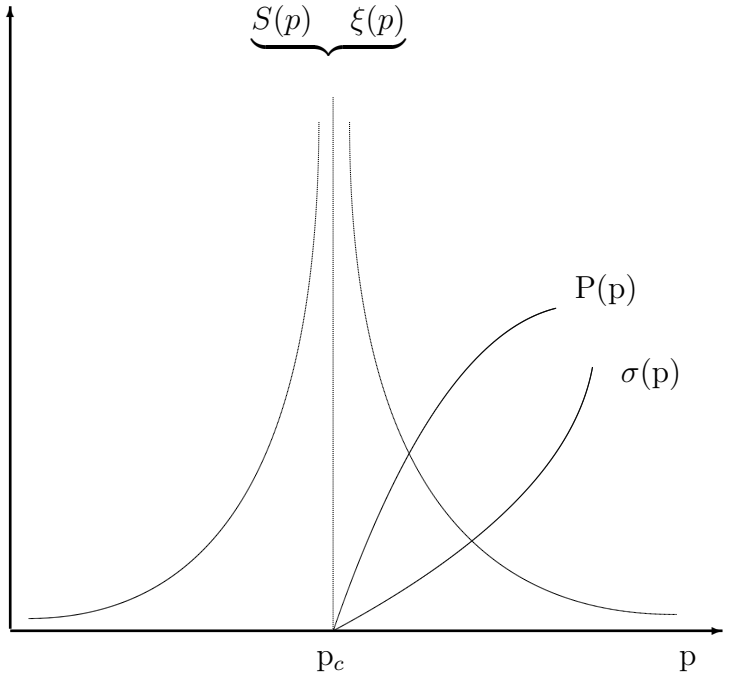


FIG. 1.2 – *Variations, avec p, de la taille moyenne des amas S(p), de la longueur de corrélation $\xi(p)$, de la probabilité de percolation P(p) et de la conductivité $\sigma(p)$.*

1.2.2 Les grandeurs caractéristiques de la percolation

L'évolution de la structure du milieu est caractérisée par la variation de quelques grandeurs fondamentales de la percolation dont la plus fondamentale, notée n_s, est le nombre d'amas de taille s, normalisé par le nombre de sites, actifs ou non, du réseau. $n_s(p) = n_s$ est la fonction de distribution des tailles d'amas pour une concentration p donnée. La quantité $P_s(p) = s.n_s$ est alors la probabilité pour un site quelconque d'être actif et d'appartenir à un amas de taille s pour une concentration p donnée. Les divers moments de la suite $\{n_s\}$: $\sum_s n_s$, $\sum_s s.n_s$, $\sum_s s^2.n_s$, *etc.* permettent de caractériser plusieurs grandeurs importantes en percolation. Dans le cas de la percolation de site, nous avons les définitions suivantes :

- $G(p) = \sum_s n_s$ est le nombre total d'amas de toutes tailles (normalisé par site).

- $p = \sum_s^\infty s.n_s$ est le nombre de sites actifs en amas, y compris dans l'amas infini, s'il existe, normalisé par le nombre total de sites, actifs ou non.

– $\sum_s s.n_s$ est le nombre de sites actifs en amas finis, normalisé par le nombre total de sites, actifs ou non.

– P(p) est le nombre de sites actifs appartenant à l'amas infini, normalisé par le nombre de sites actifs. C'est la probabilité de percolation.
Elle est liée au moment d'ordre 1 de n_s par la relation :

$$\sum_s n_s = p(1 - P(p))$$

Pour $p < p_c$ on a :$\sum_s s.n_s = p$ puisque P(p) = 0.

– $\frac{\sum_s s^2.n_s}{\sum_s s.n_s}$ est la taille moyenne des amas. *S(p)* est une quantité qui diverge à p_c.
Pour $p < p_c$ il n'existe que des amas de taille finie :

$$S(p) = \tfrac{1}{p}.\sum_s s^2.n_s \qquad \text{si } p < p_c.$$

Au-dessus de p_c, cette quantité est encore définie puisque l'on ne considère que les amas finis (Fig.1.2) :

$$S(p) = \frac{\sum_s s^2.n_s}{p(1-P(p))} \qquad \text{si } p > p_c$$

Dans cette moyenne *S(p)*, chaque amas de taille s est pris en compte s fois. On a donc une pondération en masse. La pondération en nombre, dans laquelle tous les amas ont le même poids statistique quelle que soit leur taille, correspond à la moyenne :

$$\overline{S}(p) = \frac{\sum_s s.n_s}{\sum_s n_s}$$

Lorsque la concentration augmente, non seulement la taille moyenne des amas finis augmente, mais leur extension spatiale aussi. Celle-ci nous donne une idée simple de la notion de longueur de corrélation $\xi(p)$ qui peut être définie comme dans les problèmes de transition de phase thermodynamique. C'est une longueur qui donne l'échelle des variations de la connectivité dans le milieu. Elle diverge à $p = p_c$ (Fig.1.2), concentration pour laquelle toutes les échelles deviennent équivalentes. Au dessus du seuil, cette longueur de corrélation permet aussi de décrire la structure de l'amas infini, comme nous le verrons plus loin. Ceci peut se com-

prendre intuitivement si l'on considère que l'extension maximale des amas finis est du même ordre que celle des « trous » dans l'amas infini.

On définit $\xi(p)$ en introduisant une fonction de corrélation de paire $\pi(\overrightarrow{r}, \overrightarrow{r}')$ qui est égale à 1, si les deux sites aux positions r et r' sont connectés, et égale à 0, dans le cas contraire. La moyenne $\pi(\overrightarrow{r}, \overrightarrow{r}', p)$ des valeurs de $\pi(\overrightarrow{r}, \overrightarrow{r}')$ pour toutes les configurations et pour une même valeur de p ne dépend, pour un réseau infini, que de la distance $\overrightarrow{\rho} = \overrightarrow{r} - \overrightarrow{r}'$ [29]. Au dessous du seuil, $\pi(\overrightarrow{\rho}, p) \to 0$ quand $\|\overrightarrow{\rho}\| \to \infty$. On peut donc définir une longueur de corrélation $\xi(p)$ par la relation [30] [31] :

$$\xi = \sqrt{\frac{\int \overrightarrow{\rho}^2 \pi(\overrightarrow{\rho}) d\rho}{\int \pi(\overrightarrow{\rho}) d\rho}}$$

$\xi(p)$ représente l'ordre de grandeur de la distance à partir de laquelle on peut considérer que π est négligeable. Au dessus du seuil, la probabilité que deux sites donnés appartiennent à l'amas infini est $(P(p))^2$. On peut en tenir compte dans la définition de $\xi(p)$ en écrivant :

$$\xi = \sqrt{\frac{\int \overrightarrow{\rho}^2 (\pi(\overrightarrow{\rho}) - |P(p)|^2) d\rho}{\int (\pi(\overrightarrow{\rho}) - |P(p)|^2) d\rho}}$$

Pour la percolation de liens, on continue à mesurer la taille des amas par le nombre de sites associés, bien que ce soit les liens qui soient placés de manière aléatoire. Les définitions des grandeurs fondamentales sont donc légèrement différentes mais elles ont la même signification.

1.2.3 Lois d'échelle et universalité

Les quantités $\xi(p)$ et $S(p)$ divergent au point critique $p = p_c$ et décroissent au-dessus du seuil. *P(p)* tend continûment vers zéro quand $p \to p_c$ par valeur supérieure. Les analogies de comportement entre les grandeurs caractéristiques de la percolation et celles des transitions thermodynamiques ont permis d'établir que la percolation est en fait, une transition de phase du second ordre, dont *P(p)* est le paramètre d'ordre.

Il devient alors possible de décrire la variation des grandeurs associées au problème de la percolation *P(p), S(p), G(p) et* $\xi(p)$ par des relations comportant une partie analytique et une partie singulière ou critique. Au voisinage du seuil, leurs comportements sont gouvernés par leurs parties critiques qui varient en lois de puissance de l'écart au seuil $|p - p_c|$:

$$G(p) \propto |p - p_c|^{2-\alpha}$$

$$P(p) \propto |p - p_c|^{\beta}$$

Exposants	α	β	γ	ν
$D = 2$	$-\frac{2}{3}$	$\frac{5}{36}$	$\frac{43}{18}$	$\frac{4}{3}$
$D = 3$	-0.62	0.41	1.8	0.88

TAB. 1.1 – *Valeurs des exposants critiques α, β, γ et ν couramment acceptées dans la littérature pour des systèmes à 2 et 3 dimensions d'après [27].*

$$S(p) \propto |p - p_c|^{-\gamma}$$

$$\xi(p) \propto |p - p_c|^{-\nu}$$

Ces comportements sont des lois asymptotiques valables pour $|p - p_c| \to 0$ et ne dépendent alors que des fluctuations de connectivité qui divergent à p_c. De même que leurs analogues en transition de phase, les exposants sont reliés par des lois d'échelle [32]. Citons en particulier :

$$\alpha + 2\beta + \gamma = 2 \qquad \text{loi de Rushbrooke}$$

$$2 - \alpha = \nu D \qquad \text{loi de Josephson}$$

où D est la dimensionnalité de l'espace

Les exposants sont supposés universels : ils ne dépendent que de la dimensionnalité D du milieu. Au voisinage du seuil, le comportement du système ne dépend donc pas du type de réseau considéré. Ceci peut s'interpréter comme une conséquence de la divergence de la longueur de corrélation : par rapport à cette dernière, les détails locaux sont négligeables. Cette hypothèse est d'une grande importance puisque cela permet de simuler, sur des réseaux réguliers (ordonnés), des systèmes physiques qui comportent simultanément un désordre de composition et un désordre de position géométrique. Le comportement des exposants critiques est alors indépendant de la nature du réseau.

Le tableau 1.1 présente les valeurs des exposants critiques à 2 et 3 dimensions. Dans le premier cas, les valeurs sont supposées exactes, sur la base d'analogies avec les transitions de phase thermodynamiques. Dans le second cas, les valeurs sont, soit obtenues par simulations numériques, soit déduites des autres en utilisant les lois d'échelles.

1.2.4 Percolation et conduction

La détermination de la conductivité électrique de systèmes désordonnés occupe une place centrale dans l'étude des phénomènes de percolation :

– elle est facile à mesurer ou à calculer, même si elle n'apparaît pas aussi directement interprétable que les paramètres statistiques décrits plus haut.

– son apparition dans un mélange isolant-conducteur est un critère direct d'existence d'une connectivité à grande échelle.

– sa solution est comparable à celles de nombreux autres problèmes où il existe une relation linéaire entre flux et force jointe à une équation de continuité, comme dans les mélanges diélectriques ou magnétiques, ou comme la conductivité thermique ou l'élasticité des matériaux composites[33].

Outre l'approche liée au modèle de percolation, une grande variété de méthodes [34] telles que celle du milieu effectif ont été utilisées pour étudier la conductivité des milieux dispersés. Les modèles de milieu effectif sont limités à des systèmes assez loin du seuil de percolation ou lorsque les conductivités des deux composants différent peu. Dans les autres cas, la théorie de la percolation est bien plus performante.

1.2.4.1 Les exposants critiques de la conductivité

Considérons un problème de percolation de liens sur un réseau. L'application du concept de la percolation à la description de la transition isolant-conducteur de milieux hétérogènes percolants est triviale dans son principe. On affecte une conductivité finie à chaque lien permis avec une probabilité p dans un réseau, et une conductivité nulle aux liens non permis avec une probabilité *1 - p*. La conductivité du réseau de conductances ainsi construit ne peut être non nulle que si l'amas infini de liaisons conductrices existe. Le seuil de conduction s'identifie alors tout naturellement au seuil de percolation. Les premières études traitant de la conductivité de ces matériaux avec la théorie de la percolation sont dues à Last et Thouless [35].

La conductivité d'un mélange isolant/conducteur n'étant possible qu'au-dessus de p_c, Kirkpatrick a montré [28] qu'au voisinage du seuil, σ suit la loi de puissance :

$$\sigma \propto \sigma_0 |p - p_c|^t \text{ pour } p > p_c \qquad \text{mélange isolant/conducteur}$$

où σ_0 représente la conductivité de la phase conductrice,

t est l'exposant critique de conductivité au-dessus du seuil.

Les valeurs admises pour t à 3D et 2D sont respectivement de 2,0 et 1,3. D'autres valeurs assez proches sont également proposées dans la littérature [36].

Dans le cas où les entités percolantes ne sont plus strictement conductrices ou isolantes mais bonnes ou mauvaises conductrices, la conductivité à $p < p_c$ est différente de 0 [37]. Si on considère alors un milieu binaire aléatoire formé localement de zones de conductivités σ_0 et σ_1 il existe en fait trois régimes possibles (Fig.1.3).

$$\sigma \propto \sigma_0 |p - p_c|^t \qquad \text{pour } p > p_c$$

$$\sigma \propto \sigma_0 (\tfrac{\sigma_1}{\sigma_0})^u \quad \text{pour } p = p_c \qquad \text{mélange bon/mauvais conducteur}$$

$$\sigma \propto \sigma_1 |p - p_c|^{-s} \qquad \text{pour } p < p_c$$

avec σ_0 et σ_1 respectivement les conductivités du bon et du mauvais conducteur $\sigma_1 << \sigma_0$, et u est donné par la loi d'échelle de Straley [37]. Il est à noter que ces comportements critiques ne sont pas valables dans l'intervalle Δ situé de part et d'autre de p_c (Fig.1.3).

$$u = \frac{t}{(s+t)}$$

s est un nouvel exposant de valeur voisine de 0,7 pour un système tridimensionnel et de 1,2 en dimension 2. La relation entre les exposants s et t et les exposants géométriques de la percolation dépend de la structure du squelette de l'amas infini que nous détaillerons plus loin. Plusieurs relations ont été proposées parmi lesquelles nous mentionnerons la loi d'Alexander et Orbach [38] valable pour D = 2 à 6 :

$$t = \frac{[(3D-4)\nu - \beta]}{2}$$

Au-dessous de la transition, le milieu est isolant et sa constante diélectrique diverge au seuil comme [39] [40] :

$$\epsilon \propto |p - p_c|^{-s}$$

Dans le cas d'un mélange conducteur-supraconducteur, la conductivité est finie pour $0 < p < p_c$ et diverge au seuil comme :

$$\sigma \propto |p - p_c|^{-s} \quad \text{mélange conducteur-supraconducteur}$$

En courant alternatif, la conductivité et la constante diélectrique sont fonctions à la fois de p et de la fréquence ω : $\sigma(p, \omega)$ et $\epsilon(p, \omega)$. Au seuil $p = p_c$ ces deux fonctions varient comme :

$$\sigma(p_c, \omega) \propto \omega^x$$

$$\epsilon(p_c, \omega) \propto \omega^{-y}$$

en courant alternatif

avec $x = \frac{t}{(s+t)}$

et $y = \frac{s}{(s+t)}$ et $x + y = 1$[41]

Pour $p > p_c$ et pour $p < p_c$ $\sigma(p, \omega)$ $\epsilon(p, \omega)$ sont respectivement des constantes jusqu'à une fréquence ω_ξ au-delà de laquelle les comportements précédents doivent être observés asymptotiquement. ω_ξ varie avec ξ, donc avec $|p - p_c|$ et tend vers 0 avec $|p - p_c|$.

1.2.4.2 Les modèles de structure de l'amas infini

De nombreux modèles ont été créés pour rendre compte du comportement de l'amas infini près du seuil de percolation. En effet, il est intéressant de noter que *P(p)* et $\sigma(p)$ n'ont pas le même comportement au voisinage de la transition (Fig. 1.2). Cette différence est liée aux propriétés géométriques de l'amas infini qui est le support de la conduction dans le milieu : l'amas infini est constitué d'un squelette comprenant des liens doublement connectés (responsables de la percolation sur le réseau) et des liens connectés par une seule extrémité qui sont appelés bras morts et qui ne participent pas à la conduction en courant continu (le problème est différent en courant alternatif). Lorsque p augmente au dessus du seuil, la conductivité n'est améliorée que par les liens qui viennent renforcer le squelette, alors que l'ensemble des liens participent à l'augmentation bien plus rapide de *P(p)*.

De nombreux modèles ont été créés pour rendre compte du comportement de l'amas infini près du seuil de percolation. Nous présentons donc ici quelques modèles qui ont été proposés pour décrire la géométrie de cet amas infini.

Le modèle SSDG ou super réseau

Skal et Shklovskii [42] en 1974 et De Gennes [43] en 1976 proposent, de manière indépendante, un modèle équivalent décrivant la géométrie de l'amas infini près du seuil de percolation. Ils supposent que l'amas infini contient un squelette qui adopte la morphologie montrée dans la

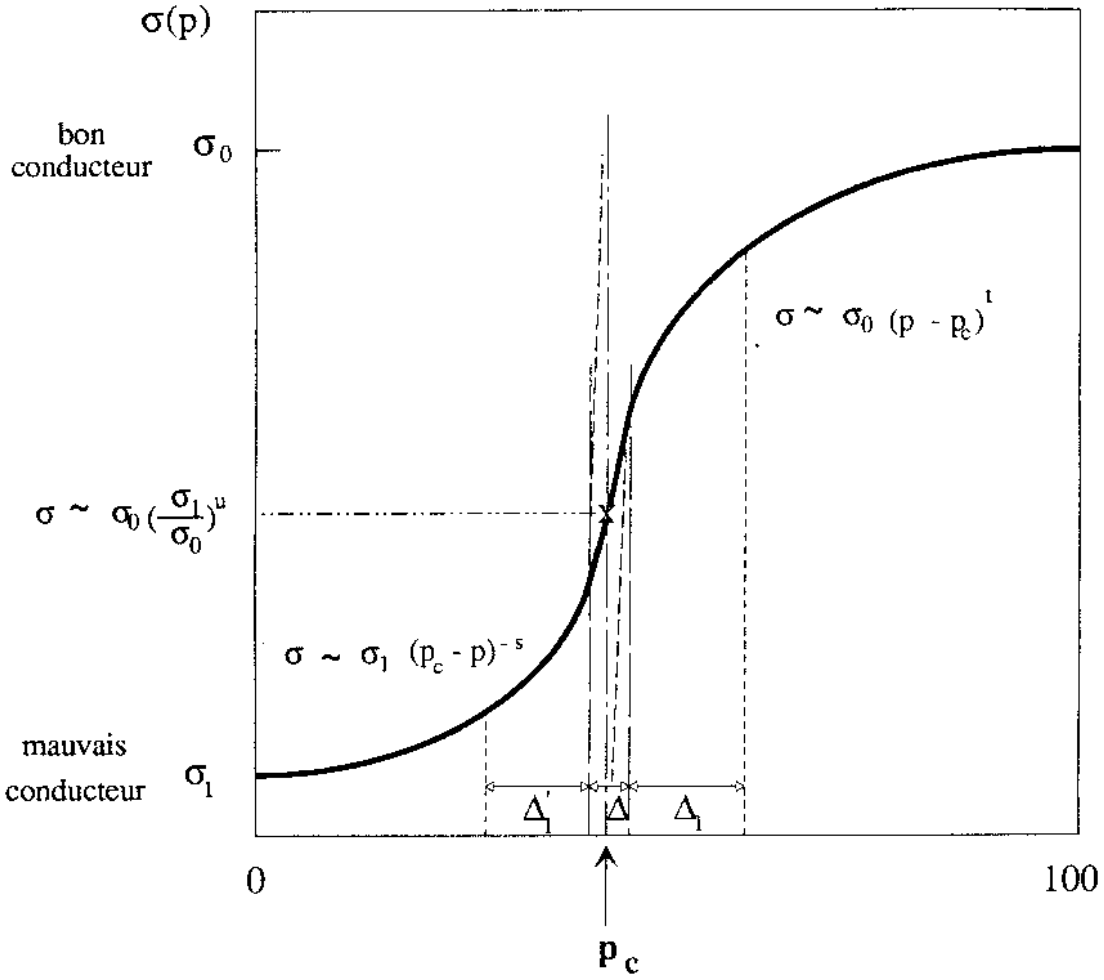


FIG. 1.3 – Variation de la conductivité électrique $\sigma(p)$ en fonction de la fraction volumique p de particules conductrices de conductivité électrique σ_0 dans un milieu mauvais conducteur de conductivité σ_1. Δ est la largeur de la région, de part et d'autre de p_c, à l'intérieur de laquelle les comportements critiques ne sont pas valables. Δ_1 et Δ_1' sont les régions à l'intérieur desquelles σ varie selon les lois de puissance correspondantes.

figure 1.4. Il est caractérisé par :

- des chaînes (« links ») qui sont formées par une succession de liens élémentaires du réseau,
- des points d'intersection (ou nœuds) où plus de deux chaînes aboutissent : ce sont les « nodes »,
- deux nœuds ne sont reliés que par une seule chaîne,
- le paramètre de maille et la longueur de corrélation qui sont par construction du même ordre de grandeur, celui de la distance géométrique entre deux nœuds.

Les auteurs font, de plus, l'hypothèse que le squelette porte les bras morts et qu'il n'existe pas de boucles sur les chaînes. Dans ce modèle, la tortuosité des chaînes est une caractéristique de la structure de l'amas infini. Ainsi la longueur curviligne ou la longueur chimique d'une chaîne L peut être beaucoup plus grande que $\xi(p)$. Le squelette de l'amas infini est décrit comme un ensemble de macroliens unidirectionnels reliant des « supers » nœuds (Fig. 1.4). Cette structure est supposée homogène et la distance entre nœuds est de l'ordre de grandeur de la longueur de corrélation $\xi(p)$. Au voisinage du seuil, les macroliens deviennent tortueux et leur longueur L devenant très supérieure à ξ doit diverger avec un nouvel exposant ζ :

$$L \propto |p - p_c|^{\zeta}$$

Dans ce modèle $\zeta = 1$, quelle que soit la dimensionnalité D du réseau, mais le modèle ne semble adéquat que pour $D \geq 4$.

Le modèle de nœuds, de chaînes et de boucles

Ce modèle surnommé NLB (Nodes, Links and Blobs) dans la littérature, a été introduit par Stanley en 1977 [44] et Conoglio en 1981 [45]. L'amas infini est constitué de liens simples reliant des boucles *(blobs)*, elles-mêmes composées de liens *(links)* et de boucles internes avec une structure auto-similaire (invariance de la structure d'un amas par dilatation) (Fig. 1.5). Sur les boucles et macroliens se trouvent de nombreux bras morts.

Dans ce modèle, $\zeta = 1.1$ à 3D et tend vers 1 quand D augmente.

Le modèle fractal

Le modèle fractal, introduit par Kirkpatrick [46], considère que le squelette de l'amas infini est constitué uniquement de boucles régulières interconnectées, la contribution des macroliens étant négligée. La figure 1.6 donne une image de ce modèle pour un réseau carré à 2 dimensions.

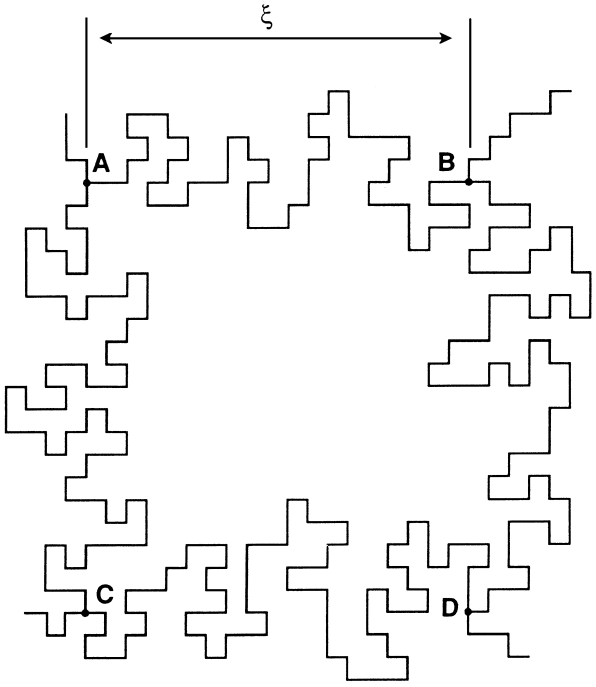


FIG. 1.4 – *Structure de l'amas infini dans le modèle SSDG. Deux nœuds, tels que A et B, sont séparés par la longueur de corrélation. Les macroliens sont tortueux au voisinage du seuil et leur longueur L est supérieure à ξ. Les bras morts ne sont pas représentés.*

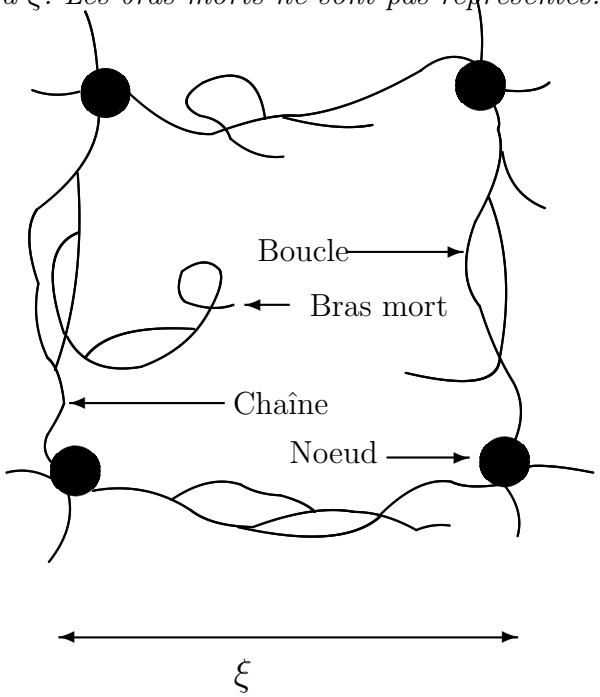


FIG. 1.5 – *Structure du squelette de l'amas infini près du seuil dans le modèle des nœuds, des chaînes et des boucles. La distance entre les nœuds est de l'ordre de ξ.*

Un objet fractal étant par définition auto-similaire, l'amas infini vu à diverses échelles a toujours la même structure géométrique, pour des échelles de longueur L telles que $a \ll L \ll \xi$ où a est le pas du réseau et ξ la longueur de corrélation. En d'autres termes, cela signifie que la structure d'un amas est invariante par dilatation.

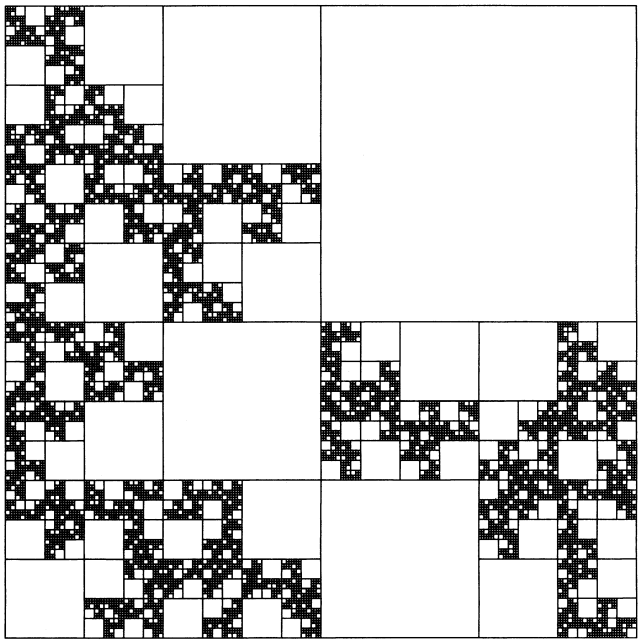


FIG. 1.6 – *Structure de l'amas infini dans le modèle fractal. Les sites actifs sont représentés en blanc, les sites vides en noir pour $p = 3/4$. La cellule principale a une taille ξ. Un changement d'échelle dans chaque quart de cellule montre que p est toujours égal à $3/4$.*

Dans ce modèle la dimension fractale de l'amas infini est donnée par :

$$d_f = D - \frac{\beta}{\nu}$$

et celle du squelette par : $d_f^{'} = D - \frac{\beta^{'}}{\nu}$

où β et $\beta^{'}$ sont respectivement les exposants de $P(p)$ et $P^{'}(p)$, fractions de sites appartenant à l'amas infini ou au squelette.

Dans ce modèle, d_w est la dimension fractale d'une trajectoire de marche au hasard sur un amas de percolation [30][47]. La dimension fractale est liée aux exposants critiques par la relation :

$$d_w = \frac{2\nu + t - \beta}{\nu}$$

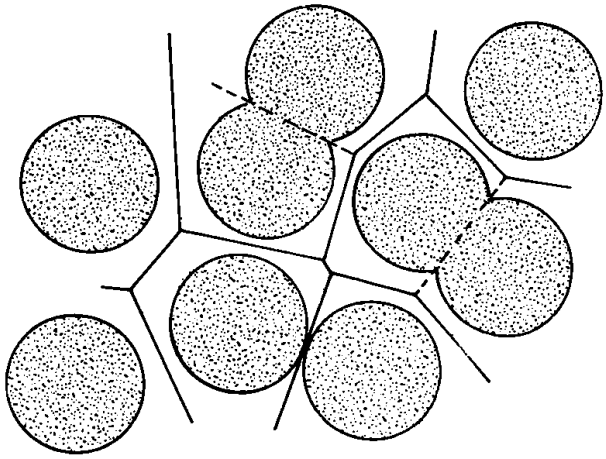


FIG. 1.7 – *Modèle du « gruyère » à deux dimensions. Les cercles gris sont isolants. Ils correspondent aux « trous » du fromage. Les liens conducteurs sont les interstices entres les particules isolantes. Les traits représentent les liens conducteurs sur le réseau superposé. Les pointillés sont les liens manquants.*

1.2.4.3 Les modèles de percolation sur un continuum

Jusqu'à maintenant, nous avons considéré des milieux ne contenant que deux types de résistance. Afin de mieux tenir compte de la réalité, il est nécessaire de considérer que les « objets » appartenant au « bon conducteur » n'ont pas tous des résistances égales mais possèdent plutôt une distribution *f(r)* de ces résistances. En effet, Kogut et Straley ont montré [48] en 1979 que, en principe, certaines formes de distributions divergeant aux hautes résistances peuvent rendre compte des comportements non-universels parfois rencontrés pour la conductivité et que l'exposant t est alors directement relié aux paramètres caractérisant la distribution. En 1985, Halperin, Feng et Sen ont montré [49] que de telles distributions peuvent exister dans un système où des sphères isolantes sont incluses dans une phase conductrice. Ce modèle de « gruyère », appelé ensuite modèle RV (Random - Void), a été conçu pour mieux décrire aussi bien la circulation de l'eau que la conductivité électrique dans les roches sédimentaires ou dans des composites dans lesquels de petites particules conductrices sont dispersées dans une matrice pouvant être représentée par un ensemble de particules isolantes beaucoup plus grosses [50]. Dans ce modèle, où il existe aussi un désordre de position (le réseau n'est plus régulier), les liens conducteurs sont les interstices entre les grosses particules isolantes (Fig.1.7). La distribution des résistances est alors déterminée par les caractéristiques géométriques de ces interstices. Le modèle RV a ensuite été généralisé [51] pour inclure le cas inverse (IRV) où les particules conduc-

trices sont beaucoup plus grosses que les particules constituant la matrice isolante [52]. Celles-ci pouvant s'interpénétrer à des degrés divers, la distributions des résistances est alors due à la distribution des tailles des intersections. Balberg a suggéré un troisième modèle [53] dans lequel il n'existe pas de réseau géométrique percolant continu alors qu'il existe un réseau électrique de percolation. Cette situation est possible quand la conduction se fait par l'intermédiaire de connexions tunnel (voir plus loin) entre les particules [54] [55].

Prenant en compte ces améliorations apportées aux premiers modèles de percolation, Balberg a repris des résultats expérimentaux de mesures de conductivité sur des milieux réels pour lesquels le comportement critique ne donnait pas la valeur de l'exposant universel t (les valeurs trouvées sont généralement supérieures [56]). Il a montré [57], [58] que cette non universalité peut s'expliquer dans tous les cas par une combinaison de ces modèles et d'une distribution non aléatoire des tailles des « vides » ou des particules dispersées dans la matrice.

1.3 Propriétés électriques

Le modèle issu de la théorie de percolation est un modèle purement géométrique qui rend compte de l'existence d'un amas infini de particules connectées au dessus du seuil qui explique la transition isolant/conducteur. Toutefois cette théorie, appliquée aux matériaux hétérogènes conducteurs, ne permet pas de prévoir la position du seuil de conduction dans la mesure où elle ne tient pas compte de la nature des constituants ou des paramètres de mise en oeuvre. En effet, un nombre considérable de travaux ont montré expérimentalement l'influence de la taille et de la forme des charges, de la nature du polymère constituant la matrice. Plusieurs modèles ont toutefois réussi à intégrer certains de ces paramètres expérimentaux. Le modèle présenté par Mamunya et *al.*[59] permet de calculer, à l'aide des équations 1.1 et 1.2, la conductivité σ en fonction de la fraction volumique ϕ, de l'énergie libre interfaciale γ_{pf} et de la densité maximale de compactage des charges F.

$$\log \sigma = \log \sigma_c + (\log \sigma_m - \log \sigma_c).(\frac{\phi - \phi_c}{F - \phi_c})^k \tag{1.1}$$

$$k = \frac{K.\phi_c}{\phi - \phi_c}^{0.75} \qquad K = A - B\gamma_{pf} \qquad F = 0.65.\phi_c^{1/3} \tag{1.2}$$

où σ_c, la conductivité au seuil de percolation, σ_m, la conductivité pour la densité maximale de compactage, ϕ_c, la fraction volumique au seuil de percolation, A et B sont des constantes.

L'énergie interfaciale est calculée à l'aide de l'équation de Fowkes (équa.1.3)[60].

$$\gamma_{pf} = \gamma_p + \gamma_f - 2(\gamma_p^d \gamma_f^d)^{0.5} \tag{1.3}$$

où γ_f et γ_p sont l'énergie libre de surface, respectivement de la charge et du polymère.

De nombreux travaux ont montré les limites de ce type de modèles [61][62][63] qui ne permettent pas de décrire de manière rigoureuse la conductivité électrique. Ceci est essentiellement dû à la difficulté d'intégrer, dans ces modèles, la totalité des paramètres influant sur la conductivité. A titre d'exemple, le cisaillement au cours du mélangeage n'est pas pris en compte dans ce modèle alors que de nombreux travaux ont mis en évidence son influence sur la conductivité[64].

1.3.1 Conduction dans les matériaux hétérogènes

Les connexions entre les particules de noirs, et par conséquent les mécanismes de conduction, dépendent fortement des propriétés précédentes. De nombreux modèles qui tiennent compte de ces caractéristiques décrivent ces processus physiques. On trouvera dans la référence [65], le récapitulatif des mécanismes les plus communément trouvés.

Nous présentons ici les modèles généraux de conduction dans les milieux composites. Pike et Seager [66], en 1977, ont rassemblé les différentes théories en quatre principales catégories (Fig.1.8) :

- le modèle uniforme : des particules conductrices très petites sont dispersées dans une matrice isolante. On s'attend alors à un mécanisme de type conduction par impuretés ce qui revient à se placer dans un système en dessous du seuil de conduction ou proche de ce seuil,

- le modèle de chaînes non uniformes : les particules constituent des chemins connectés de composition uniforme qui traversent le composite d'un bord à l'autre. La formation de ces chemins est purement aléatoire. La conductivité dépend alors de la mésostructure et de la densité des chaînes. La conduction correspond à celle d'un système percolant ou proche du seuil de percolation,

- le modèle de « barrières non-tunnels » : les chaînes de particules précédentes sont interrompues par des barrières faiblement isolantes ou semi-conductrices. Les différents mécanismes sont alors la conduction limitée par charges d'espace, l'effet Poole-Frenkel et

l'émission Schottky. Ce mécanisme de conduction se retrouve près de la zone de percolation.

– le modèle de « barrière tunnel » : les chaînes sont interrompues par des barrières plus fines au travers desquelles une conduction par effet tunnel peut avoir lieu soit à travers les particules, soit par l'intermédiaire de la barrière. La conduction correspond à celle d'un système au-dessus et au seuil de percolation.

Le modèle uniforme n'est pas adapté aux composites polymère-noir de carbone : les dimensions des particules de noir sont trop importantes. Le modèle de chaînes uniformes correspond typiquement à la description par la théorie de la percolation où la conduction se fait par connexion entre sites voisins. Les deux derniers modèles de conduction peuvent être retrouvés dans les modèles de percolation sur un continuum.

Sheng et *al.* [67][68][69] ont proposé un mécanisme de conduction par effet tunnel dans le cas de particules de noir de carbone dispersées dans du polychlorure de vinyle. Ce phénomène est observé lorsque les électrons sont capables de passer d'une particule de noir à une autre malgré la couche isolante de quelques nanomètres qui les sépare. Pour ce mécanisme, les hauteurs des barrières tunnel sont modulées par les fluctuations thermiques.

1.3.2 La mésostructure

Ces descriptions théoriques, que nous venons de présenter, sont basées sur le désordre de position mais ne tiennent pas compte de plusieurs paramètres qui influent, considérablement sur la position du seuil de conduction.

1.3.2.1 Paramètres affectant la position du seuil

Nature des constituants

Dans les milieux réels, la matrice possède ses propres propriétés physico-chimiques et rhéologiques qui interagissent avec les particules. Par opposition à la conduction par effet tunnel, Mouney [36], en utilisant une approche basée sur la théorie D.L.V.O (Deryaguin, Landau, Vervey, Overbeek) de la stabilité des colloïdes dans le cas de particules de grande taille (fibres de carbone dans une résine époxyde), a montré qu'il y a coagulation primaire des particules ce qui leur assure un bon contact électrique. Ont été montrées l'influence de la viscosité et de la tension superficielle du polymère sur la position du seuil. Les résultats obtenus indiquent que le seuil augmente avec

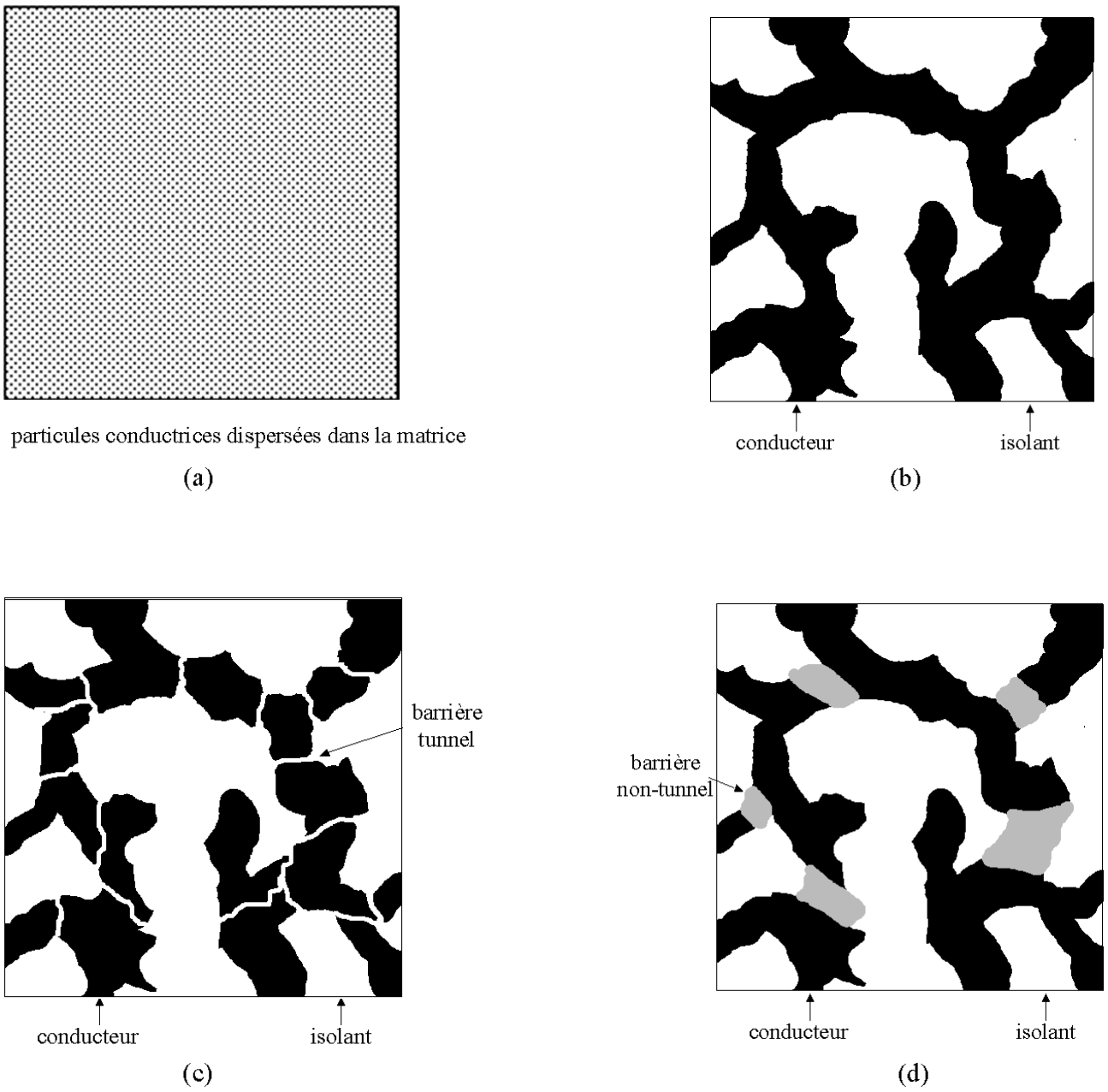


FIG. 1.8 – *Modèles de conduction dans les matériaux composites (a) modèle uniforme (b) modèle de chaînes uniformes (c) modèle de barrières tunnels (d) modèle de barrières « non-tunnel »*

la viscosité si les charges sont des noirs de petites tailles alors qu'il diminue lorsqu'il s'agit de noirs plus gros ou de fibres. De plus, Barreau et *al.* [70] ont montré expérimentalement dans le cas où la charge est constituée de fibres courtes de carbone qu'à partir d'une certaine longueur de fibre, le seuil de conduction ne dépend plus du volume des fibres, mais uniquement de leur longueur. Le nombre de fibres au seuil de conduction, N_c, diminue lorsque la longueur L des fibres augmente : $N_c \propto \frac{1}{L^3}$.

Mode d'élaboration

Le mode de dispersion des charges dans la matrice influe lui aussi considérablement sur la position du seuil de conduction. Méraoumia et *al.* [64] ont montré que pour un même couple charges/polymère, certains facteurs comme la vitesse de rotation de l'élément dispersant ou les ultra-sons abaissent considérablement le seuil. Cette diminution reste cependant limitée par un seuil critique minimum. Ces variations sont en partie liées à la redistribution des particules dans le polymère au cours de son élaboration. Ainsi, la répartition des noirs dans la matrice est modifiée.

C'est pourquoi, différentes techniques ont été utilisées afin de caractériser cet état de dispersion dans les milieux réels et d'identifier sa relation à la position du seuil.

1.3.2.2 Observations de la mésostructure des matériaux

La description de la structure des composites faîte par les différents modèles présentés précédemment n'a été que très rarement confrontée à des observations des milieux réels. Cela est en partie lié au fait qu'il est difficile d'accéder à cette mésostructure car la taille, la forme complexe des agrégats de noirs et leurs amas impliquent une observation à plusieurs échelles, depuis la taille des agrégats primaires jusqu'à celle des agglomérats d'agrégats. Nous présentons ici brièvement les différentes techniques qui ont été utilisées pour étudier la mésostructure réelle des matériaux.

La diffusion des rayons X ou des neutrons aux petits angles

Cette méthode d'observation globale a permis à Bellamy et *al.* [71] de caractériser la dispersion des noirs par le calcul du rayon de gyration moyen des amas de noirs.

Les travaux de Salome et *al.* [14] [72] ont permis de mettre en évidence le caractère fractal des agrégats de noirs. Ils ont pu déterminer leur dimension fractale (de l'ordre de *1,7*). Ils ont aussi

montré que cette dimension diminuait avec le taux de charges des échantillons et qu'elle n'était pas corrélée à la position du seuil de conduction ϕ^*. Néanmoins, ces études restent limitées aux faibles échelles de longueur et ne peuvent donner d'information sur la mésostructure à grande échelle.

La microscopie à champ proche

Depuis une dizaine d'années, de nombreux groupes de recherche ont utilisé ces microscopies à champ proche pour caractériser la mésostructure de matériaux composites. On peut citer les travaux de M. Heaney et R. Viswanathan [73] [74] qui ont utilisé la Microscopie de Force Électrique sur des composites polyéthylène noir de carbone. Une analyse fractale a été effectuée sur les images obtenues. Ils ont ainsi pu mesurer la dimension fractale de l'amas infini.

Luo et *al.* [75] ont utilisé la Microscopie de résistance locale pour observer des films minces *(1μm)* de composites Ni/SiO_2. Dans un même échantillon près du seuil de conduction, ils ont trouvé des distributions de résistances locales en loi de puissance pour les grandes résistances et en exponentielle pour les faibles résistances. La première forme est attribuée à une conduction par effet tunnel alors que la seconde correspondrait au réseau de particules connectées.

Plus récemment, Mélé et *al.* [76] ont étudié, en mode tapping, la distribution spatiale des charges de composites polymère/silice. Ils ont ainsi pu identifier différentes populations d'agrégats et d'agglomérats suivant le taux de charges.

Enfin, Ravier et *al.* [77] ont étudié une série de composites polymère-noir de carbone à l'aide d'une extension de la microscopie à force atomique dédiée aux résistances locales baptisé Résiscope [78]. Ils ont ainsi obtenu des cartographies de résistances locales de sections de composites préparées en microtomie de concentrations en noir de carbone situées autour du seuil de conduction (Fig.1.9). Une analyse numérique des images obtenues pour différents couples épaisseur/concentration a permis de caractériser (taille, résistance, nombre) les sections des chemins conducteurs appelés objets. Un nombre considérable d'informations sur la mésostructure a été recueilli et comparé aux informations obtenues sur des simulations sur un réseau cubique de percolation. Parmi les nombreux résultats, on citera, à titre d'exemple, qu'ils ont observé expérimentalement une décroissance du nombre d'objets avec leur surface assimilable à une loi de puissance alors que sur les simulations cette décroissance était exponentielle. De plus, dans le milieu réel, les distributions des résistances observées mettent en évidence plusieurs populations

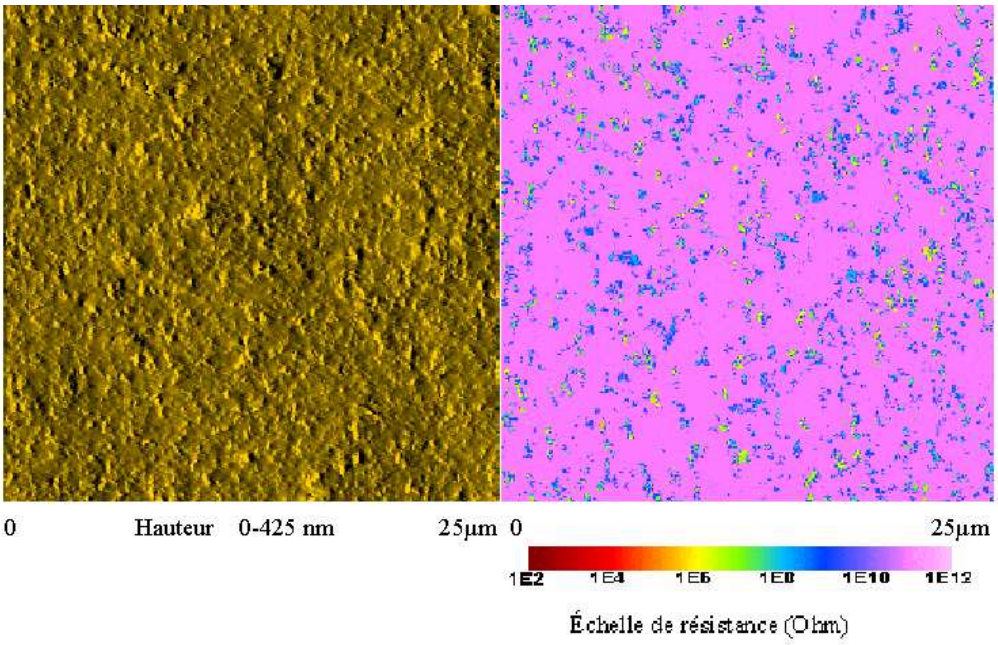


FIG. 1.9 – *Exemple d'image obtenue au Résiscope sur un échantillon chargé à 12,04 % en noir. Épaisseur : 3 µm (à gauche : topographie, à droite : résistance) [77].*

d'objets situées à des résistances caractéristiques alors que les simulations font apparaître une seule population centrée sur une résistance qui varie selon le couple épaisseur/concentration. Enfin, en simulation, la surface des objets n'est pas corrélée à leur résistance. *A contrario*, les résultats expérimentaux ont montré une corrélation assez nette entre ces deux quantités.

Ces nombreuses différences entre les résultats obtenus sur un milieu modèle et un milieu réel mettent en évidence que la mésostructure du second est bien plus complexe que celle du premier.

Dans le troisième chapitre, en utilisant la même technique sur autre couple noir/polymère, nous verrons si ces comportements sont propres au matériau étudié ou s'ils sont caractéristiques de ce type de composites.

La microscopie électronique en transmission

Cette technique est celle la plus couramment employée pour tenter de caractériser la mésostructure des composites. On peut citer les travaux d'Ezquerra et *al.* [79] qui ont montré à l'aide de cette technique que les seuils de conduction de composites de type noir/polymère étaient liés à la dispersion des noirs. Les noirs, qui s'agglomèrent en chaîne et forment des agrégats de petites tailles, présentent des seuils plus bas que les noirs qui forment des agglomérats de grosses tailles.

Méraoumia [64] a montré que ces deux types d'amas peuvent exister dans un même matériau, et qu'ils n'ont alors pas le même rôle dans la conduction.

Jeulin et *al.* [80] ont utilisé des clichés de transmission de lames minces de composites. Les images obtenues ont été binarisées par un traitement numérique de manière à séparer les régions appartenant aux noirs et à la matrice.

Ces images binaires ont par la suite été caractérisées à l'aide d'une mesure de covariance correspondant à la probabilité d'un bipoint distant de h, d'appartenir à la phase de la matrice.

Ils ont, de plus, pris en compte le problème lié à l'épaisseur de lames. En effet, ils ont considéré que la morphologie observée correspondait à une combinaison de trois structures aléatoires (particules, agrégats, zones d'exclusion) modifiée par l'épaisseur de la lame. En appliquant un facteur correctif à la covariance mesurée ils ont obtenu les paramètres de structures d'une section (2D) du matériau. A partir de ces paramètres, ils ont pu, d'une part, simuler des images de lames minces et les comparer à celles obtenues en transmission et, d'autre part, reconstruire la structure tridimensionnelle du nanocomposite (Fig.1.10).

L'un des inconvénients de cette méthode est qu'elle rend difficile l'étude de la connectivité au sein de la structure simulée.

Nous reviendrons plus en détails sur les modèles de structures aléatoires et sur les différentes étapes de cette étude (segmentation, correction d'épaisseur...) dans le dernier chapitre. Ainsi, nous utiliserons cette technique d'observation (MET) et cette méthode de correction d'épaisseur que nous appliquerons à une autre combinaison de structures aléatoires.

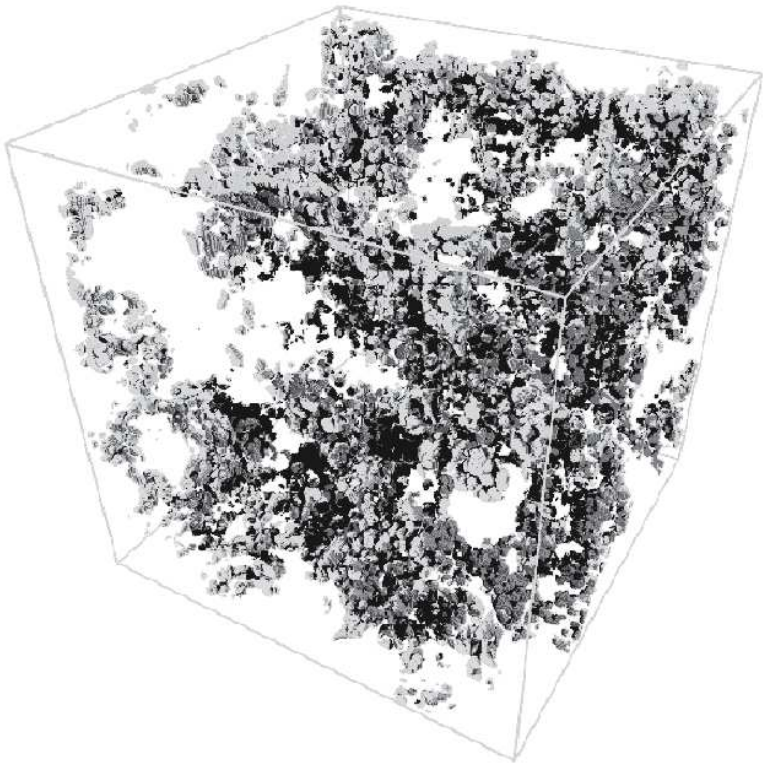


FIG. 1.10 – *Simulation d'un nanocomposite de noir de carbone par l'intersection de 3 échelles de modèles booléens de sphères [81].*

1.4 Conclusion

Dans cette partie bibliographique, nous avons montré, dans un premier temps, que la théorie de percolation fournit des éléments de compréhension du comportement électrique des matériaux hétérogènes aléatoires. Néanmoins, ne tenant pas compte de l'influence des différents facteurs expérimentaux très difficilement intégrables dans les équations, elle ne permet pas de prédire de manière rigoureuse le taux critique de charges au passage de la transition isolant/conducteur. En effet, différents travaux ont montré que la nature des noirs, leurs tailles, leurs formes, la nature du polymère et le mode de mélangeage font considérablement varier la position du seuil de conduction.

Il semble alors que l'utilisation d'un moyen d'observation et de caractérisation de la dispersion des agrégats de noir est indispensable à une bonne compréhension des phénomènes de conduction des polymères chargés. Pour cela, les travaux de Jérôme Ravier ont montré l'apport de la microscopie de résistances locales à l'étude de la mésostructure des composites. De plus, au terme de ce chapitre, il parait nécessaire d'envisager une modélisation qui ne soit pas basée sur la théorie de percolation. Pour cela, en prenant pour exemple les travaux de Jeulin et *al* nous élaborerons un nouveau modèle basé sur les structures aléatoires.

Chapitre 2

Étude des propriétés macroscopiques

2.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les séries d'échantillons fournis par la société Michelin que nous allons étudier. Nous nous proposons de rechercher la relation existante entre la mésostructure de ces composites et leurs propriétés macroscopiques. Le moyen dont nous disposons pour caractériser la mésostructure est la détermination du seuil de conduction par des mesures de conductivité sur les composites. Ces mesures ne nous permettent pas de déterminer avec précision la structure des agrégats de particules dans la matrice mais elles nous informent sur la concentration volumique en particules lorsque apparaît l'amas infini. Elles nous permettront de souligner l'influence du mode de mélangeage sur la conduction.

2.2 Matériau étudié

Les échantillons étudiés sont des composites polymère-noir de carbone élaborés par la société Michelin. Leur laboratoire nous a fourni différentes séries d'échantillons.

Le Noir

Le Noir utilisé est le N347. C'est un noir de carbone dont les particules élémentaires ont une taille d'environ 30 nm et dont les agrégats primaires mesurent quelques centaines de nanomètres (Fig.2.1). La conductivité de la poudre à été mesurée à $10^{-4}(Ohm.cm)^{-1}$. La masse volumique donnée par le fabriquant (Columbian Chemicals Company) est de 1.81 g/cm^3. La quantité de DBP absorbée (dibutyl phtalate) est de 124ml/100g. Sa surface spécifique est de 90 m^2g^{-1}.

La matrice

Le polymère utilisé est un élastomère styrène-butadiène. Ses caractéristiques sont les suivantes :

% massique de styrène	25%
Mn (g/mol)	146000
Ip	1.07
Tg	-39°C
masse volumique (g/cm^3)	0.94

Sa conductivité électrique est située aux environs de $10^{-14}(Ohm.cm)^{-1}$.

Outre l'élastomère, la matrice est aussi composée de ZnO, d'acide stéarique, d'antioxydant, de soufre et de CBS (cyclobenzyl sulfénamide) dans des proportions faibles et maintenues constantes. Les concentrations sont les suivantes :

ZnO : 3 pce (pce : part pour 100 parts d'élastomère (massique))
Acide stérique : 2pce
Antioxydant : 1 pce
Soufre : 1.2 pce
CBS : 1.2 pce (cyclobenzyl sulfénamide)

Différentes séries de composites polymères/noir de carbone ont été étudiées. Les échantillons étudiés, présentés dans le tableau 2.1, diffèrent par leur concentration en noir de carbone, par leur mode d'élaboration[1] (mélangeur utilisé, temps de mélangeage, ...) ou par les caractéristiques des constituants. L'élastomère de la série E est de même microstructure que celui des autres séries mais a été modifié par une fonction interactive avec le noir de carbone.

Des mesures de densité ont été effectuées à l'aide d'un densitomètre à hélium sur les échantillons de la série A. Connaissant la densité du noir de carbone utilisé et celle de la matrice, nous avons pu calculer les densités théoriques des différents échantillons. Ces densités théoriques ont ensuite été comparées aux densités mesurées. La concordance entre les concentrations nominales et celles mesurées (Fig.2.2) montre que la dispersion est uniforme et qu'il n'y a pas de porosité dans les échantillons.

[1]Certains détails techniques concernant le mode d'élaboration ne peuvent être donnés en raison de leur caractère confidentiel

Série A	Série B	Série C	Série D	Série E
mélangeage de 5 minutes	mélangeage de 10 minutes	mélangeage accru	mélangeage de 5 minutes	mélangeage de 5 minutes
				élastomère modifié
mélangeur 1	mélangeur 1	mélangeur 1	mélangeur 2	mélangeur 1
7.97%	7.97%	7.97%		
9.45%	9.45%	9.45%	9.42%	
10.96%	10.96%	10.96%	10.94%	
12.47%	12.47%	12.47%	12.44%	
13.96%	13.96%	13.96%	13.92%	
15.47%	15.47%	15.47%	15.43%	
18.47%	18.47%	16.17%	16.13%	
19.95%	19.95%	16.96%	16.92%	
21.69%	21.69%	17.54%	17.49%	21.52%
23.92%	23.92%	18.47%	18.42%	23.74%
25.73%	25.73%	19.19%		

TAB. 2.1 – *Caractéristiques des échantillons étudiés*

2.3 Mesures des résistivités

Les échantillons ont la forme de cylindres de 1 cm de diamètre et de 2 cm de hauteur. Afin de pouvoir mesurer la résistance de ces échantillons, les deux faces opposées des échantillons ont été recouvertes de laque d'argent dans laquelle sont pris de minces fils de cuivre (Fig.2.3). Les résistances sont mesurées entre ces deux fils de cuivre en utilisant un électromètre (Keithley 617). Les échantillons ont montré un comportement ohmique tant que les courants imposés ou mesurés restaient faibles ($I < 10^{-6}$ A). Suivant la gamme de résistance considérée, deux différentes méthodes de mesures ont été utilisées :

– Pour les échantillons faiblement chargés en noir de carbone et donc très résistants, une tension est imposée aux bornes des échantillons et le courant dans le circuit est mesuré, les tensions appliquées variant entre 1 et 15V afin d'éviter un échauffement par effet Joule.

– Pour les plus faibles résistances (inférieures à 10^{10} Ohm), un courant est imposé et la

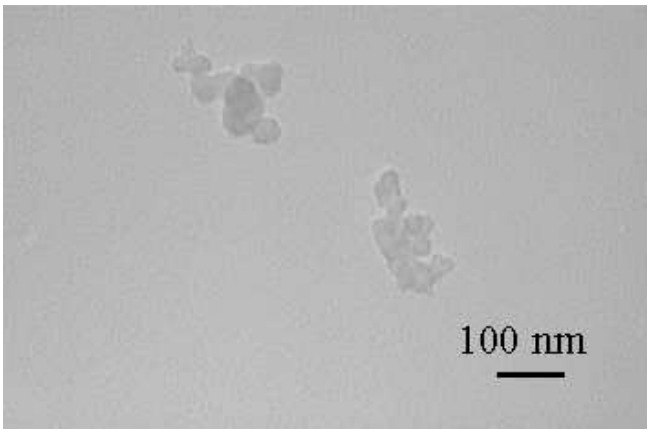


FIG. 2.1 – *Image en microscopie électronique en transmission d'un agrégat primaire de noir de carbone N347*

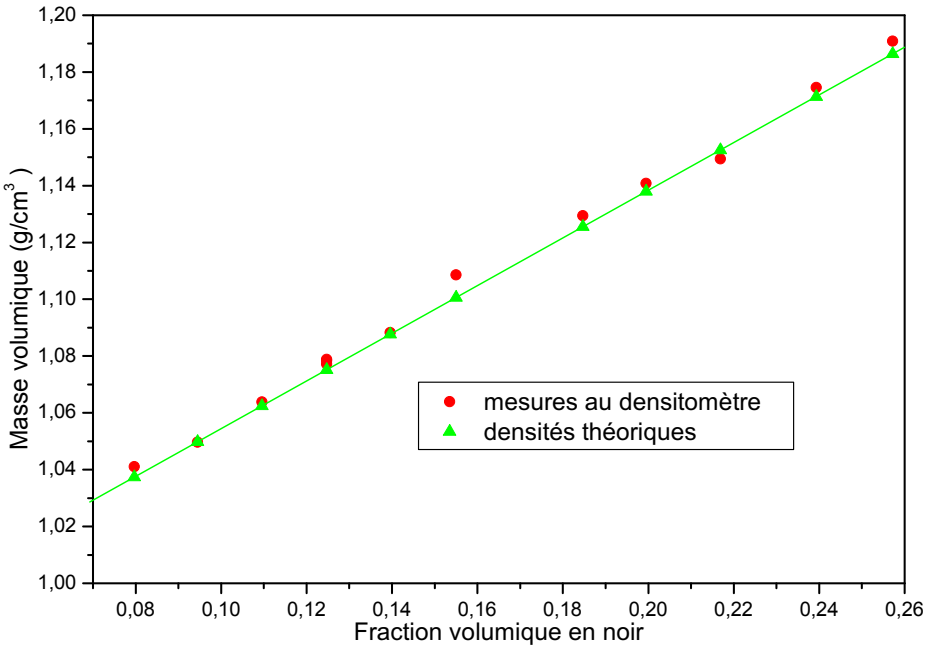


FIG. 2.2 – *Mesures de densité au densitomètre des échantillons de la série A en fonction de la fraction volumique en noir de carbone*

tension est mesurée. Les courants imposés sont compris entre 1nA et 1μA.

Après avoir obtenu la valeur de la résistance pour chaque échantillon et connaissant leurs dimensions nous pouvons en déduire la résistivité ρ grâce à la formule :

$$\rho = \frac{R.S}{L}$$

où L, R et S sont respectivement la longueur de l'échantillon cylindrique, R sa résistance et S la surface de sa section.

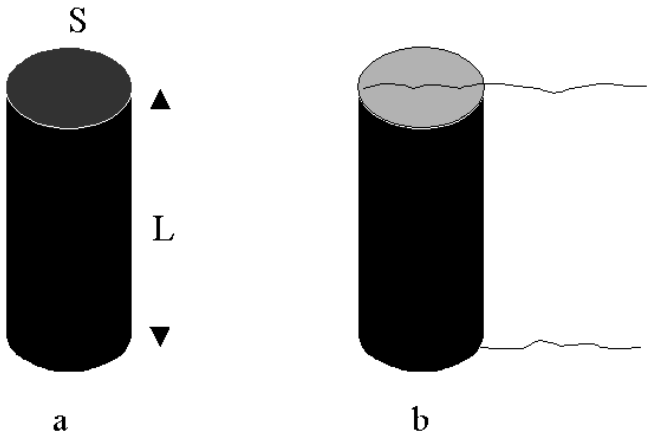


FIG. 2.3 – *a : schéma des échantillons de composite*
b : dépôt de laque d'argent et pose des contacts pour une mesure standard de la résistance

2.3.1 Résultats

Les résultats pour les séries A et B sont présentés sous forme de figures représentant la résistivité des échantillons en fonction de la fraction volumique en noir de carbone. Sur la figure 2.4 correspondant à la série A, la transition isolant-conducteur est nettement visible autour de 12 %. Les mêmes mesures ont été effectuées sur la série B (Fig.2.5). On remarque que les échantillons de cette série ont des résistivités supérieures à celles de la série A à fractions volumiques en noir égales. On peut aussi noter sur la figure 2.5, une augmentation de la résistivité avec la fraction volumique au dessus du seuil de conduction.

Pour la série C, tous les échantillons analysés ont des résistivités supérieures à $10^{12} Ohm.cm$ (Fig.2.6) et le seuil de conduction de cette série doit donc être situé au dessus de 20%.

2.3.2 Détermination des seuils de conduction

Une valeur du seuil de conduction peut être déterminée à l'aide d'un ajustement linéaire de la partie inférieure de la courbe (Fig.2.4) suivant la loi de puissance prévue par la théorie de percolation au voisinage du seuil :

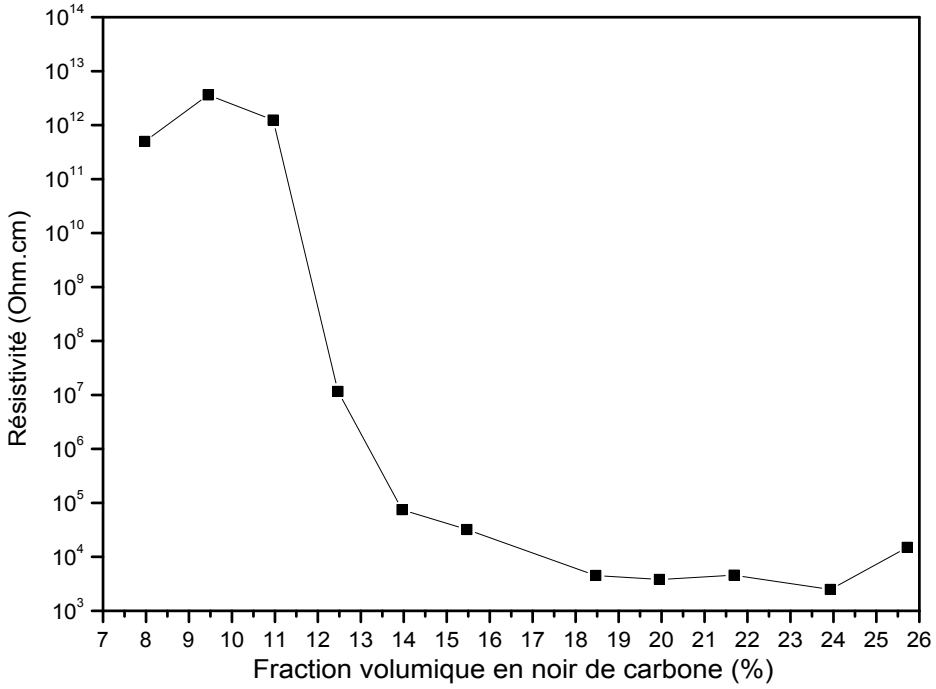


FIG. 2.4 – *Courbe de résistivités de la série A*

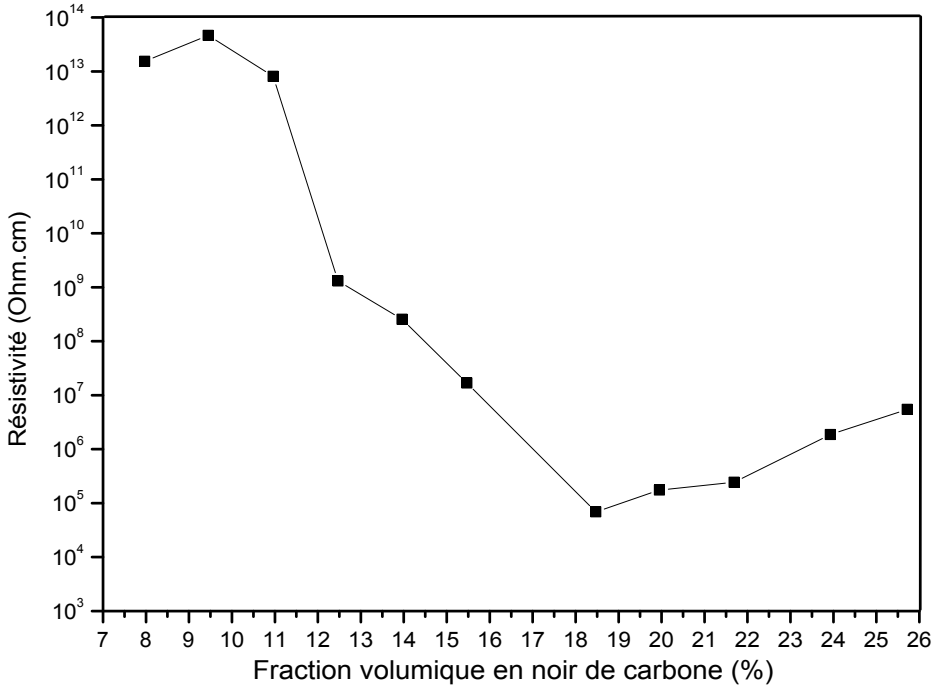


FIG. 2.5 – *Courbe de résistivités de la série B*

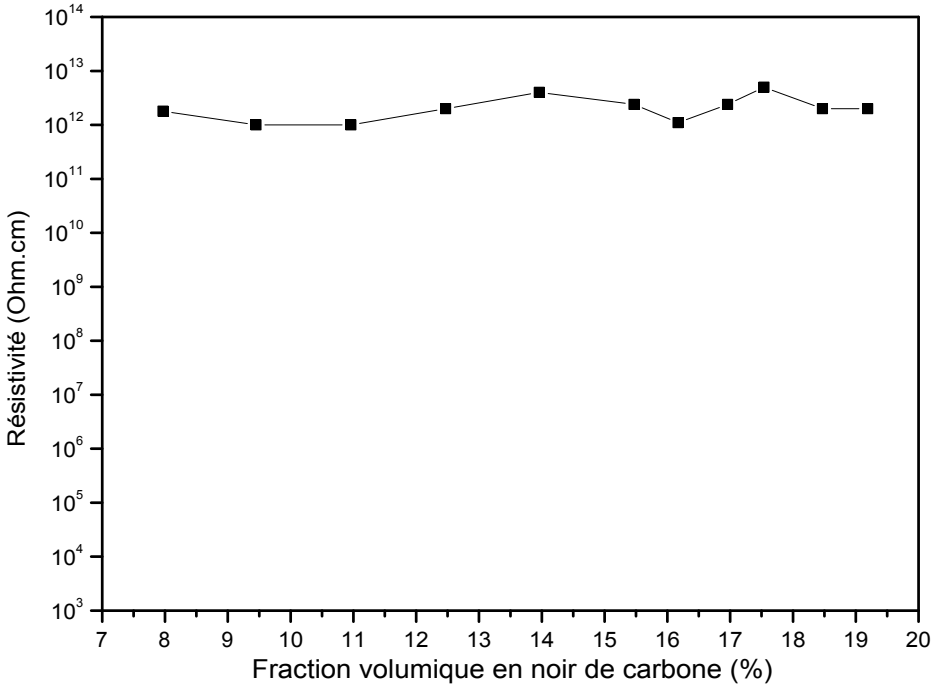


FIG. 2.6 – *Courbe de résistivités de la série C*

$\sigma \sim (\phi - \phi^*)^t$ pour $\phi > \phi^*$

σ est la conductivité

ϕ est la concentration

ϕ^* est la concentration critique

t est l'exposant critique de la conductivité

Les points expérimentaux sont reportés en $Log\,\sigma \sim t.Log(\phi - \phi^*)$ avec $\sigma = \frac{1}{\rho}$ (Fig.2.7). La meilleure droite est celle pour laquelle l'écart quadratique moyen entre les points et la courbe calculée est minimum. On obtient ainsi les paramètres ϕ^*et t.

La valeur de la position du seuil de conduction ϕ^* obtenue par ce paramétrage est de 12.4% pour la série A. On constate que la valeur de l'exposant t obtenue est inférieure à la valeur universelle $t = 2$ déduite de la théorie de percolation pour des systèmes en 3 dimensions.

Pour la série B, l'allure de la partie inférieure de la courbe ne nous a pas permis d'effectuer un paramétrage et d'obtenir des valeurs précises de ϕ^* et de t. Il semblerait néanmoins que ce seuil soit supérieur à celui de la série A. Quant à la série C, les points expérimentaux se situant en dessous du seuil de conduction, il n'a pas été possible de déterminer la position de ce seuil.

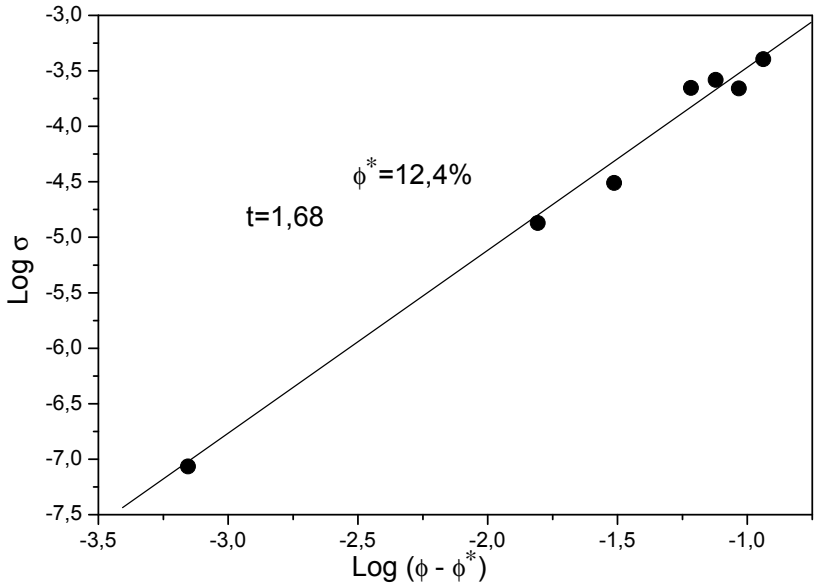


FIG. 2.7 – *Comportement de la conductivité au voisinage du seuil pour la série A. La droite représente la loi de puissance avec les valeurs indiquées des meilleurs paramètres ϕ^* et t.*

2.3.3 Discussion

Différentes hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer l'augmentation de la résistivité avec la fraction volumique représentée sur la figure 2.5. Des études ont montré que la viscosité du mélange polymère-noir de carbone augmente avec la teneur en noir de carbone [82]. Cette série d'échantillons correspond alors à des échantillons qui diffèrent par leur fraction volumique en noir et par la viscosité du mélange lors de l'élaboration. Ces deux paramètres (concentration et viscosité) peuvent alors provoquer ensemble une modification mésostructurale plus importante. Cette modification mésostructurale peut alors modifier les propriétés électriques de la série.

D'autre part, l'augmentation de la résistivité des échantillons à fractions volumique égales ou voisines entre les séries A, B et C ainsi que le déplacement du seuil de conduction peuvent être reliés directement à l'augmentation de la dispersion des agrégats de noir lorsque le mélangeage augmente. Nous reviendrons sur ces différents points lors de l'analyse des résultats obtenus avec le Résiscope (Chapitre 4).

2.4 Variation thermique de la résistance

2.4.1 Introduction

Lorsque la charge est de dimension submicromique comme le noir de carbone, les composites possèdent une conductance globale qui résulte d'une composante ohmique et d'une composante tunnel. Afin de mettre en évidence ces différents phénomènes de conduction, une méthode consiste à solliciter thermiquement l'échantillon et à mesurer les variations de la résistance. Afin d'effectuer ces mesures, une « canne de conductivité » a été élaborée[2]. Différents échantillons ont été testés dans une gamme de température allant de 30 à 300 K . La vitesse de descente en température, qui a été maintenue constante tout au long des mesures, est de 2K/min. Afin de s'affranchir des différences de dimensions entre les échantillons testés[3] et de pouvoir ainsi comparer les mesures entre elles, nous avons représenté la résistance relative (rapport de la résistance mesurée sur la résistance à température ambiante) en fonction de la température. Les échantillons testés diffèrent par leur concentration en noir et par le mode d'élaboration. Les résultats de ces mesures sont présentés sur la figure 2.8.

2.4.2 Description

On remarque (Fig.2.8) que les courbes ont des allures similaires avec la présence d'un minimum de la résistivité aux alentours de 140K. De part et d'autre de ce minimum, l'augmentation de la résistivité s'effectue de façon non linéaire. On note la présence d'un pic de résistivité d'amplitude variable selon les échantillons étudiés aux alentours de 240K.

2.4.3 Interprétation

Sichel, Gittleman et Sheng [67] [68] [69] [83] ont étudié les propriétés de transport aux basses températures de composites de noir de carbone dans du Chlorure de Polyvinyle (PVC). Ils ont proposé un mécanisme de transport par effet tunnel à travers un film de polymère entre les particules dans lequel les hauteurs de barrières sont modulées par les fluctuations thermiques. La conductivité suit une loi du type :

[2]A ce propos, nous remercions vivement C. Coulon pour ses conseils concernant l'élaboration de la « canne de conductivité »

[3]Pour des raisons liées aux faibles dimensions de l'enceinte cyrogénique, seules des sections des échantillons présentés sur la figure 2.3, peuvent être testées.

$$\rho = \rho_0 \exp[\frac{T_1}{T + T_0}] \tag{2.1}$$

- avec $T_1 = \frac{aE_0^2}{k}$; a mesure le volume de la jonction , E_0 est la valeur du champ électrique au-delà de laquelle la densité de courant n'est plus exponentielle et k est la constante de Boltzmann ;

- $T_0 = \frac{T_1}{2\chi W \xi(0)}$; χ est une constante, W mesure la distance entre deux particules et $\xi(0)$ est le potentiel de la barrière au niveau de Fermi ;

- T_1 représente la hauteur de la barrière franchie par l'effet tunnel ;

- T_0 la température en dessous de laquelle la conductivité devient indépendante de la température.

On peut remarquer que dans ce modèle, les deux paramètres T_0 et T_1 sont indépendants de la concentration en particules conductrices. Dans la littérature, on trouve des valeurs de T_0 comprises entre 1 et 5 K et T_1 entre 30 et 130K.

Nous avons, de la même manière, paramétrer le comportement de la résistivité aux basses températures. Les valeurs optimales de T_0 et T_1 sont présentées dans le tableau 2.2. Le fait que cette loi paramètre bien le comportement de la résistivité aux basses températures (Fig.2.9) indique qu'un mécanisme de conduction par effet tunnel semble dominer la conductivité macroscopique de ces matériaux. De plus, les paramètres obtenus, très voisins selon les échantillons, montrent que les caractéristiques des (« jonctions tunnel ») restent identiques quels que soient la concentration en noir et le type de mélangeage. En d'autres termes, ceci indique que la distance moyenne entre les agrégats de noir reste la même.

A partir de 140 K, les échantillons présentent des augmentations plus ou moins importantes de la résistivité (Fig.2.8) connues sous le nom d'effet CTP[4][84]. Plusieurs phénomènes se combinant entre eux peuvent expliquer cette variation non linéaire de la résistivité avec la température. Le plus évident d'entre eux est l'augmentation de la distance inter-agrégats résultant de la dilatation de la matrice dont le coefficient de dilatation est très supérieur à celui du noir de carbone. Cette augmentation de la distance inter-agrégats avec la température provoque une diminution de la conduction Ohmique et de la conduction par effet tunnel[36].

L'anomalie de résistivité observée aux environs de 240K dont le maximum est centré sur la température de transition vitreuse Tg est due à une réorganisation des contraintes au sein

[4]CTP : coefficient positif de température

du matériau qui modifie l'arrangement des chemins conducteurs (voir analyse enthalpique différentielle en annexe A Fig.A1). Il est à noter que cet effet est d'autant plus marqué que la concentration en noir est proche du seuil de conduction (12,4% pour cette série). Ceci peut s'expliquer par le fait que plus la concentration en noir de carbone est proche du seuil de conduction, plus le nombre de chemins conducteurs est faible et plus importante sera l'influence de la réorganisation des chemins conducteurs sur la résistivité macroscopique de l'échantillon.

Le minimum (autour de 140K sur la figure 2.8) par lequel passe la variation thermique de la résistivité peut être attribué aux phénomènes de conduction par effet tunnel et de dilatation de la matrice qui entrent en compétition [83].

	T_1	T_0
13.96% série A	36.7	1
15.47% série A	38.4	3
13.96% série B	39.4	1
15.47% série B	37.9	1
18.47% série B	39.6	1
21.52% série E	33.6	1

TAB. 2.2 – *Valeurs des paramètres T_0 et T_1 calculés*

2.5 Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté les séries d'échantillons sur lesquelles nous avons effectué une étude préliminaire. Les résultats de cette partie ont apporté deux informations : la première est la mise en évidence de l'influence des paramètres de mélangeage sur la conduction des échantillons. Nous avons pu souligner l'effet du mélangeage sur la position du seuil de conduction et sur la résistivité des échantillons. L'autre information est que la conduction dans ces composites polymère/noir de carbone semble s'effectuer essentiellement par effet tunnel. Elle s'opère entre les particules de noir à travers un film de polymère : ces particules restent à une distance finie. De plus, au vu des résultats, cette distance inter agrégats reste identique quels que soient le mode de mélangeage et la fraction volumique en noir de carbone.

La discussion de ces résultats sera reprise dans la prochaine partie après que ces mêmes séries d'échantillons aient éte caractérisées à l'aide de la microscopie à force atomique (AFM). Ainsi

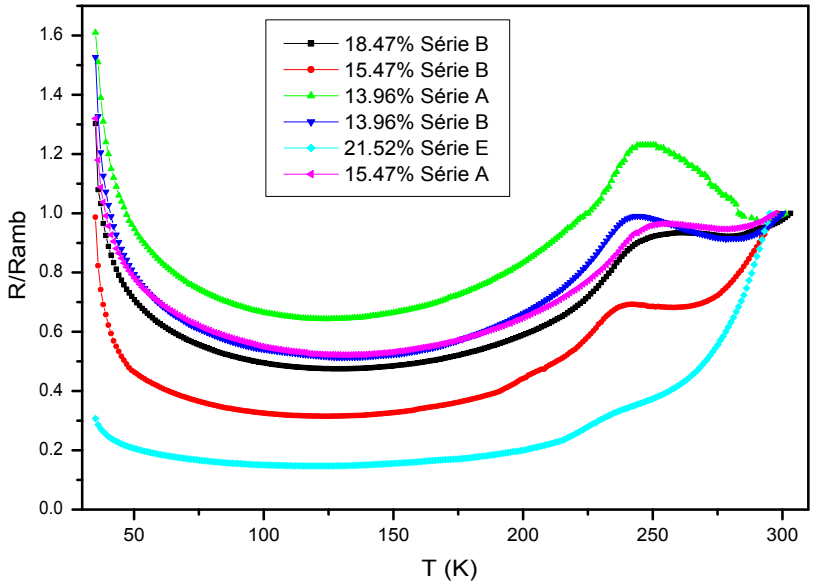


FIG. 2.8 – *Résistance relative de différents échantillons en fonction de la température*

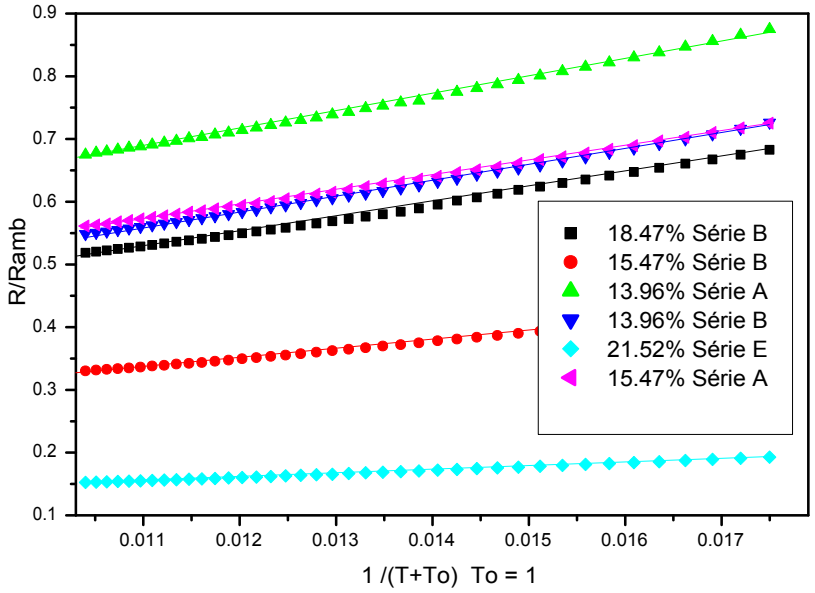


FIG. 2.9 – *Résistance relative de différents échantillons en fonction de la température paramétrée par la relation 2.1*

nous étudierons de façon locale l'influence des paramètres d'élaboration sur la mésostructure.

Chapitre 3

Étude de la mésostructure à l'aide de la Microscopie à champ proche

Dans cette partie, nous présentons une technique expérimentale de caractérisation de la mésostructure présente dans nos matériaux. Cette technique étant une extension de la microscopie à champ proche, nous effectuerons des rappels des différents principes de fonctionnement de ces microscopies. Parmi ces techniques, certaines ont été développées afin d'étudier les propriétés électriques des matériaux. Nous les présenterons et expliquerons pourquoi nous avons choisi le Résiscope pour mener à bien notre étude. Nous détaillons ensuite les différentes conditions expérimentales requises en vue d'une étude avec cet appareil. Enfin, nous présenterons les résultats expérimentaux ainsi obtenus.

3.1 La microscopie à champ proche

Introduction

Le microscope à effet tunnel à été mise au point en 1982 dans les laboratoires de recherche et développement de IBM par H.Rohrer et G.Binnig [85]. Après l'invention du microscope à effet tunnel (STM[1]) limité à l'étude des échantillons conducteurs ou semi-conducteurs, Binnig, Quate et Gerber développèrent en 1986 le microscope à force atomique (AFM[2]) en utilisant plusieurs des techniques mises au point pour le STM [86] [87]. La topographie d'un échantillon isolant peut être obtenue, aussi bien à l'air que dans un liquide. Le besoin d'élargir le champ d'études

[1]STM : abréviation usuelle de « Scanning Tunneling Microscopy »

[2]AFM : abréviation usuelle de « Atomic Force Microscopy »

possibles a ensuite progressivement conduit la communauté scientifique à développer d'autres techniques d'investigation, dérivées de l'AFM classique. Ainsi, de nos jours on utilise aussi des microscopes permettant de mesurer des forces de friction (LFM), des forces magnétiques (MFM) et électriques (EFM). Dans la partie suivante, nous détaillerons seulement les différents modes de fonctionnement de l'AFM classique. En effet, le STM, qui est bien adapté pour des matériaux conducteurs ou semi conducteur, n'est d'aucuns secours pour les matériaux hétérogènes présentant des zones isolantes.

3.1.1 Le Microscopie à Force atomique

3.1.2 Principe général

L'idée générale du microscope à force atomique, illustrée sur la figure 3.1, est de balayer la surface à étudier avec une pointe par le biais de céramiques piézo-électriques[3] permettant des déplacements très fins. De façon générale plus le rayon de courbure de cette pointe est faible, plus le caractère local de la mesure est important et meilleure est la résolution. De plus, sa composition chimique doit lui conférer des propriétés de dureté évidentes. Des modifications de différents types leurs sont apportées en fonction de l'utilisation. Elles sont montées sur un micro-levier (figure 3.2) qui doit remplir lui aussi des conditions drastiques de fréquence de résonance et de raideur selon l'application. Durant ce balayage, il se crée alors une interaction entre la pointe et la surface avec plusieurs types de forces détectables (forces de Van der Waals[4], forces de capillarité[5], forces de friction[6]). En mesurant les variations de ces forces au cours du balayage, on enregistre les variations de hauteur de la surface. On obtient ainsi une image numérique de la surface généralement de 512×512 points. La détection des mouvements du micro-levier

[3]Céramique piézo-électrique : tube cylindrique déformable capable de transformer une énergie électrique en énergie mécanique. Des électrodes sont appliquées sur les parties inférieures et supérieures pour la dilatation (ou la contraction) verticale. Quatre autres électrodes sont appliquées sur les cotés pour le fléchissement du tube en X et/ou en Y.

[4]Forces de Van der waals : forces attractives existant entre une pointe et une surface dépendant de la distance les séparant ainsi que du rayon de courbure de la pointe. Elles ont pour origine l'interaction dipolaire instantanée.

[5]Les forces de capillarité qui jouent un rôle important si l'expérience est conduite dans des conditions ambiantes. La surface de l'échantillon est recouverte d'une couche d'eau (épaisseur de 50 $\mathring{A}$ à 500 $\mathring{A}$ selon le degré d'humidité). Cette force dépend fortement de la forme de la pointe.

[6]Elles apparaissent uniquement en régime dynamique, lorsque la pointe balaye la surface. La composante F_x parallèle à la surface peut être non négligeable comparée à la forcé verticale F_z). Cette force joue alors sur la flexion du micro levier, car celui-ci n'est pas, par nature du support, strictement parallèle à la direction du déplacement latéral de l'échantillon.

s'effectue par le biais d'un dispositif composé d'un laser, d'un miroir et d'une photodiode à quatre cadrans. On peut répartir ensuite les techniques suivant le mode de fonctionnement utilisé : celles faisant appel au mode « contact », qui mettent directement la sonde en contact avec la surface de l'échantillon et celles faisant appel au mode oscillant qui font vibrer la sonde (en touchant ou non la surface).

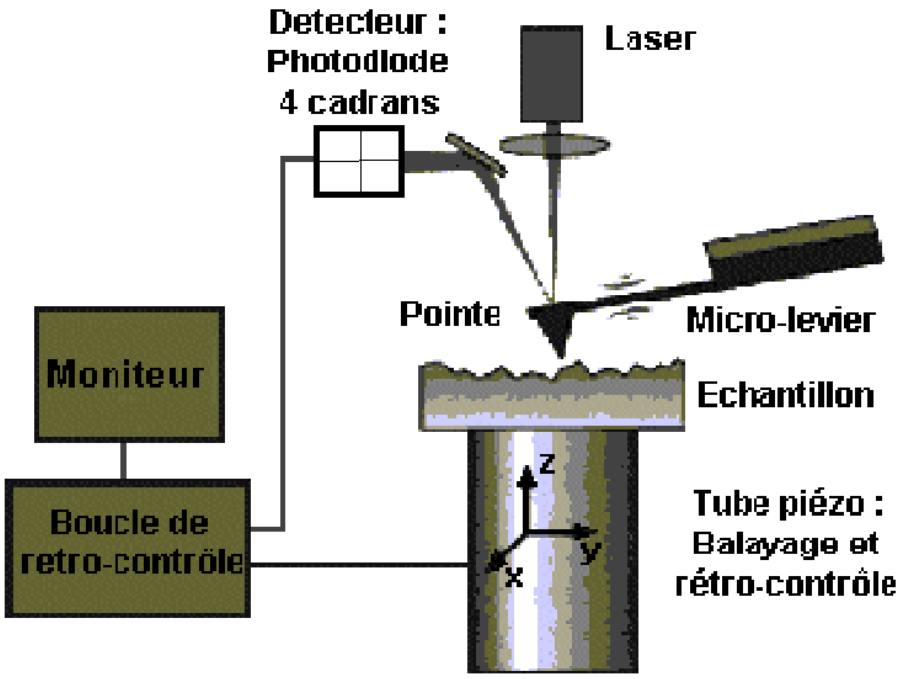


FIG. 3.1 – *Schéma de principe de la Microscopie à Force Atomique*

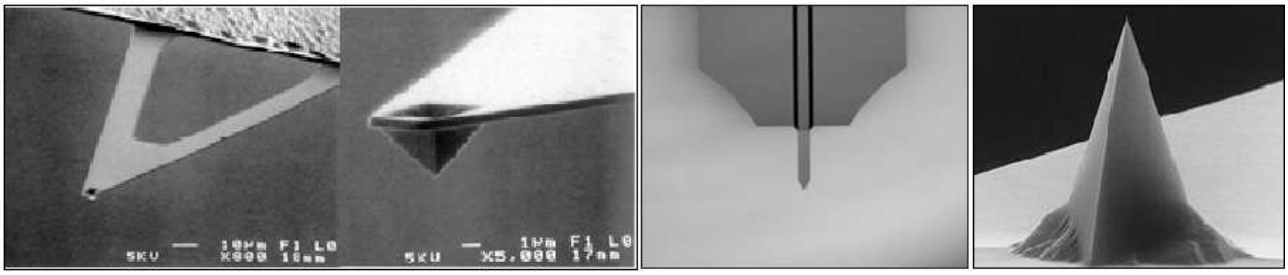


FIG. 3.2 – *Allure des micro-leviers (cantilever) a) et des pointes b)*

3.1.3 AFM en mode « contact »

Dans ce mode, la sonde est mise en contact avec la surface de l'échantillon (figure 3.3 a)). La détection peut se faire suivant deux modes :

- détection à déflexion variable où la pointe va suivre les aspérités de la surface en faisant fléchir le micro-levier. La position verticale de ce dernier va constituer le signal utile pour établir l'image topographique.
- détection à déflexion constante où la position du levier est asservie, par voie électronique, sur une valeur de référence correspondant généralement à une faible pression de la pointe sur la surface. Le signal enregistré est alors la tension appliquée sur la céramique piézo-électrique contrôlant la distance pointe-surface. Ce mode est le plus couramment utilisé car les caractéristiques des piézoélectriques étant bien connues, il permet une meilleure précision verticale que celle obtenue par la différence d'éclairement des segments de la photodiode.

3.1.4 AFM en mode « oscillant »

Dans le mode « oscillant » où l'on fait vibrer la pointe à une fréquence proche de sa fréquence de résonance, deux types de fonctionnement sont utilisés.

3.1.4.1 Le mode non-contact

Le principe est de placer la pointe au-dessus de la surface sans la toucher et d'utiliser les forces attractives à longue portée. Pour détecter la surface sans la toucher, ce mode utilise les propriétés dynamiques d'un oscillateur (levier et pointe). La pointe est excitée mécaniquement par une autre céramique piézo-électrique pour vibrer (typiquement à des fréquences comprises entre 10 et 500 kHz) à proximité de la surface (de 5 à 200 nm, suivant la portée de la force sondée) avec une amplitude de quelques dizaines d'angströms. Les propriétés de l'oscillateur vont être modifiées par le gradient de force d'interaction pointe-surface (figure 3.3 b). Quand le levier s'approche de la surface de l'échantillon, l'amplitude de vibration est perturbée, alors que le piézo exerce toujours son excitation avec la même énergie. Cela entraîne une variation de l'amplitude de vibration du levier qui induit une modification du déplacement du spot laser sur la photodiode. Afin de maintenir l'amplitude constante, la régulation commande une extension verticale du piézo de déplacement. Réciproquement, quand la pointe rencontre une bosse, l'amplitude de vibration du levier diminue ainsi que l'amplitude de déflexion du faisceau laser.

L'électronique de régulation commande au piézo de se rétracter afin de retrouver l'amplitude de vibration de départ. L'enregistrement des variations d'extension du piézo permet d'obtenir une image « iso-gradient » de force en trois dimensions de la surface de l'échantillon. Ce mode est approprié à l'analyse des échantillons fragiles, déformables tels que les polymères ou les échantillons d'origine biologique.

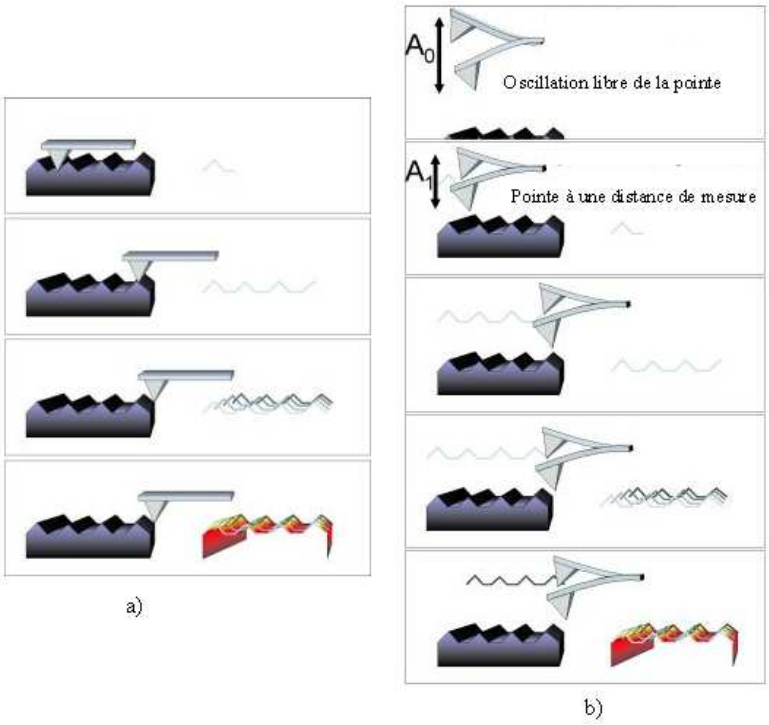


FIG. 3.3 – *Différents modes de fonctionnement de l'AFM : a) mode contact b) mode oscillant [88]*

3.1.4.2 Le mode intermittent

Ce mode intermittent appelé aussi mode « tapping » est un mode intermédiaire qui s'est imposé entre le mode contact qui est difficile à mettre en oeuvre pour atteindre la résolution atomique, et le mode non contact de mauvaise résolution. La force moyenne exercée est environ 1000 fois plus faible qu'en mode contact (de l'ordre de 10pN). Ce mode permet d'étudier des échantillons fragiles et d'obtenir un résultat d'imagerie excellent. Tous ces modes de fonctionnement ainsi que les différentes techniques décrites par la suite peuvent être mis en œuvre avec le même appareil (Fig.3.4).

FIG. 3.4 – *Microscope à champ proche utilisé au laboratoire :Nanoscope IIIa de Digital Instrument. Hauteur : 30cm*

3.2 Microscopie à champ proche dédiée à l'étude des propriétés électriques

Comme nous l'avons vu précédemment, les techniques de base de l'AFM ne permettent pas d'accéder aux connexions électriques entre particules et donc à la mésostructure. En effet, l'AFM « classique » ne fournit que des informations sur la topographie. Afin d'étudier les propriétés électriques de matériaux divers, de nombreuses techniques basées sur le mode de fonctionnement de l'AFM se sont développées. On peut classer ces techniques en deux catégories, celles faisant appel au mode non-contact comme l'EFM et celles utilisant le mode contact.

3.2.1 La technique S.K.P.M. (Scanning Kelvin probe Microscopy)

De manière générale, lorsque deux matériaux sont rapprochés l'un de l'autre, et qu'ils sont par ailleurs reliés électriquement, il apparaît une différence de potentiel V_k, appelée potentiel de contact, résultant de la différence des niveaux de sortie de ces matériaux. La figure 3.5 illustre la situation dans le cas de deux matériaux en regard. Cette propriété est relativement sensible à l'état de surface des matériaux, et peut être ainsi exploitée pour obtenir une cartographie des variations de ce potentiel. Le principe de la méthode par micro-sonde de Kelvin est d'approcher la pointe conductrice de la surface à analyser. Pointe et échantillon se comportent comme les

deux électrodes d'un condensateur, de capacité C. En appliquant une polarisation V entre les deux matériaux, on modifie la tension aux bornes des matériaux. Lorsque cette technique est appliquée à l'AFM, la méthode de fonctionnement est d'ajuster le potentiel appliqué à la pointe afin qu'il soit égal à celui de l'échantillon.

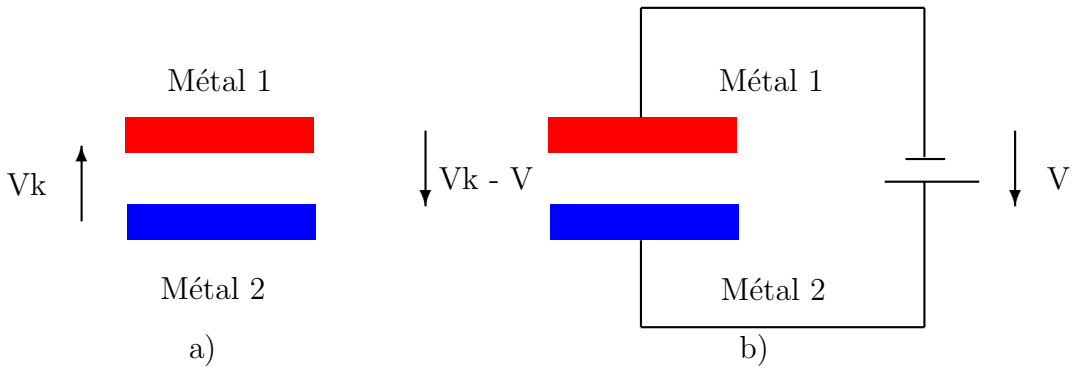


FIG. 3.5 – *a) apparition d'une tension V_k entre les deux matériaux lorsqu'ils sont rapprochés l'un de l'autre ; b) la tension est modifiée lorsqu'une polarisation est appliquée via le circuit électrique extèrieur [89]*

Pour cela, durant le second passage du mode « lift »[7], la sonde n'est plus excitée mécaniquement mais électriquement en appliquant à la pointe une tension V contenant une composante continue et une composante alternative :

$$V(t) = Vdc + Vac\, sin(wt) \tag{3.1}$$

avec Vdc : la différence de potentiel continue pointe-échantillon
Vac : l'amplitude du potentiel alternatif appliqué à la pointe
ω : la fréquence de résonance de la sonde en absence de force électrostatique.

Sa mise en oeuvre étant assez délicate et la résolution spatiale étant assez faible (de l'ordre de 100nm), nous pensons que cette technique, qui est bien adaptée pour l'étude des surfaces métalliques ou semi conductrice, ne sera d'aucune utilité pour étudier des charges conductrices d'une trentaine de nanomètres dispersées dans une matrice isolante.

[7]Mode « lift » : la pointe doit effectuer un premier balayage en mode contact intermittent pour enregistrer la topographie. Puis, elle se positionne à une hauteur z de la surface (spécifiée par l'utilisateur) et effectue un second balayage au dessus du précédent en suivant le relief enregistré. Durant ce second passage, la pointe subit et détecte les interactions à longues distances issues de l'échantillon sans que sa hauteur par rapport à la surface ne change entre les différents points de mesure (Fig.3.7).

3.2.2 La technique S.C.M (Scanning Capacitance Microscopy)

Cette technique permet une mesure directe de la capacité existant entre la pointe et la surface. Les premiers appareils ont été conçus sur le principe du STM, afin d'obtenir des cartographies par asservissement de la capacité mesurée. D'autres systèmes sont ensuite apparus, permettant l'acquisition de manière indépendante de l'image topographique et de l'image de la capacité. Les expériences sont généralement réalisées en mode contact, bien que des essais aient déjà été réalisés en mode « lift » . Le module de détection de capacité fournit une réponse proportionnelle à la capacité mesurée. Cette technique est surtout utilisée pour caractériser en deux dimensions et à l'échelle nanométrique des dopants dans les semi-conducteurs[90]. Nous n'avons pas pu avoir accès à cette technique et ne la détaillerons pas plus ici.

3.2.3 La microscopie à force électrostatique (EFM)

L'EFM est une technique dérivée de l'AFM en mode « tapping ». A l'aide de cette technique, on obtient, en plus de l'image de topographie, une image de gradient électrique[8]. Elle est utilisée par exemple pour localiser les charges piégées à la surface - ou juste dessous - d'échantillons divers ou pour rechercher des défauts sur des circuits électroniques.

Cette méthode repose sur l'interaction électrostatique (à distance) qui existe entre la pointe conductrice et la surface locale de l'échantillon, formant entre eux un condensateur de capacité C(x,y,z) comme l'illustre la figure 3.6. Ici, cependant, c'est la force résultant de l'apparition de charges aux bornes du condensateur créé, qui constitue la grandeur utile. La capacité dépend notamment de la distance pointe-surface et de la géométrie de la pointe. Lorsqu'une différence de potentiel apparaît entre les deux parties, la force électrostatique engendrée peut s'écrire sous la forme mathématique suivante :

$$F_z = \frac{1}{2}\frac{\partial C(x,y,z)}{\partial z}(V_c - V_p)^2 \tag{3.2}$$

V_c : potentiel de la surface locale en regard avec la pointe

V_p : potentiel de la pointe

$C(x,y,z)$: capacité du condensateur crée par l'approche de la pointe prés de la surface

On utilise le mode « lift » pour mettre en oeuvre cette technique dans laquelle le temps d'acquisition d'une image est doublée par rapport aux techniques de bases (Fig. 3.7).

Ces interactions à longues distance provoquent un changement des paramètres d'oscillation de la pointe : l'amplitude, la fréquence ainsi que la phase. Ces changements sont détectés,

[8]Gradient de champ électrique : $grad\overrightarrow{E} = grad(-grad\overrightarrow{\nabla})$ avec $\overrightarrow{E}$ le champ électrique.

mesurés et retranscrits pour former les images d'EFM. Si le champ électrique, sur ou sous la surface de l'échantillon, n'est pas suffisamment fort pour générer un contraste dans une image d'EFM, il peut être augmenté en appliquant une tension entre la pointe et l'échantillon. La tension est appliquée, soit directement à partir de l'électronique du microscope sous commande du logiciel de l'AFM, soit à partir d'une alimentation externe avec les éléments de limitation de courant appropriés.

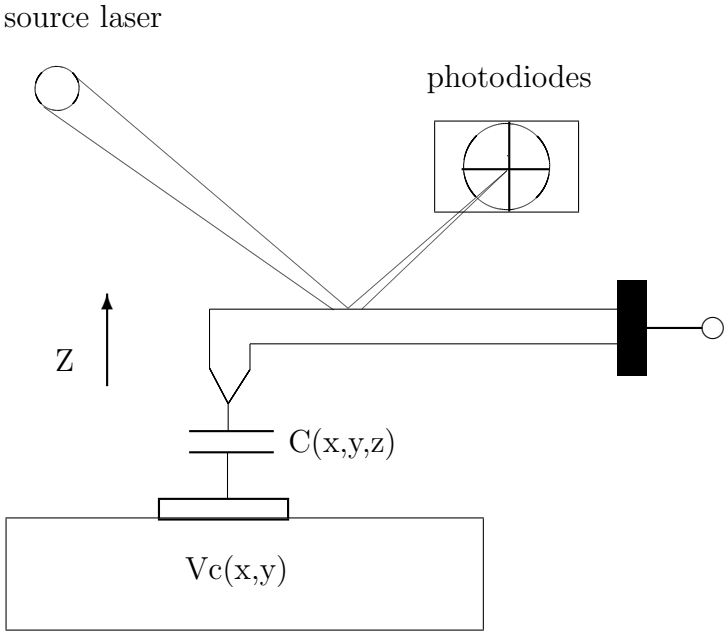


FIG. 3.6 – *L'approche de la pointe prés de la surface d'un échantillon crée un condensateur de capacité C(x,y,z) [89].*

Ce mode opératoire, découplant la topographie de la mesure électrique, permet d'augmenter la sensibilité de la mesure en faisant vibrer la pointe avec une amplitude du même ordre de grandeur que la portée de la force mesurée, sans toucher l'échantillon. De plus, les autres forces (à courte portée) deviennent négligeables et n'interviennent plus dans la mesure.

3.2.4 Application de l'EFM à l'étude des composites

M.Heaney et R.Viswanathan [73] [74] ont utilisé cette technique sur des composites polyéthylène/noir de carbone. Ils ont directement observé le réseau de percolation à la surface d'un composite. Pour cela, ils ont coupé des morceaux de composites préalablement moulés en feuille de 250 μm

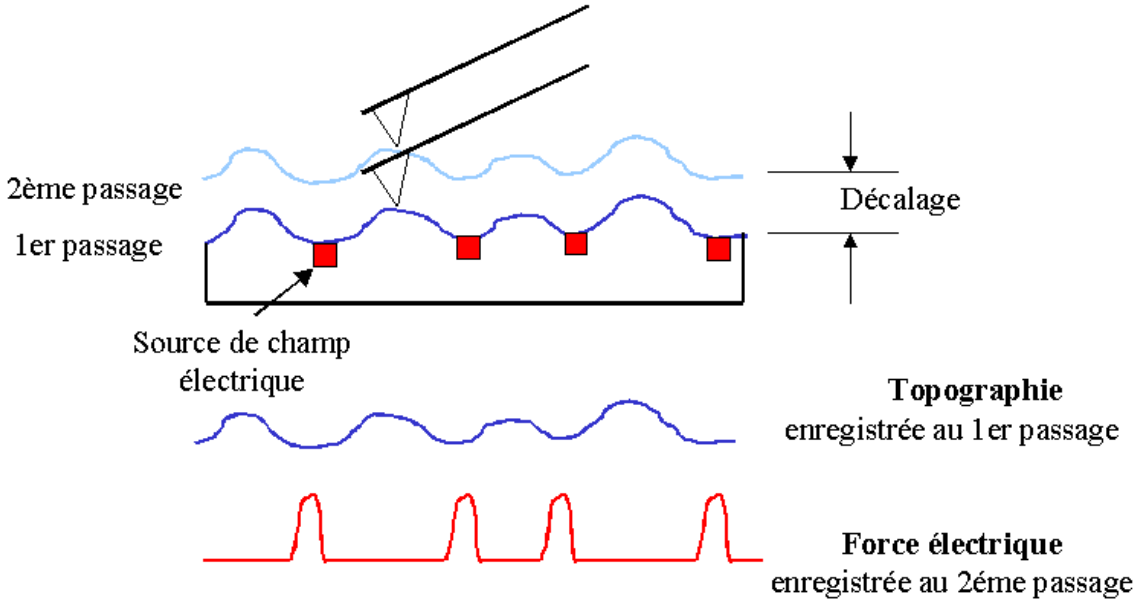


FIG. 3.7 – *Découplage de la mesure de topographie de celle de la force en mode « lift ». La première sert de référence pour mesurer la seconde.*

d'épaisseur. Ces morceaux ont ensuite été collés sur un support métallique au moyen de laque d'argent conductrice et des surfaces de $20 \times 20 \mu m^2$ de ces morceaux ont été observées. L'image de la figure 3.8a), qui représente la topographie, laisse apparaître une surface assez plane sans relief très prononcé. Sur l'image de forces électriques 3.8b), on distingue un fort contraste entre des petites zones à fort gradient de champ et un fond à faible gradient. Ces images, une fois binarisées en fixant un seuil sur des critères visuels (Fig.3.8c)), ont été analysées en utilisant la description des ces systèmes donnée par la théorie de percolation. Les auteurs ont ainsi attribué ces zones à fort gradient de champ aux particules de noir de carbone de la surface appartenant à l'amas infini et connectées au support métallique par un chemin conducteur. Le fond à faible gradient de champ a été attribué aux amas isolés et à la matrice de polymère. Ils ont, de cette manière, pu séparer les « régions conductrices » de la « région isolante ». Une étude fractale a ensuite été effectuée sur ces images binarisées. La valeur de la dimension fractale évaluée des agrégats primaires de noir de carbone (1.9 ± 0.4) est en assez bon accord avec la valeur mesurée sur des carbones similaires par analyse de micrographies électroniques [91]. Celle de l'amas infini (2.6 ± 0.6) s'accorde aussi assez bien avec la valeur prédite par la théorie : 2.53 [92].

Cette étude a sans nul doute été celle qui a ouvert la voie à l'utilisation des MCP comme tech-

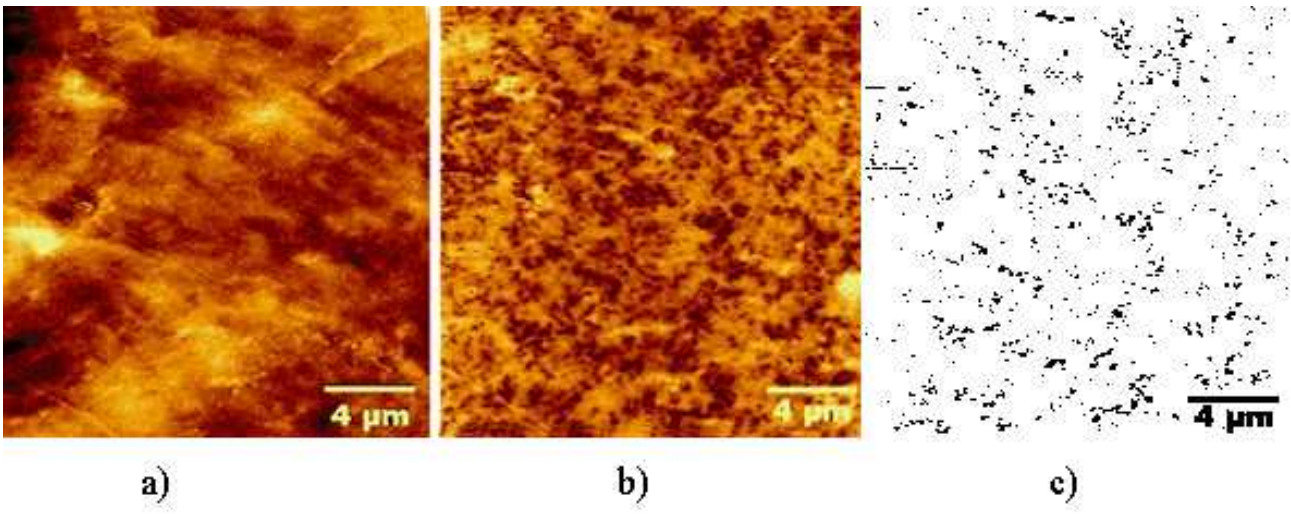


FIG. 3.8 – *Images topographiques (a) et EFM (b) obtenues par VISWANATHAN et HEANEY sur une feuille de 250 µm d'épaisseur de composite polymère / noir de carbone. L'image EFM est binarisée (c) avant d'être analysée.* 20μm *de côté*

nique de caractérisation de la mésostructure des matériaux composites. Ils ont ainsi montré comment utiliser les propriétés électriques du matériau pour accéder à sa mésostructure. Néanmoins, cette technique présente de nombreux inconvénients. Des essais ont été réalisés en utilisant cette méthode d'observation sur des composites polymères/noir de carbone lors de la thèse de Jérôme Ravier [77]. Même si les images obtenues à l'aide de cette technique présentent un bon contraste entre les zones à fort gradient de champ et un fond à plus faible gradient, le relief accidenté des surfaces observées affecte considérablement la qualité des images électriques. En effet, lorsque les surfaces présentent une rugosité importante, le gradient de champ peut être déformé par ce relief et un « effet de pointe » perturbe la mesure. L'information contenue dans les images électriques n'est pas totalement découplée de la topographie de la surface et l'analyse numérique est rendue difficile. D'autre part, les sources de champ électrique détectées ne se situent pas obligatoirement exactement à la surface. En effet, un champ électrique provenant d'un amas de noir de carbone connecté au fond de l'échantillon mais situé sous la surface peut être détecté. De plus, des amas de noir de carbone isolés peuvent subir une influence des amas voisins connectés, eux, à la source de tension, ce qui les polarise à leur tour et les font apparaître comme source de champ électrique. Enfin, le déphasage entre la vibration de la pointe et celle du piézoélectrique d'entraînement dépend de façon très complexe du gradient de champ électrique. L'information recueillie n'est pas une information quantitative mais seulement une information binaire (tout ou rien) sur la présence ou non d'une source de champ électrique. On peut en conclure que

l'EFM ne permet pas d'obtenir une information correcte de la connectivité à l'intérieur du matériau étudié et donc d'accéder à la mésostructure.

3.2.5 L'AFM à pointe conductrice en mode contact

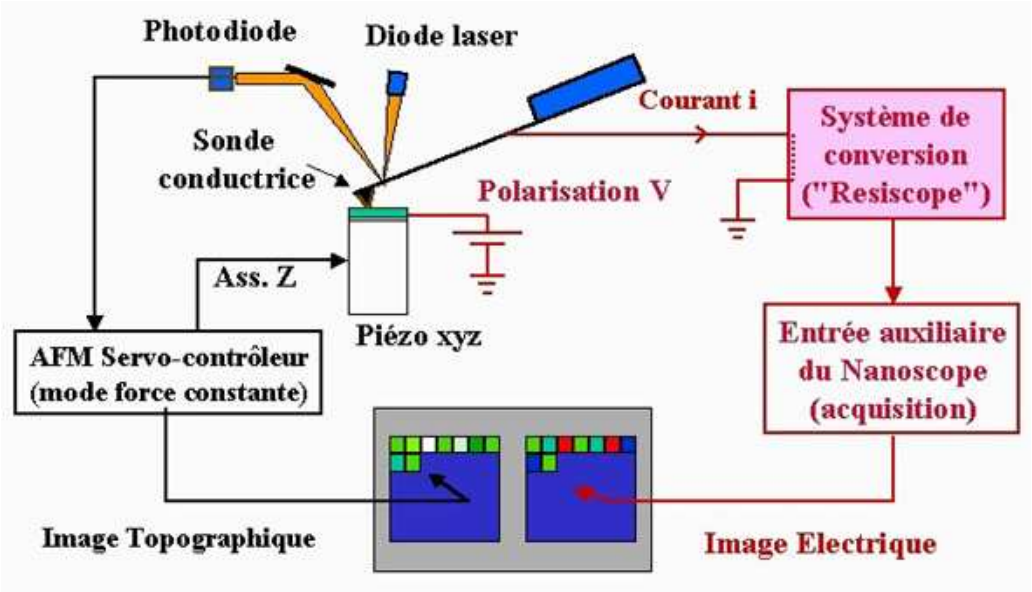


FIG. 3.9 – *Schéma de principe du couple « Microscope à Force Atomique/Résiscope » [93]*

Au début des années 90, différents groupes de recherche à travers le monde ont développé des techniques permettant d'étudier localement la conductivité [94]. L'objectif premier de ces groupes était de visualiser les zones dopées de circuits intégrés, telles que les jonctions métal/oxyde/semi-conducteur [95]. Bien qu'il existe maintenant plusieurs techniques commercialisées, l'une des plus abouties et des plus performantes est l'appareil baptisé « Résiscope ». Cet appareil a été développé au LGEP (Laboratoire de Génie Electrique de Paris) à partir de 1994 [96]. Le principe général de cette technique est décrit schématiquement sur la figure 3.9. Cette technique se différencie des précédentes par le mode qu'elle utilise : le mode contact. La partie gauche de la figure correspond à l'AFM standard « commercial » (Nanoscope III, Digital Instruments), la partie droite est une extension spécifique développée au LGEP dédiée aux mesures électriques. Cette extension applique une tension V entre la pointe conductrice du microscope et l'échantillon. Le courant résultant, I, traversant l'échantillon est recueilli par un système d'amplification et de conversion qui en déduit la résistance électrique locale ($\frac{V}{I}$). Cette technique permet d'obtenir de façon simultanée une cartographie du relief et des résistances d'une même surface.

3.2.5.1 Application du Résiscope à l'étude des composites

Les premiers à avoir utilisé cette technique sur des matériaux composites sont Ravier J. et coll. [77] [97]. Ils ont étudié la surface de lamelles de différentes épaisseurs préparées par microtomie d'une série d'échantillons de composites polymères/noir de carbone avec des concentrations en noir réparties de part et d'autre du seuil de conduction. Ils ont pu obtenir des images de résistances électriques mettant en évidence les sections des amas de noir de carbone connectés électriquement entre la surface et le support de l'échantillon. Une analyse numérique des images de résistances a permis de mettre en évidence l'influence des deux paramètres (la concentration en noir et l'épaisseur des lamelles) sur ces sections connectées.

Ces premières observations de la mésostructure ont ouvert de nouvelles perspectives dans l'étude de ces matériaux. C'est dans ce cadre qu'a débuté cette nouvelle étude en collaboration avec la société Michelin.

Dans les parties suivantes, après avoir exposé l'intérêt que représente une étude à l'aide de cette technique de caractérisation, nous définirons le principe de cette étude.

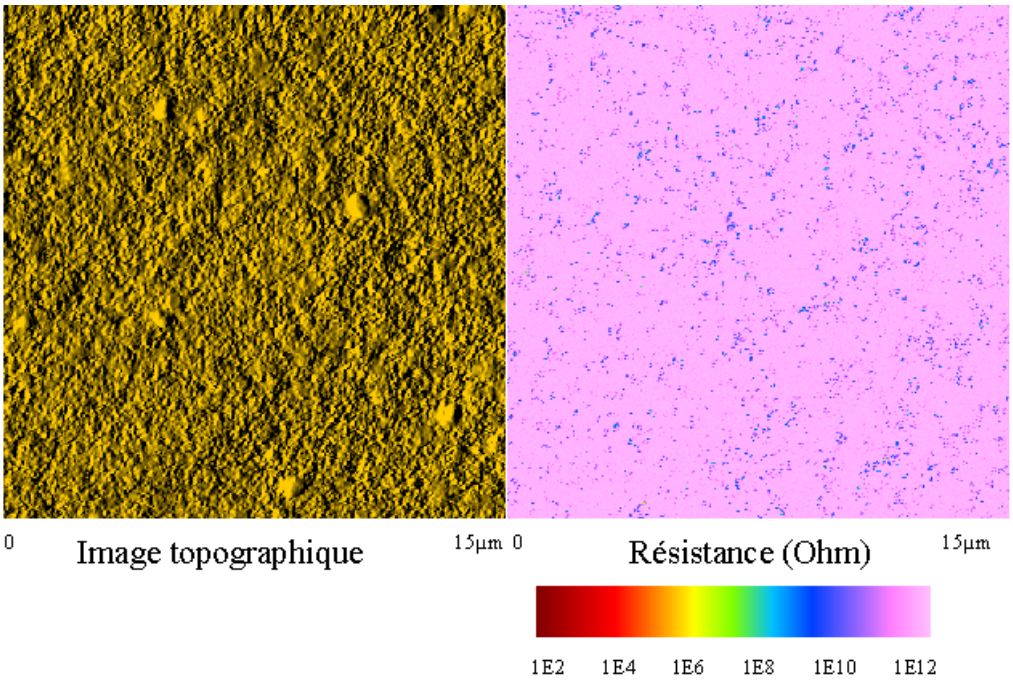


FIG. 3.10 – *Image Résiscope typique obtenue sur une lamelle de 100 nm d'épaisseur découpée dans un échantillon chargé à 25,72 % de noir (en volume). A gauche : l'image topographique (éclairage par la gauche) et à droite : l'image de résistance.*

3.2.5.2 Intérêt d'une étude au Résiscope

Les avantages du Résiscope pour étudier la mésostructure de matériaux composites sur les autres techniques à champ proche ainsi que sur les microscopies optiques ou électroniques sont nombreux :

Tout d'abord, le caractère local de cette mesure au Résiscope nous permet d'obtenir avec une très bonne précision, la résistance des différentes zones conductrices de la surface. L'information obtenue est donc à la fois géométrique (taille et nombre des zones conductrices) mais aussi physique (résistance).

De plus, le couple « Microscope à Force Atomique/Résiscope » permet d'accéder à une large gamme d'échelles de longueurs (quelques nanomètres à plusieurs centaines de microns) et de résistances (100Ω à 100 GΩ). Ceci est un atout majeur pour étudier ce type de systèmes non métalliques pouvant présenter de grandes résistances ainsi que plusieurs échelles de structures (particules, agrégats).

Ensuite, l'appareillage est de dimension réduite, il est simple d'utilisation et les images obtenues sont numériques et donc facilement analysables.

Puis, comme nous l'avons vu dans la partie précédente, cette microscopie de résistance est la seule qui puisse nous fournir une information sur la connectivité des particules. Les images de résistances montrent un contraste de résistances important entre les zones de faibles résistances, correspondant aux traces sur la surface des chemins conducteurs, et le fond très résistant, où aucun courant n'a pu être mesuré. Ceci permet de séparer aisément, à l'aide d'un seuillage en résistance, les zones appartenant aux traces de chemins conducteurs du reste de l'image correspondant à la matrice et aux sections d'amas non connectés au fond de l'échantillon.

Enfin, ce qui rend cette technique supérieure aux autres est que l'information recueillie en surface est directement reliée à la structure sous jacente. Ainsi, faire varier l'épaisseur des lamelles observées permet d'effectuer une étude tridimensionnelle de cette structure. Ce paramètre épaisseur permet d'explorer toute une gamme d'échelle de longueurs caractéristiques de la mésostructure du matériau.

Ces multiples avantages nous permettent de penser que cette microscopie de résistance en mode contact est la technique qui est la plus adaptée pour caractériser la mésostructure de ces composites par le biais de leurs propriétés électriques. Dans la partie suivante, nous allons définir les différents paramètres de l'étude qui nous permettront d'obtenir des informations essentielles relatives à cet arrangement de particules.

3.2.6 Principe de l'étude

Comme nous l'avons vu au premier chapitre, la théorie de percolation apporte une assez bonne description de la structure de ces matériaux composites aléatoires. Ainsi, suivant la concentration en noir des échantillons, il existe ou non un amas infini, alors que les amas finis sont présents, quant à eux, à toutes les concentrations et l'extension des plus grands d'entre eux est mesurée par la longueur de corrélation (Fig.3.11). Afin d'obtenir des résultats comparables au niveau local, une étude suivant la fraction volumique en noir de nos échantillons est nécessaire. De plus, au vu du comportement macroscopique de ces composites, il est nécessaire d'étudier des concentrations situées à différentes positions de part et d'autre du seuil de conduction.

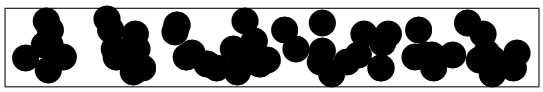
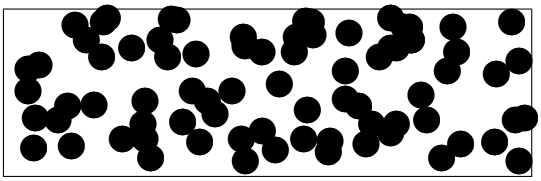
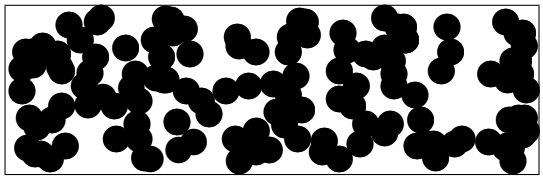
	La fraction de surface conductrice dépend à la fois de la concentration et de l'épaisseur des lamelles	
	Concentration < Seuil	Concentration > Seuil
Épaisseur < Longueur de corrélation	Seuls les amas connectés aux deux faces sont détectés	 Amas infini et amas finis connectés aux deux faces visibles
Épaisseur > Longueur de corrélation	 Pas de connexions entre les deux faces.	 Seul l'amas infini connecte les deux faces

FIG. 3.11 – *Interprétation de la variation de la surface connectée selon l'épaisseur et les concentrations en noir de carbone des échantillons*

Ensuite, comme nous l'avons vu dans la partie précédente, faire varier l'épaisseur des lamelles pour un même échantillon peut mettre en évidence des changements caractéristiques : des sections de chemins conducteurs ne sont détectées que si l'extension verticale des amas de noirs est supérieure à l'épaisseur des lamelles (Fig.3.12). Cette épaisseur critique pourra être directement reliée à la longueur de corrélation des amas. On pourra ainsi étudier la variation de cette grandeur en fonction de la concentration et la comparer à celle prévue par la théorie de

percolation. En étudiant aux grandes épaisseurs (supérieures à la longueur de corrélation) les traces des chemins conducteurs qui correspondent aux sections de l'amas infini, il sera possible de mettre en évidence une autre grandeur de la percolation : la probabilité de percolation. En effet, leurs surfaces, rapportées à celle des images, pourront, par la suite, être reliés au rapport du volume des particules appartenant à l'amas infini au volume de l'échantillon et donc à cette probabilité de percolation. La gamme d'épaisseurs commence à une valeur d'une cinquantaine de nanomètres, soit, les épaisseurs les plus petites que l'on puisse obtenir sur ce type de matériau à l'aide du microtome (cette technique est présentée dans la partie relative à la préparation des échantillons) et va jusqu'au micromètre. Cette gamme d'épaisseurs a été choisie de façon à encadrer le mieux possible les dimensions caractéristiques de la mésostructure, où les particules ont un diamètre d'une trentaine de nanomètres et les agrégats mesurent moins d'un micromètre.

Ensuite, afin d'obtenir des informations relatives à l'influence des modes d'élaboration sur la formation de cette mésostructure, différentes séries d'échantillons ont été étudiées. Elles diffèrent, soit par le type de mélangeage qui a été utilisé afin de disperser les particules dans la matrice, soit par une modification de l'élastomère composant cette matrice. Plusieurs images (au minimum 3) ont été acquises pour chaque combinaison série/fraction volumique/épaisseur pour obtenir une statistique satisfaisante. Ce faible nombre d'images acquises pour chaque couple épaisseur/concentration est lié à la non reproductibilité de lamelles d'épaisseurs identiques et aux dimensions faibles des surfaces de ces lamelles. Plutôt que d'attribuer une épaisseur moyenne à différentes lamelles (d'épaisseurs voisines) et d'obtenir ainsi un grand nombre d'images par couple épaisseur/concentration, nous avons fait le choix d'acquérir le plus d'images possibles sur une seule lamelle afin qu'elles correspondent à une valeur d'épaisseur plus fiable. La surface étudiée pour chaque combinaison est donc au minimum de 25μm $\times$ 25μm, ce qui, comparé aux plus grandes longueurs caractéristiques du matériau (quelques centaines de nanomètres pour la taille des agrégats), paraît acceptable.

3.3 Conclusion

Les différentes sections de cette partie nous ont permis de montrer que la technique choisie paraît la mieux adaptée pour obtenir une information sur la mésostructure par le biais de la connectivité entre particules. Nous avons aussi pu établir le principe et les paramètres de l'étude que nous allons mener par la suite. Pour cela, nous détaillerons dans la prochaine partie, les conditions expérimentales requises pour une étude au Résiscope.

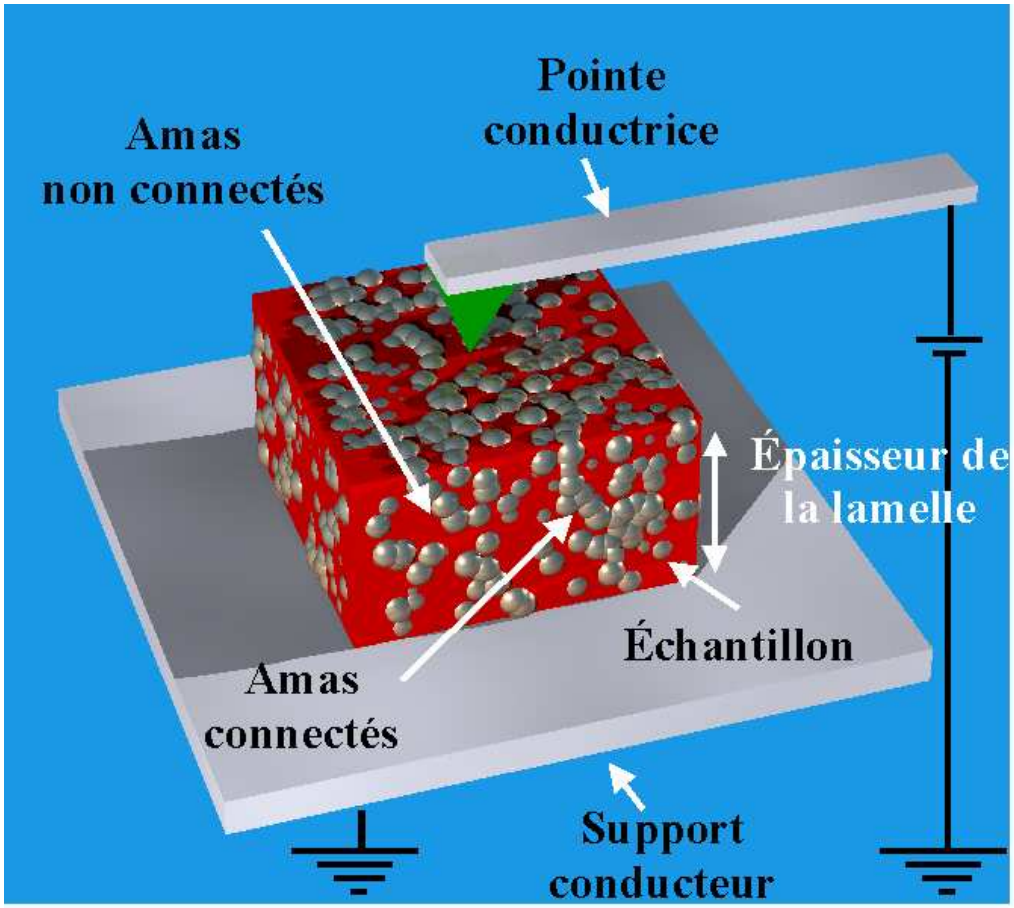


FIG. 3.12 – *Schéma du principe de l'étude utilisant des propriétés électriques pour accéder à la mésostructure*

3.4 Conditions expérimentales

La technique du Résiscope, couplée à l'AFM, requiert une préparation des échantillons assez lourde et l'ajustement de nombreux paramètres pour l'acquisition des images. Nous présentons, dans cette partie, la technique de préparation utilisée et l'optimisation des conditions expérimentales.

3.4.1 Les lamelles

3.4.1.1 Préparation des lamelles

Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, l'obtention des lamelles d'épaisseurs contrôlées est un des objectifs essentiels à atteindre si l'on veut obtenir, grâce au Résiscope, des informations pertinentes sur la mésostructure des échantillons. Nous devons préparer, à partir des échantillons reçus, des lamelles d'épaisseurs variables (autour de la longueur de corrélation ξ de cette mésostructure). Ces échantillons ne possédant pas de directions privilégiées, les coupes peuvent être faites de façon aléatoire. Les dimensions latérales des lamelles doivent être largement supérieures à celles des images faites au Résiscope afin de pouvoir observer plusieurs zones sur la même lamelle. Cela nous permettra aussi d'éviter les problèmes de bord. Pour obtenir ces lamelles, nous utilisons un ultra-microtome *Reichert Ultracut S* de marque *Leica*[9]. Équipé d'un couteau en diamant, cet appareil permet d'obtenir, sur ce type de matériau, des lamelles de 50 nm d'épaisseur pour les plus fines et de $15\mu m$ pour les plus épaisses.
Le principe de fonctionnement est le suivant (Fig.3.13) :

- un échantillon de forme pyramidale est placé entre les mâchoires du microtome ;
- le bras du microtome est avancé manuellement au dessus du fil du couteau ;
- grâce à un moteur, le bras effectue un mouvement vers le bas et passe devant le fil du couteau. Une fois la descente effectuée, il effectue un mouvement circulaire par l'arrière et revient se positionner à son emplacement initial en avançant d'une longueur désirée (épaisseur de consigne) ;
- l'échantillon se rapproche du couteau par pas successifs grace à un système de mécanique

[9]Cet appareil a été mis à notre disposition par le CREMEM (Centre de Ressources en Microscopie Électronique et Microanalyse) à l'Université Bordeaux I.

de précision ;

– les lamelles sont extraites de l'échantillon et se déposent successivement à chaque passage sur le fil du couteau en diamant et sont récupérées par différentes méthodes qui seront détaillées par la suite.

L'ensemble des opérations est contrôlé par l'opérateur au moyen d'une puissante binoculaire. La matrice de notre composite étant essentiellement constituée d'un élastomère, une enceinte

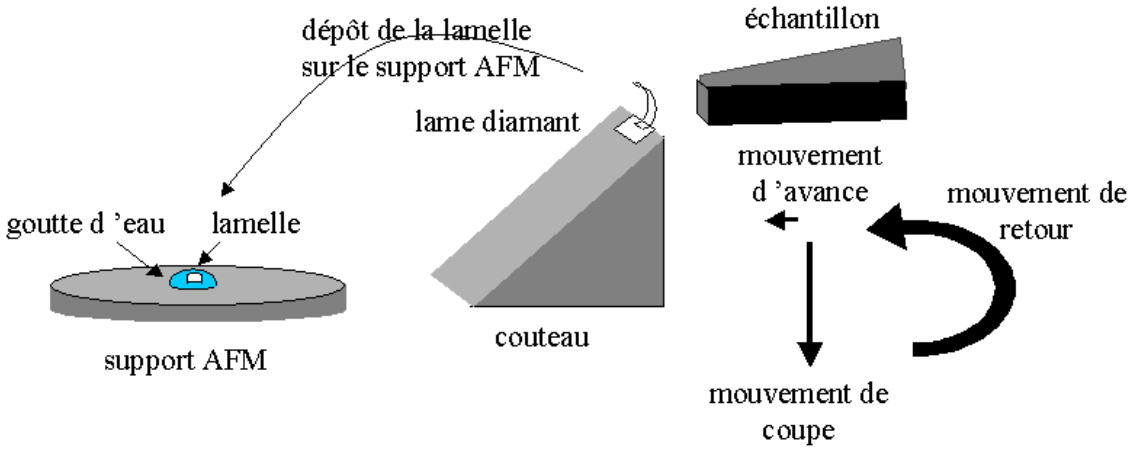


FIG. 3.13 – *Principe de la préparation des lamelles avec un microtome pour une observation en AFM*

cryogénique spéciale *Reichert FC S Leica* à été nécessaire afin de refroidir l'échantillon (-60°C) et le couteau (-65°C) en dessous de la température de transition vitreuse de l'élastomère (0°C) de manière à ce qu'il soit assez rigide pour être découpé. Lors de la coupe, la lamelle s'enroule et reste sur le fil du couteau de diamant. Pour les lamelles les plus épaisses ($1\mu m$), une pince, avec à son bout un cheveu, est utilisée pour transférer la lamelle sur la surface d'une goutte d'eau bi-distillée, elle-même déposée au préalable sur la surface d'un carré de graphite HOPG[10]. Ce support graphitique choisi a l'avantage d'être conducteur, hydrophobe et de présenter de larges surface propres et très lisses, de tailles supérieures à la taille des images. De plus, l'obtention de ces grandes surfaces, indispensable pour une bonne adhérence des lamelles se fait très facilement et rapidement par clivage du graphite à l'aide d'un ruban adhésif.

Pour les lamelles les plus fines (40nm), la méthode de récupération, décrite précédemment est inapplicable du fait de l'adhérence trop importante de la lamelle sur le cheveu. Cette adhérence est telle qu'il est ensuite impossible de séparer la lamelle de la surface du cheveu. Afin de

[10]HOPG :Highly Oriented Pyrolytic Graphite

récupérer ces lamelles, les plus fines se trouvant sur le fil du couteau, nous approchons le carré de graphite avec dessus la goutte d'eau. Lorsque la goutte d'eau congelée se trouve en contact avec la lamelle, celle ci vient se coller dessus. A température ambiante, la goutte d'eau fond puis s'évapore. Lors de cette évaporation, la lamelle vient se coller fermement par adhésion sur le support graphitique, si bien qu'il est ensuite impossible de les séparer sans détruire la lamelle.

3.4.1.2 Contrôle des épaisseurs des lamelles

Un des inconvénients majeurs de cette technique de préparation d'échantillons, outre sa lourdeur d'utilisation, est l'incertitude sur les épaisseurs des lamelles obtenues. C'est le problème majeur qu'a rencontré J.Ravier au cours de son étude [77] ; il a été contraint d'attribuer à chaque lamelle l'épaisseur de consigne du microtome. Afin de caractériser au mieux notre mésostructure, nous devons avoir une précision acceptable sur l'épaisseur des lamelles observées. Afin de vérifier l'épaisseur des lamelles, nous avons utilisé l'AFM en mode contact. Une fois la lamelle déposée sur le support graphitique, nous avons pu mesurer la hauteur de marche entre les lamelles et le support. Nous sommes arrivés à la conclusion qu'il existe un écart important entre l'épaisseur de consigne du microtome et l'épaisseur obtenue. Comme nous pouvons le voir sur la figure 3.14, qui représente le profil d'une lamelle déposée sur notre support, pour une épaisseur de consigne de 500nm, la lamelle obtenue a une épaisseur de 650nm. Il est à noter que l'état de surface étant très accidenté et la lamelle n'ayant pas une épaisseur uniforme sur toute la section, il a été difficile d'attribuer une valeur de l'épaisseur très précise à chaque lamelle. Nous considérons que l'incertitude sur l'épaisseur, attribuée à chaque lamelle, est de l'ordre de ($\pm$20nm). Une fois les lamelles préparées en ultra-microtomie et après avoir mis au point cette méthode de mesure de leurs épaisseurs, nous avons pu faire les premiers essais au Résiscope. Dès ces premiers essais, nous avons retrouvé le même type d'images qu'avait obtenues Jérôme Ravier au cours de sa thèse sur un couple polymère/noir de carbone différent. Les images topographiques montrent une grande rugosité de la surface et des images électriques laissent apparaître un fort contraste de résistance entre les zones non connectés électriquement, au fond de l'échantillon, et les zones conductrices. Les matériaux étant différents de ceux utilisés par Jérôme Ravier, nous avons dû, à notre tour, trouver les paramètres d'acquisition les plus adaptés à notre composite.

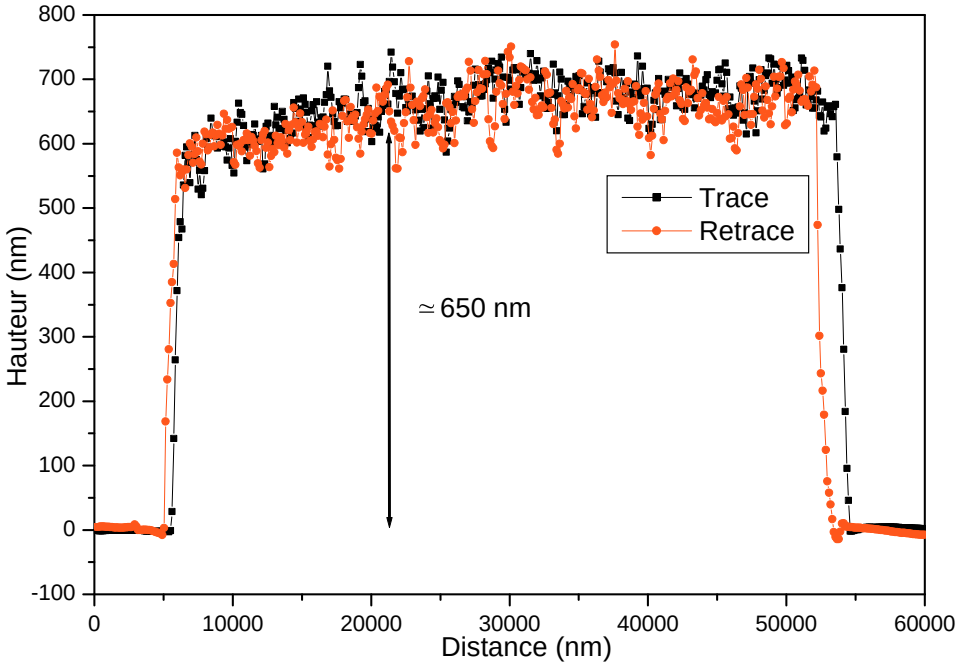


FIG. 3.14 – *Profil d'une lamelle découpée en cryo-microtomie et déposée sur un support graphitique*

3.4.2 Paramètres d'acquisition des images

3.4.2.1 Choix d'une taille d'image

L'un des paramètres expérimentaux le plus important et le plus difficile à fixer, avant de débuter l'étude statistique, est la taille des images. En effet, cette dernière dépend, non seulement des dimensions caractéristiques de la mésostructure, mais aussi du rayon de courbure de la pointe servant à balayer la surface. Cette taille d'image peut influencer les résultats de deux manières différentes.

- Plus la surface des images est grande, plus le nombre d'objets par zones imagées est important, plus la proportion du nombre d'objets coupés par le bord diminue et meilleur est l'ensemble statistique ;
- Plus la surface des images est petite, meilleure est la résolution. En effet, les images obtenues sont constituées de 512 lignes de 512 points et la taille de ces points (pixels) diminue avec celle de l'image. Cette augmentation de la résolution vient alors affiner les données spatiales des objets détectés alors que pour les grandes tailles d'images, une baisse de la résolution vient fausser la statistique sur les petits objets.

Il est donc indispensable de trouver le meilleur compromis entre résolution et statistique. Pour cela nous avons effectué, à différents endroits de la surface d'un échantillon, une série d'images de différentes tailles : $5\mu m$, $15\mu m$ et $25\mu m$. Les tailles des pixels sont respectivement de 9.8 nm, 29.3 nm et 48.8 nm. La figure 3.15 montre un exemple d'une série d'images de tailles différentes. Afin de garder une vitesse linéaire de la pointe identique (30 $\mu m/s$) pour les trois tailles d'images, la fréquence de balayage utilisée a été modifiée. On remarque que la taille moyenne des objets augmente avec la taille de l'image. Comme nous le voyons dans les figures 3.16 et 3.17, le nombre d'objets ainsi que leur taille sont directement liés à la taille de l'image et donc à la taille du pixel. Sur la figure de gauche 3.18, on remarque que l'augmentation de la taille du pixel entraîne une exagération des surfaces mesurées. L'objet est recouvert par 57 petits carreaux de surface 1 ou par 26 carreaux de surface 4. Sa surface passe donc de 57 à 104 quand la taille du pixel double. De plus, sur la figure de droite 3.18, on note que l'augmentation de la taille des pixels peut entraîner une fusion d'objets proches. Dans le cas A, sur cette figure, un même « grand » pixel peut recouvrir plusieurs objets de petites tailles, et dans le cas B, deux objets séparés par un « petit » pixel fusionnent si les deux grands pixels sont adjacents. Cette augmentation de la taille du pixel provoque une diminution du nombre d'objets détectés par unité de surface. Cette diminution de la résolution a des effets plus importants sur les petits objets : soit ils ne sont plus détectés (la pointe passe à côté), soit leur taille est exagérée, soit ils fusionnent entre eux ou avec des objets plus gros. Afin que l'information recueillie soit la moins faussée par cet effet, il faut que la taille du pixel ne soit pas trop grande par rapport à la taille de la plus petite structure du matériau. Dans notre cas, les particules de noir de carbone ont un diamètre moyen de 25 à 30 nm. La taille du pixel de 48.8 nm est trop grande par rapport à la taille de la particule et entraîne, comme nous l'avons démontré, une perte d'information. Une taille d'image de $15\mu m$ avec un pixel de 29.3 nm est en bon accord avec la taille des particules. Celle à $5\mu m$ avec un pixel de 9.8 nm apporte un gain de précision, notamment sur les petits objets. Par contre, à cette taille d'image, le nombre d'objets par image est faible et demande l'acquisition d'un grand nombre d'images afin d'étudier leurs distributions. De plus, on aura noté sur les images topographiques un effet de « peignage »particulièrement visible sur l'image à $5\mu m$ qui peut être dû au passage de la pointe lors du balayage. La taille d'image de $15\mu m$ offre alors le meilleur compromis entre qualité des images, résolution et statistique.

La qualité des images obtenues est directement liée au contact pointe-échantillon et à la forme de la pointe qui est un facteur limitant de la résolution latérale. Celui-ci dépend de plusieurs paramètres d'acquisition comme la fréquence de balayage, l'angle de balayage, la

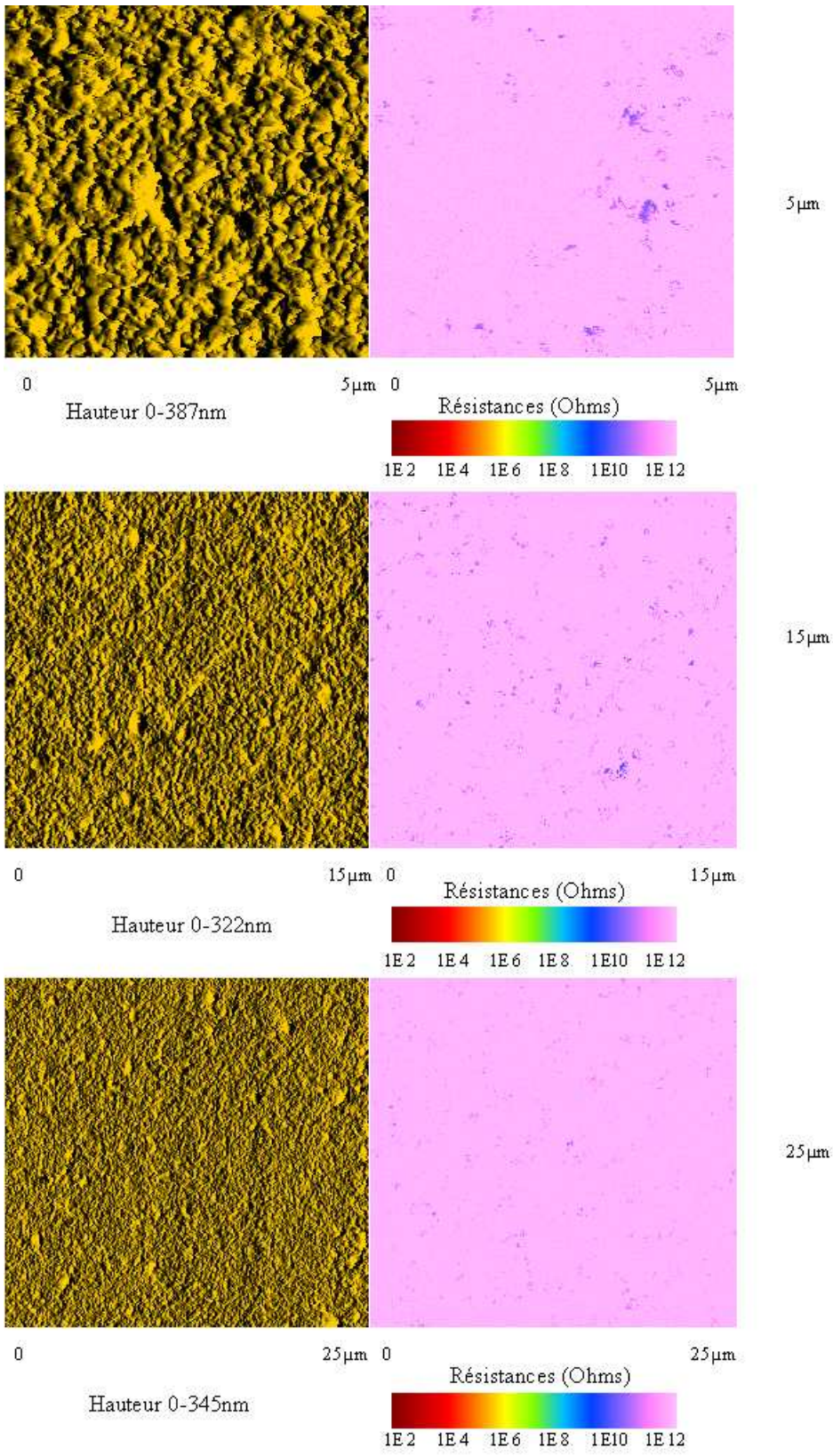


FIG. 3.15 – *3 Images de tailles de balayage différentes (5 µm, 15 µm et 25 µm) obtenues au résiscope pour un échantillon avec une fraction volumique de noir de 18.47% d'épaisseur 500nm*

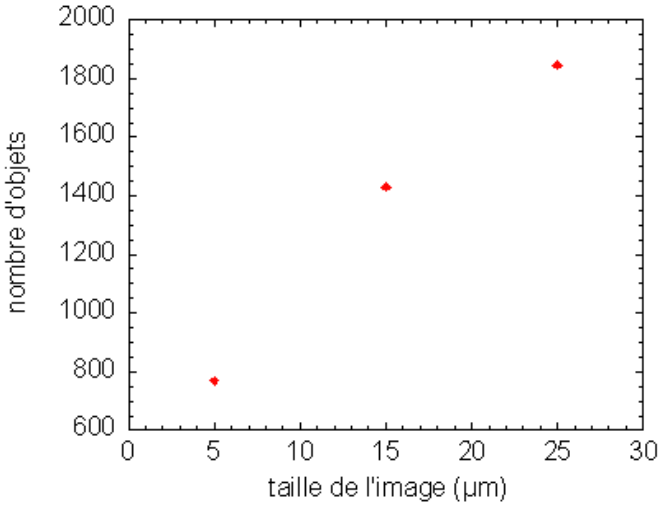


FIG. 3.16 – *Evolution, avec la taille de l'image, du nombre d'objets connectés ne touchant pas les bords pour un échantillon avec une fraction volumique de noir de 18.47% d'épaisseur 500nm*

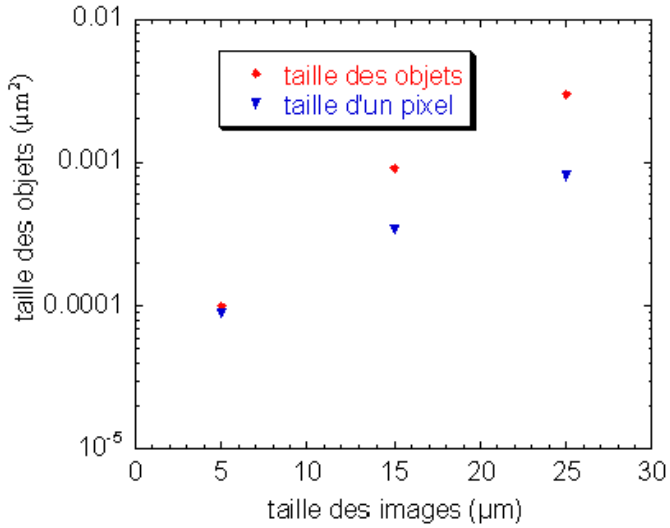


FIG. 3.17 – *Evolution, avec la taille de l'image, de la taille des objets connectés ne touchant pas les bords pour un échantillon avec une fraction volumique de noir de 18.47% d'épaisseur 500nm*

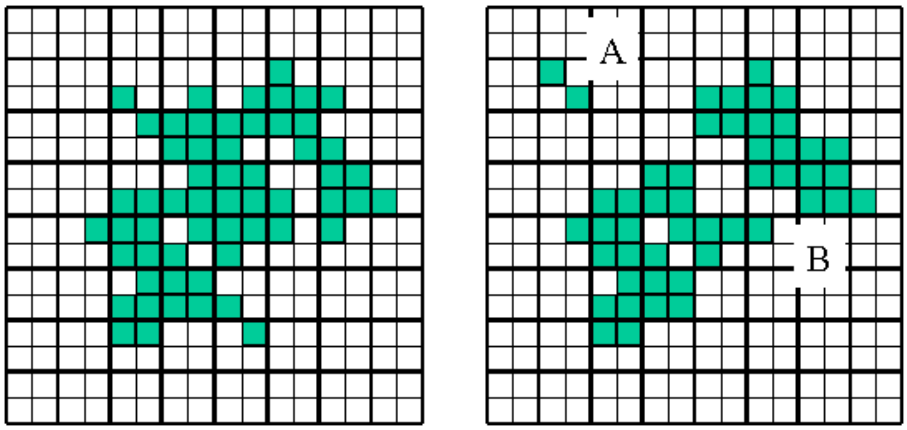


FIG. 3.18 – *Représentation de l'effet de l'augmentation de la taille des pixels*

force d'appui, la boucle de rétro-contrôle et aussi de conditions expérimentales comme le type de pointe utilisée.

3.4.2.2 La forme de la pointe

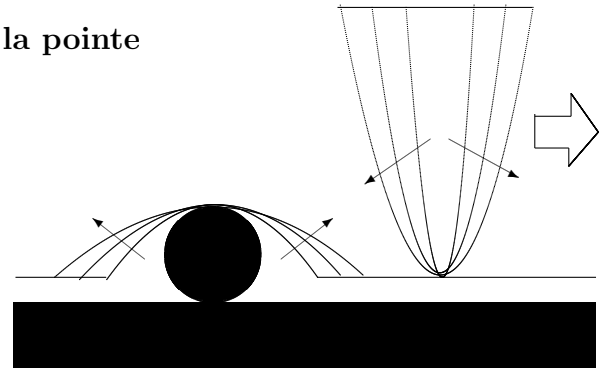


FIG. 3.19 – *Représentation de l'effet de grossissement des objets dû aux différents rayons de courbure des pointes AFM*

La forme de la pointe utilisée a un rôle prépondérant dans la qualité des images obtenues et dans la mesure de la résistance. Afin d'effectuer des mesures de résistances, la pointe doit être conductrice. C'est le cas des pointes utilisées en EFM qui sont en silicium dopé n et recouvertes d'une double couche métallique d'environ 23 nm d'épaisseur de chrome et de Platine-Irridium ($PtIr_5$). La longueur du levier ($100\mu m$) lui donne une bonne souplesse ($C = 3N/m$) qui permet d'éviter une détérioration de la surface des échantillons. Le fabricant garantit une valeur du rayon de courbure de 25 nm. Il n'a pas été possible d'utiliser des pointes ayant des rayons de courbure plus faibles qui auraient apporté un gain de précision. Les particules élémentaires ayant un diamètre moyen de 25 à 30 nm, il est possible que ces pointes provoquent un faible

grossissement des objets comme le montre la figure 3.19.

3.4.2.3 Fréquence de balayage

Ce paramètre correspond au nombre de lignes parcourues par la pointe, par unité de temps. Ce paramètre fixe la vitesse linéaire de la pointe sur l'échantillon, ce qui peut influencer fortement la qualité du contact pointe-échantillon. Une fréquence de balayage trop grande provoquerait une mauvaise qualité d'image. Une fréquence de balayage trop faible entraînerait un temps d'acquisition par image trop important. De plus, la résistance attribuée à un pixel est la moyenne de plusieurs « échantillons » pris à l'entrée du *Nanoscope* durant le passage de la pointe sur le pixel. Cette fréquence d'échantillonage du signal de résistance est fixée aux alentours de 60 kHz. Lorsque la fréquence de balayage augmente, le nombre « échantillons » pris pour faire la moyenne de chaque pixel diminue et la mesure devient donc moins bonne. Avec une fréquence de 1 Hz, le *Nanoscope* enregistre environ 1000 pixels par seconde, chaque pixel correspondant à une moyenne sur une quarantaine d'« échantillons » . Plusieurs fréquences de balayage ont été testées avant de fixer notre choix sur une fréquence de 1Hz, offrant le meilleur compromis entre qualité des images et temps d'acquisition.

3.4.2.4 Force d'appui

Ce paramètre d'acquisition des images va directement influencer la résistance électrique du contact pointe-échantillon. Il est important de trouver la valeur minimale de la force d'appui de la pointe qui puisse assurer un bon contact sur les amas de noir sans pour autant déformer la surface de l'échantillon. Différents tests ont montré qu'une pression trop faible ne permet pas à la pointe de suivre exactement le relief de la surface et fait apparaître des défauts sur l'image de topographie. De plus, le contraste sur l'image de résistance se dégrade assez rapidement et la résistance des zones conductrices augmente fortement. Une pression trop importante de la pointe déformerait localement la surface et fausserait les données spatiales obtenues. La valeur de la consigne sur la déflexion du levier de la pointe (le point de fonctionnement) a donc été choisie et fixée pour toute l'étude à la valeur minimale évoquée ci-dessus afin d'obtenir le meilleur compromis.

3.4.2.5 Angle de balayage

L'angle de balayage correspond à l'angle que fait le levier de la pointe avec la direction de balayage. Cet angle peut influencer fortement la qualité des images lorsque, comme dans notre

cas, la pointe adhère au polymère. En effet, une même ligne présente des profils légèrement décalés, selon que la pointe est « poussée » ou « tirée » par le levier (figure 3.20). Par contre, en utilisant une angle de balayage de 90°, les forces d'adhésion font travailler le levier en torsion axiale et n'influent pas sur le résultat de la mesure de la hauteur qui est donné par la torsion longitudinale.

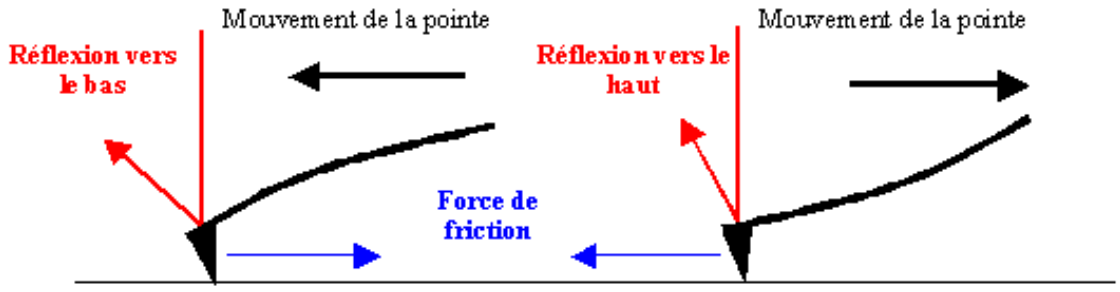


FIG. 3.20 – *L'effet des forces d'adhésion sur la détection de la position verticale est différent suivant le sens du mouvement.*

3.4.2.6 Gains de la boucle de rétro-contrôle

Ces gains déterminent la façon dont la boucle de rétro-contrôle réagit à un changement de hauteur de la surface de l'échantillon afin de maintenir le signal de déflexion constant. Plus ils sont élevés, plus la reaction est forte et rapide. Ces paramètres sont d'une grande utilité pour adapter le suivi du relief par la pointe en fonction de l'état de surface de la zone imagée. Étant donné le relief accidenté de la surface de nos lamelles, ces gains sont toujours choisis élevés et sont ajustés au cas par cas pour chaque image. S'ils le sont trop, des instabilités et des résonances apparaissent et l'appareil n'arrive plus à maintenir le signal de déflexion constant.

3.4.3 Conclusion

Dans cette partie nous avons exposé les conditions requises en vue d'une étude au résiscope en présentant en détail les paramètres d'acquisition des images et en analysant les éventuelles incidences qu'elles peuvent avoir sur les résultats. Une fois ces paramètres d'acquisitions et les conditions expérimentales établis, nous devons acquérir les images nécessaires à l'étude et les analyser numériquement. Pour cela, nous devons séparer les zones de faibles résistances, correspondant aux sections des chemins conducteurs, du fond de grande résistance, correspondant

à la matrice ou aux amas de noir de carbone non connectés au fond de l'échantillon. Nous exposons dans la partie suivante la méthode utilisée.

3.5 Analyse statistique et numérique des images de résistance

Dans cette partie, sont présentés les différents principes de la méthode d'analyse des images de résistances qui permettront de caractériser les zones conductrices caractéristiques de la mésostructure des matériaux.

3.5.1 Interprétation des images de résistance

Avant de débuter l'étude des images de résistance, nous devons nous interroger sur l'information qu'elles nous fournissent. Pour cela, la technique utilisée nous apporte une définition de la connectivité entre particules, dont nous nous servirons tout au long de l'étude. Lors de l'observation au Résiscope, dès qu'une zone conductrice apparaît sur l'image de résistance, cela signifie qu il existe un chemin de particules connectées électriquement entre elles entre la pointe et le support. Ceci, quel que soit le phénomène de conduction mis en jeu.

Dans le premier chapitre, nous avons vu que la théorie de percolation nous donne une description de la structure de nos matériaux en termes d'amas finis et d'amas infini de particules. Dans notre étude, le Résiscope nous permet donc de faire le lien avec le modèle de percolation. Ainsi, seules les sections transversales des particules connectées entre elles, formant un chemin entre la surface et le fond de l'échantillon, seront extraites de l'image de résistance comme le montre la figure 3.12.

Il nous faut maintenant réfléchir à l'influence que peut avoir la connexité des pixels et donc des points de mesures locales de résistance, sur l'information que l'on extraira. Nous devons garder à l'esprit que deux pixels connexes conducteurs n'impliquent pas qu'ils représentent deux particules connectées entre elles ou appartenant au même amas connecté. Ou, *a contrario*, deux pixels conducteurs non connexes peuvent représenter des particules de noir appartenant au même amas connecté sous la surface du matériau. Autrement dit, plusieurs pixels connexes conducteurs peuvent représenter un seul et même amas. Le cas le plus flagrant étant celui de l'amas infini.

Afin d'identifier et de caractériser ces zones conductrices, une analyse spatiale est effectuée à l'aide d'un programme, décrit dans la partie suivante, qui procède en deux étapes : seuillage des images et extraction des objets.

3.5.2 Analyse des images

Une fois les images acquises, il faut, dans un premier temps, élaborer une méthode permettant à la fois de segmenter l'image en deux phases distinctes et de caractériser la phase contenant l'information sur la structure du matériau.

3.5.2.1 Seuillage

Un programme, élaboré lors de la thèse de Jérôme Ravier, a été utilisé pour effectuer une analyse numérique des images de résistance. Afin d'extraire les sections des amas de noir connectés du fond de l'échantillon un seuil de résistance doit être fixé. La version du Résiscope dont nous disposons ayant une résistance de saturation correspondant à ($LogR = 10.3$), cette valeur a été retenue et permet de séparer les pixels appartenant aux objets de ceux appartenant au fond de l'image. Les pixels dont la résistance correspond à une valeur inférieure à ce seuil seront considérés comme appartenant à la zone conductrice et les autres seront considérés comme appartenant au fond de l'image.

3.5.2.2 Extraction des objets

Une fois l'image « seuillée », le programme sépare les groupes de pixels adjacents en testant de proche en proche leur connexité et en définissant de proche en proche les contours des objets. Ces pixels, formant ce que l'on appellera par la suite les « objets » conducteurs, seront définis par le nombre de pixels dont ils sont composés et par la résistance du pixel ayant la résistance la plus faible. Ce choix d'attribuer à un objet la résistance du pixel le plus conducteur le constituant permet d'écarter toutes les résistances pour lesquelles le contact pointe-échantillon est supposé moins bon. Ce choix entraîne une perte d'information puisque la résistance des autres pixels composant l'objet n'intervient plus dans la définition de la résistance de l'objet, mais ceci permet de faire ressortir une donnée simplifiée facilitant la comparaison des objets entre eux. Il faut toutefois noter que cette méthode d'extraction des objets utilisée dans ce programme, trouve sa limite pour les objets pour lesquels une zone non conductrice est présente à l'intérieur de l'objet. Dans ce cas, les pixels composant cette zone isolante ne sont pas soustraits de la surface de l'objet. Ce cas, assez rare au vu des images, dépend de la résolution, comme nous l'avons vu dans la partie consacrée au choix de la taille d'image.

Les objets caractérisés par leur surface(nm^2), leur périmètre, leur résistance, et l'indication, du fait qu'ils sont coupés ou non par le bord de l'image, sont enregistrés dans des fichiers

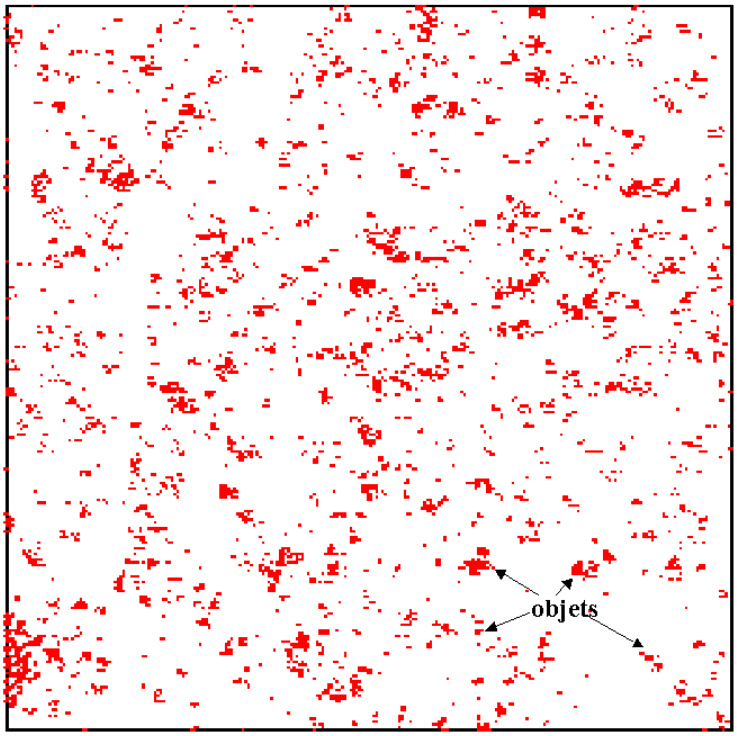


FIG. 3.21 – *Exemple d'image de résistance « seuillée » de* $15 \times 15 \mu m$ *correspondant à une lamelle d'épaisseur 150 nm d'un échantillon de fraction volumique en noir de 13.96% de la série A ayant subi un temps de mélangeage de 5 min. Les pixels rouges représentent les sections d'amas connectés*

récupérés par une base de données qui permet une analyse statistique de ces données.

3.5.3 Premières observations

Les premières lamelles obtenues en microtomie ont été observées au Résiscope ainsi qu'en mode tapping. Les figures 3.22 et 3.23 représentent deux couples typiques d'images topographie-résistance obtenus, l'un dans une série étudiée par J. Ravier, l'autre dans la série A (18.47 %) de ce travail. Les lamelles ont des épaisseurs voisines (bien que celle donnée par l'échantillon de la figure 3.22 soit mal connue) et sont prélevées sur des échantillons situés au-dessus des seuils de conduction respectifs. Nous reportons en annexe plusieurs couples d'images topographie/résistance d'échantillons de différentes concentrations en noir (Annexe B : Fig.B1).

La comparaison de ces couples d'images fait apparaître les différences suivantes :

- le « fond » non conducteur (matrice et objets non connectés) apparaît plus résistant sur la figure 3.23 ;
- les objets conducteurs en figure 3.22 sont plus grands que ceux de la figure 3.23 (noter la différence de taille des surfaces explorées) ;
- les objets sur la figure 3.22 apparaissent plus conducteurs qu'en 3.23 (compte tenu de l'attribution à un objet de la résistance de son pixel le plus « conducteur »).

La conductivité des deux principaux constituants de ces composites a été mesurée. Elle est de l'ordre de 10^{-1} $(\Omega.cm)^{-1}$ pour le noir de carbone et 10 $^{-14}$ $(\Omega.cm)^{-1}$ pour l'élastomère. Ces valeurs sont respectivement du même ordre de grandeur que celles du couples noir/polymère de l'étude précédente. La première observation concernant la différence de résistance entre les deux « fonds » observée sur les figures 3.22 et 3.23 peut être due au fait que les images n'ont pas été obtenues sur la même version du Résiscope.

On rapproche la deuxième observation des tailles élémentaires de noir :50nm pour l'échantillon de la figure 3.22 contre 30nm pour les échantillons de cette étude.

Afin de rendre compte de l'état de surface de la lamelle obtenue en microtomie, nous avons effectué des images en mode tapping[11]. Celles-ci (Fig.3.24, 3.25, 3.26) sont de bonne qualité et permettent de distinguer clairement la matrice du noir de carbone, que ce soit sur l'image de gauche, relative à la topographie ou sur celle de droite, relative à la détection de phase. D'autres exemples d'images d'échantillons de concentration en noir et d'épaisseurs différentes sont reportés en annexe (Annexe B : Fig.B1, B2).

[11] voir la partie relative au mode intermittent ou tapping : 3.1.5.2.

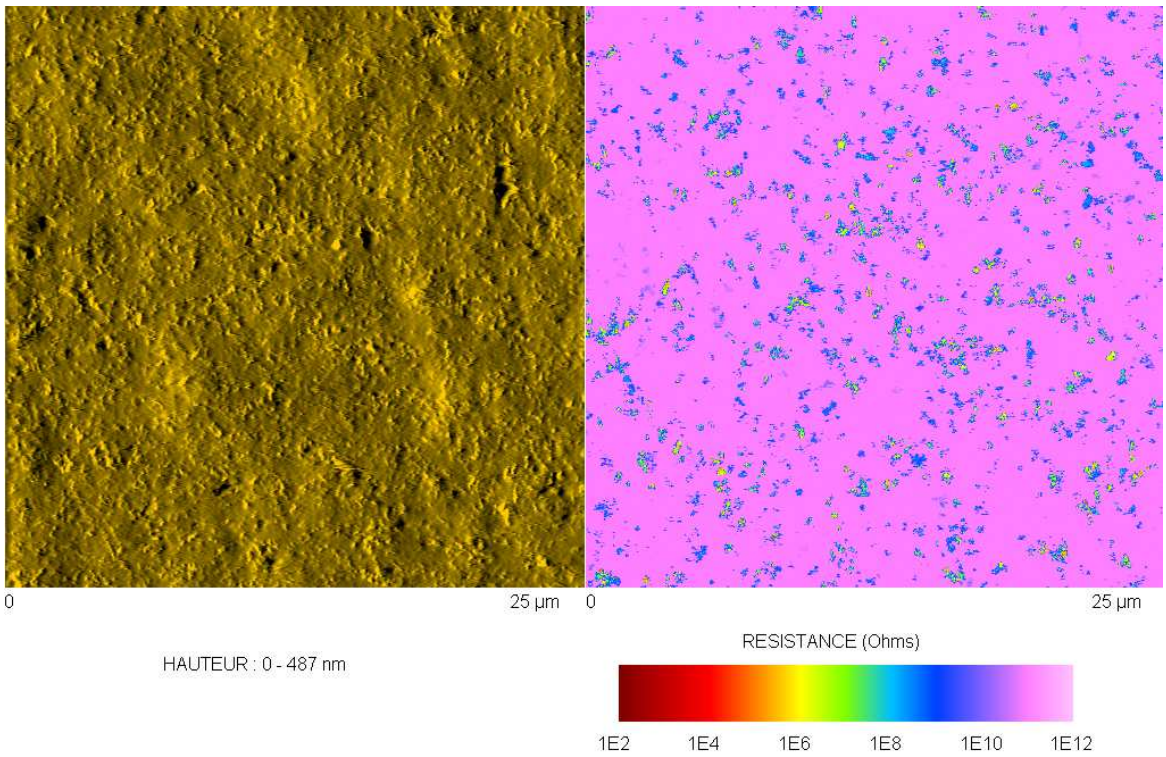


FIG. 3.22 – *Images topographiques (à gauche) et électriques (à droite) d'une surface de 25×25 microns obtenues par Ravier J. [97] sur une lamelle de 0.2 microns d'épaisseur d'un échantillon de fraction volumique en noir de 10.16 % appartenant à une série dont le seuil de conduction se situe aux environs de 8 %.*

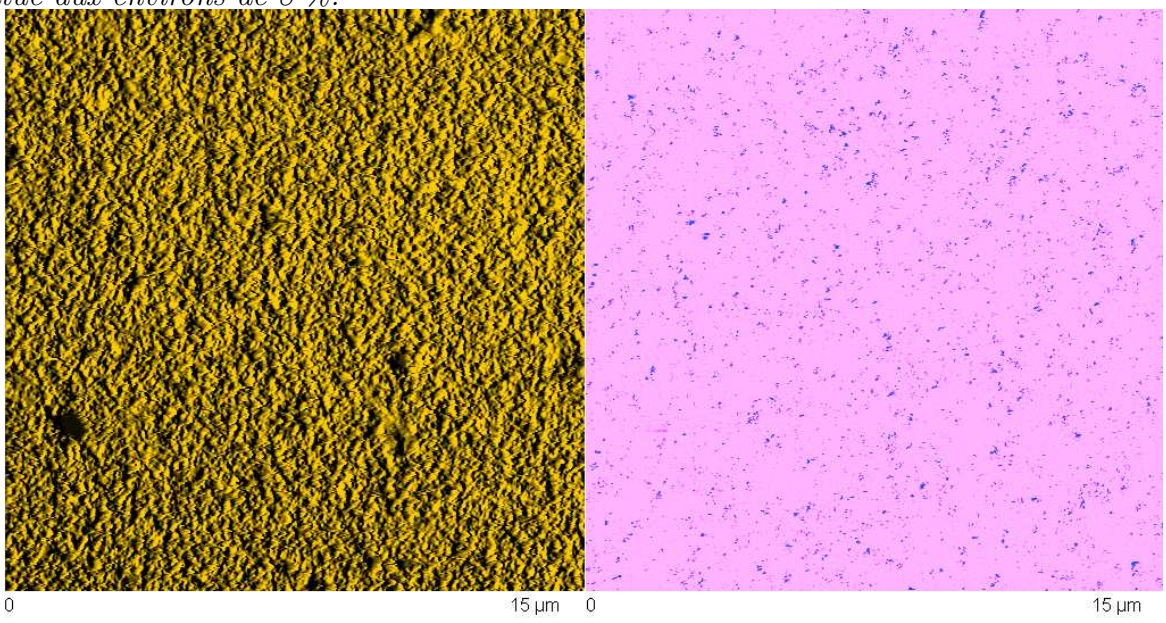


FIG. 3.23 – *Images topographiques (à gauche) et électriques (à droite) d'une surface de 15×15 microns que nous avons obtenues sur une lamelle de 0.15 microns d'épaisseur d'un échantillon de fraction volumique en noir de 18.47 % appartenant à une série dont le seuil de conduction se situe aux environs de 12.4 %.*

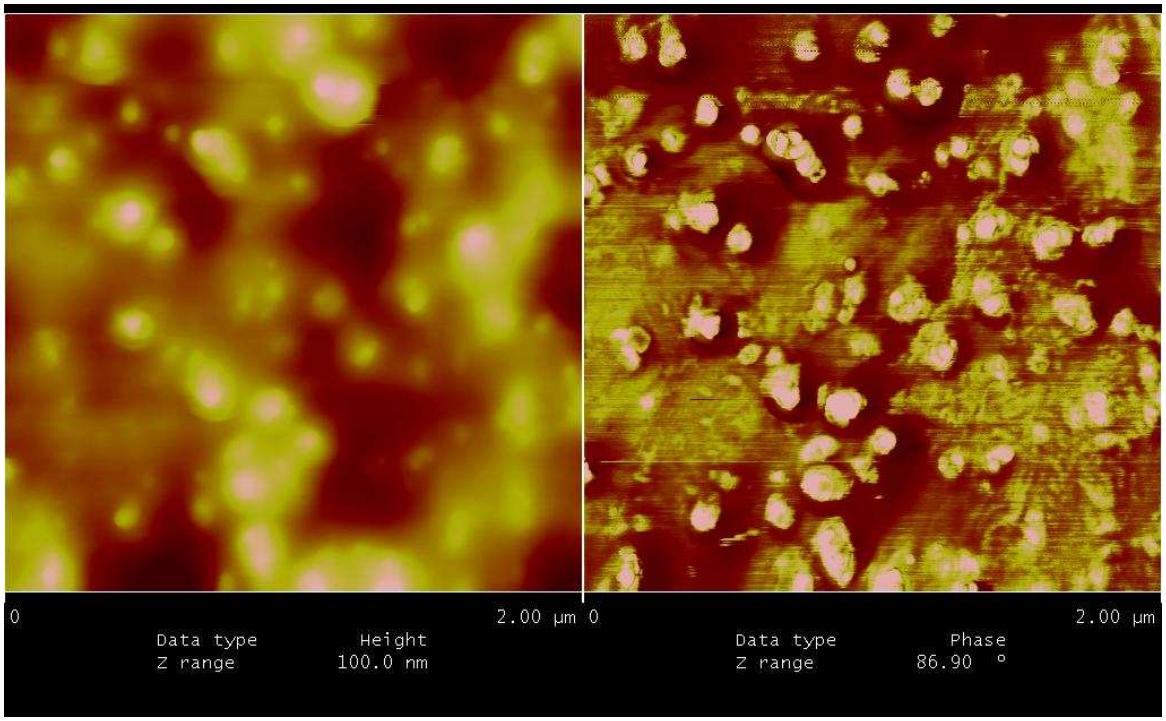


FIG. 3.24 – *Images obtenues en mode tapping : topographique (à gauche) et phase (à droite) d'une surface de 2×2 microns d'un échantillon de fraction volumique en noir de 13.96 % appartenant à une série ayant subi un temps de mélangeage de 5 minutes*

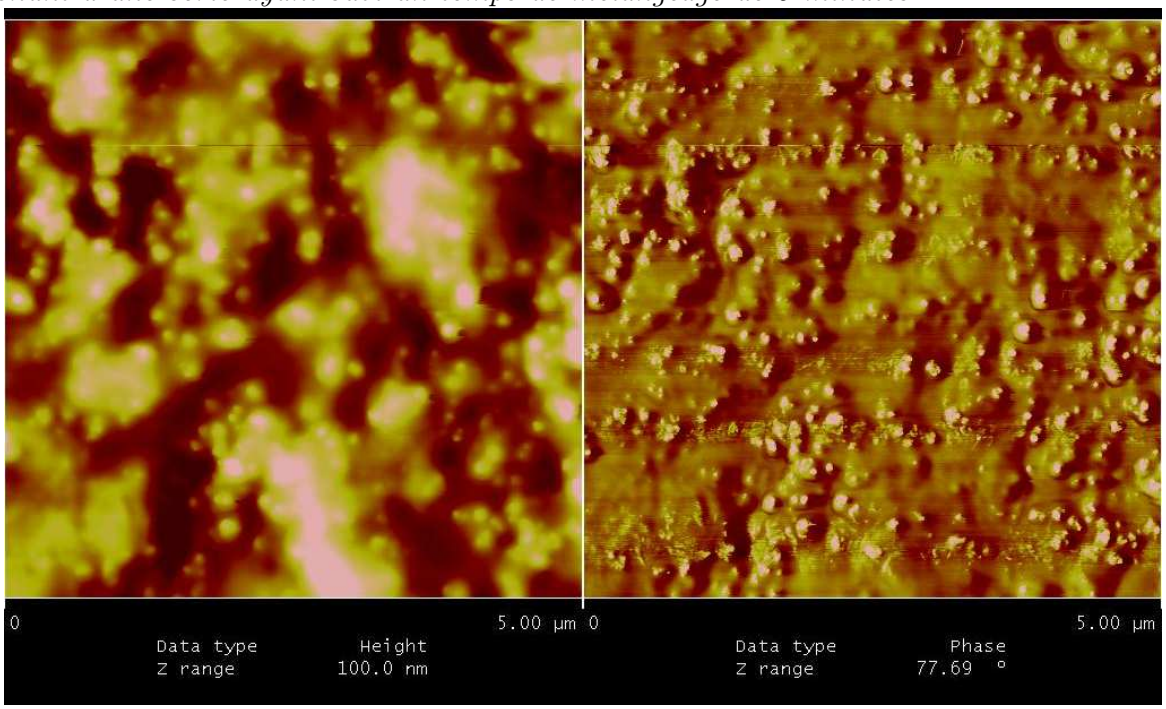


FIG. 3.25 – *Images obtenues en mode tapping : topographique (à gauche) et phase (à droite) d'une surface de 5×5 microns d'un échantillon de fraction volumique en noir de 13.96 % appartenant à une série ayant subi un temps de mélangeage de 5 minutes*

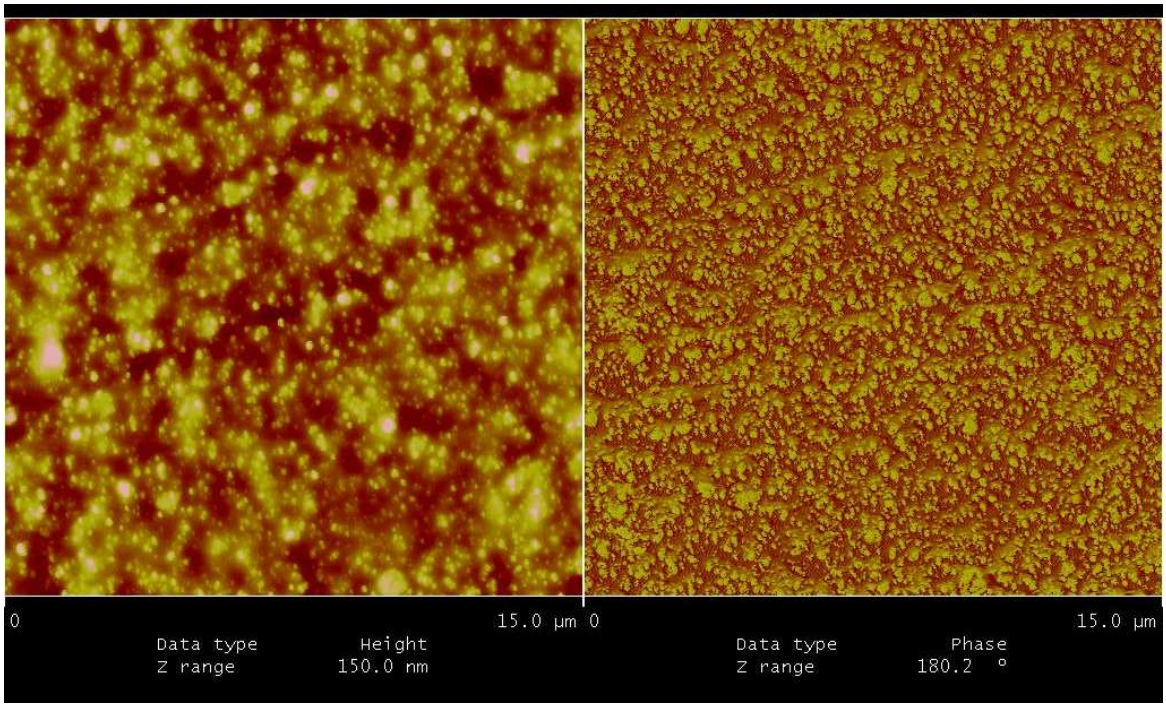


FIG. 3.26 – *Images obtenues en mode tapping : topographique (à gauche) et phase (à droite) d'une surface de 15×15 microns d'un échantillon de fraction volumique en noir de 13.96 % appartenant à une série ayant subi un temps de mélangeage de 5 minutes*

3.6 Conclusion

Dans cette partie, nous avons défini le principe de notre étude ainsi qu'une méthode d'analyse des images de résistance permettant de segmenter les images en deux phases distinctes et de caractériser les zones considérées comme contenant l'information la plus riche sur la structure du matériau. Cette information ainsi que les images et leurs paramètres d'acquisition, les caractéristiques des lamelles et des échantillons étudiés sont enregistrés dans une base de données qui nous permet de les traiter aisément. De plus, les premières informations qualitatives montrent que la technique du Résiscope permet de distinguer des différences entre les mésostructures de couples polymères/noir de carbone différents. On a ainsi mis en évidence les particularités de notre mésostructure. Les sections des chemins conducteurs sont moins étendues et plus résistantes que celles présentes dans la mésostructure du couple polymère/noir de carbone de l'étude précédente. Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus sur les différentes séries obtenues grâce à l'analyse numérique des images électriques.

Chapitre 4

Résultats

4.1 Introduction

Nous présentons dans ce chapitre, les résultats de l'analyse des images électriques des différentes séries d'échantillons étudiées (A, B et C). Tout au long de cette analyse, les résultats sont comparés à ceux obtenus lors de la thèse de Jérôme Ravier sur un autre couple noir de carbone/polymère et sur des simulations numériques basées sur un modèle simple de percolation [97].

Dans chaque série étudiée, l'influence de chacune des deux variables (fraction volumique et épaisseur) sera présentée. Nous débuterons avec la présentation des variations de la surface « connectée » qui est le rapport du nombre de pixels considérés comme « conducteurs » au nombre total de pixels de l'image. Ensuite, nous analyserons la distribution de ces pixels conducteurs suivant leur résistance.

Une seconde approche consiste à étudier cette surface connectée en considérant les pixels adjacents conducteurs comme des « objets ». Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous analyserons les caractéristiques de ces objets (nombre, taille, résistance) et leur variation en fonction des mêmes paramètres que précédemment.

Enfin, dans une dernière partie, nous discuterons des différentes informations que nous aura apportées cette analyse sur la compréhension de la mésostructure.

4.2 La surface connectée

L'analyse numérique des images électriques permet d'obtenir le nombre de pixels connectés, c'est-à-dire ayant une résistance inférieure à la valeur seuil choisie, équivalente à Log R =

10,3. Le programme d'analyse d'images effectue automatiquement le rapport de ce nombre de « pixel connectés » au nombre total de pixels composant l'image (512×512). On obtient, de cette façon, le pourcentage de la surface considérée comme « connectée ». Cette quantité nous renseigne directement sur la mésostructure de l'échantillon puisqu'elle correspond à la somme des sections du réseau tridimensionnel de noir de carbone connectées entre les deux faces des lamelles que l'on appellera par la suite « amas conducteurs ». On peut alors étudier la variation de cette quantité en fonction de l'épaisseur des lamelles pour un échantillon de concentration donnée.

Les figures 4.1, 4.2 et 4.3 illustrent cette variation pour les échantillons des différentes séries (A, B et C).

4.2.1 Description

Pour la série A (Fig.4.1) on note :

- à toute concentration, une diminution monotone du pourcentage de surface connectée lorsque l'épaisseur augmente ;
- l'existence d'une épaisseur caractéristique pour chaque échantillon au-delà de laquelle la fraction de surface connectée est soit nulle pour ϕ en dessous de ϕ^*, soit tend vers une valeur finie augmentant avec ϕ au dessus de ϕ^* ;
- à faible épaisseur, une augmentation monotone du pourcentage de surface connectée lorsque la concentration en noir de carbone augmente ;
- à grande épaisseur, une variation quand ϕ augmente plus complexe : ainsi, le nombre de pixels connectés pour l'échantillon chargé à 25.72% en noir est plus petit que pour l'échantillon chargé à 23.93%. Il en résulte un croisement entre les courbes de variation de la surface connectée en fonction de l'épaisseur pour les échantillons de fractions volumiques 23.93% et 25.72%.

Pour la série B (Fig.4.2) :

- on retrouve des variations de la surface connectée suivant l'épaisseur semblables à celles de la série A avec cependant des « croisements » entre courbes plus nombreux ;
- on note que pour toutes les concentrations de cette série, excepté l'échantillon chargé à 18.47%, la fraction de surface connectée tend vers une valeur nulle ou quasi nulle lorsque l'épaisseur augmente.

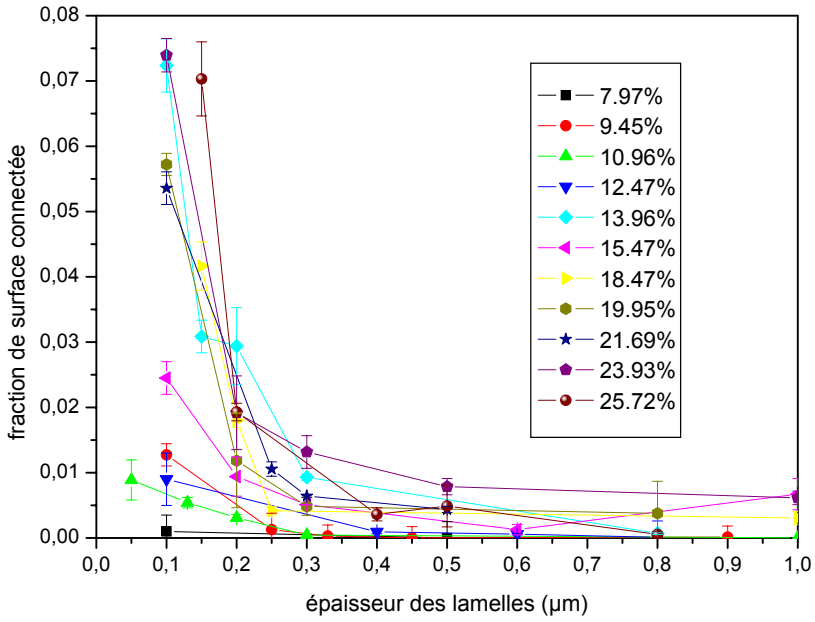


FIG. 4.1 – *Fraction de la surface connectée en fonction de l'épaisseur pour 11 concentrations de la série A.*

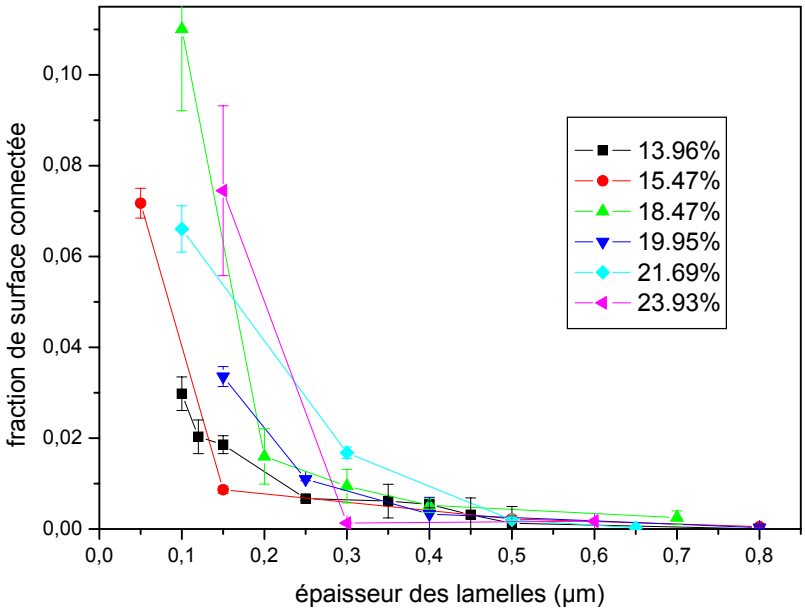


FIG. 4.2 – *Fraction de la surface connectée en fonction de l'épaisseur pour 6 concentrations de la série B.*

Pour la série C (Fig.4.3), dont les échantillons sont tous situés en dessous du seuil de conduction, on peut noter que :

- toutes les variations de surface connectée tendent vers une valeur nulle lorsque l'épaisseur augmente. L'épaisseur à laquelle cette valeur nulle est atteinte augmente avec ϕ.

4.2.2 Discussion

Pour la plupart, ces observations s'expliquent qualitativement dans le cadre d'un modèle de percolation pour ces matériaux.

La décroissance de la surface connectée avec l'épaisseur traduit la disparition des « chemins conducteurs » formés par les amas finis, dont l'extension verticale (entre les deux plans) est inférieure à l'épaisseur. L'épaisseur permet donc de sélectionner la taille des plus grands « amas finis » (longueur de corrélation ξ). Au delà de cette épaisseur caractéristique et en l'absence « d'amas finis » ($\phi < \phi^*$), il ne peut y avoir connection entre les deux faces de l'échantillon ; en revanche, lorsque coexistent des « amas finis » et un « amas infini » ($\phi > \phi^*$), c'est ce dernier qui assure la connection et la surface connectée devient indépendante de l'épaisseur. En effet, lorsque celle-ci devient supérieure à ξ, l'amas infini apparaît comme « homogène ».

Idéalement, à épaisseur nulle, la surface connectée doit être égale à la fraction volumique en noir. Deux échantillons de même concentration ayant subit des mélangeages différents doivent avoir des fractions de surface connectée identiques à épaisseur nulle. Lorsque l'épaisseur e des lamelles est différente de zéro, cette surface connectée dépend du mélangeage utilisé.

Le fait qu'aux grandes épaisseurs la fraction de surface connectée de l'échantillon A chargé à 23.93% en noir soit supérieure à celle de l'échantillon chargé à 25.72% signifie que l'amas infini est moins important dans l'échantillon le plus chargé. Cette observation locale est à relier à la légère différence constatée macroscopiquement entre ces deux échantillons. En effet, la résistivité de l'échantillon chargé à 25.72% est dix fois supérieure à celle de l'échantillon chargé à 23.93% (Fig.2.4).

Pour la série B, la quasi disparition de traces de section de l'amas infini (surface connectée nulle aux grandes épaisseurs) est à mettre en relation avec l'augmentation de la résistivité au delà du seuil (Fig.2.5) et se traduit sur la figure 4.2 par des croisements entre les courbes de variations de surface connectée.

Pour la série C, l'augmentation, avec la concentration, de la valeur limite de l'épaisseur à laquelle des pixels conducteurs sont encore observés est la manifestation de l'augmentation de

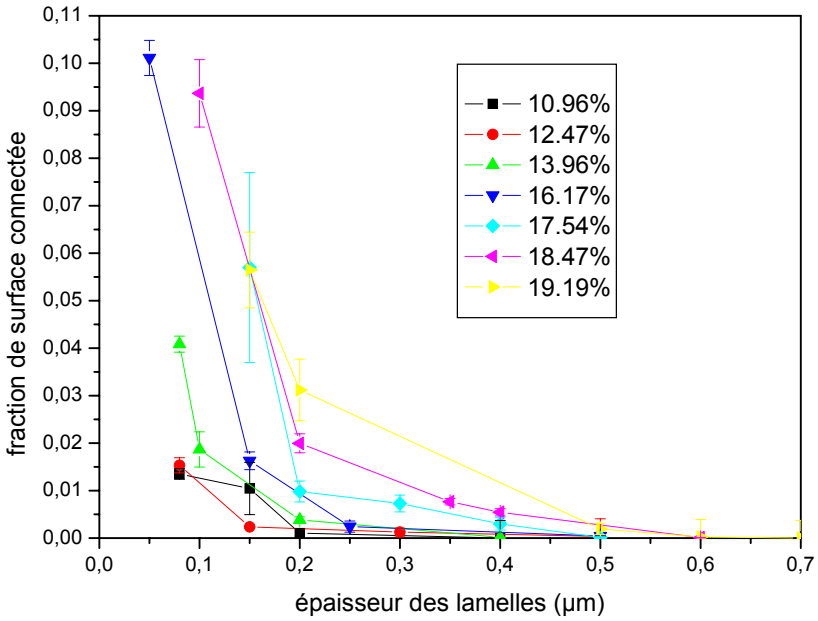


FIG. 4.3 – *Fraction de la surface connectée en fonction de l'épaisseur pour 7 concentrations de la série C.*

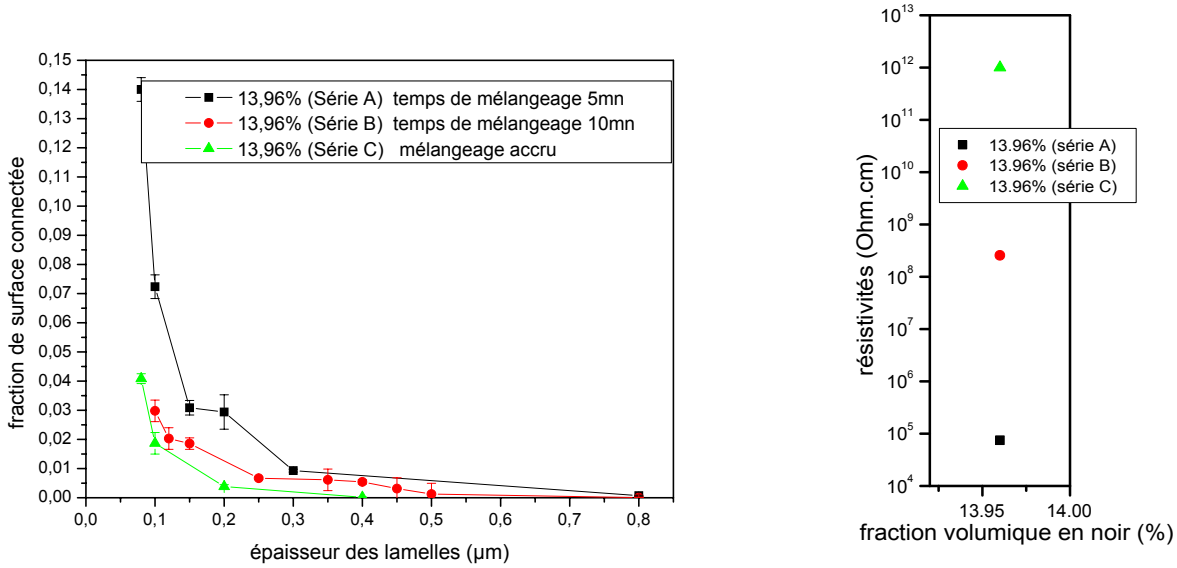


FIG. 4.4 – *à gauche : Fraction de la surface connectée en fonction de l'épaisseur à une concentration (13.96%) pour 3 mélangeages différents*
à droite : Résistivité pour 3 mélangeages différents à une fraction volumique donnée (13.96%).

la taille des plus grands amas finis (ξ) présents dans l'échantillon avec ϕ, sans qu'un amas infini apparaisse (du moins aux concentrations étudiées).

La figure 4.4 regroupe trois variations de la surface connectée suivant l'épaisseur, relatives à des échantillons de fraction volumique identique (13.96%) et ayant subit un mélangeage croissant (mélangeage série A < mélangeage série B < mélangeage série C). On peut constater qu'à toute épaisseur la surface connectée diminue lorsque le mélangeage devient plus énergique. On y associe naturellement une augmentation de la résistivité (Fig.4.4)

Il existe donc une forte corrélation entre ces observations « locales » et les propriétés électriques macroscopiques des matériaux : la surface connectée aux grandes épaisseurs est finie et varie comme la conductivité des matériaux au-dessus du seuil, elle reste nulle pour tous les matériaux au-dessous du seuil (macroscopiquement non conducteurs).

Mais, par ailleurs, l'épaisseur joue bien un rôle de « filtre », laissant « passer » les amas de plus en plus grands quand elle augmente pour, finalement, ne « retenir » que l'amas infini quand il existe. On doit donc bien considérer que les pixels dits « conducteurs » sont la trace, dans le plan d'observation, des amas finis et /ou de l'amas infini : la variation de surface connectée avec l'épaisseur (à concentration constante) doit être contrôlée par la longueur de corrélation selon l'expression :

$$S = S_0 \exp(\frac{-e}{\xi}) + S_\infty \tag{4.1}$$

avec S la fraction de la surface connectée,
S_∞ la surface connectée à épaisseur infinie,
S_0 la surface à épaisseur nulle,
e l'épaisseur,
ξ la longueur de corrélation.

Nous avons reporté sur la figure 4.5 les courbes obtenues pour les échantillons de la série A avec S_∞, S_0 et ξ, valeurs des paramètres d'ajustements du tableau 4.1. Les valeurs obtenues ne sont bien sûr que des estimations, étant donnée l'incertitude concernant notamment la valeur des épaisseurs des lamelles obtenues, le faible nombre d'épaisseurs étudiées pour chaque échantillon et le faible nombre d'images acquises pour chaque couple épaisseur/concentration. On a représenté, sur la figure 4.6, les variations de S_∞ et ξ en fonction de la fraction volumique en noir de carbone.

On constate que la courbe $\xi(\phi)$ présente un maximum au voisinage du seuil de conduc-

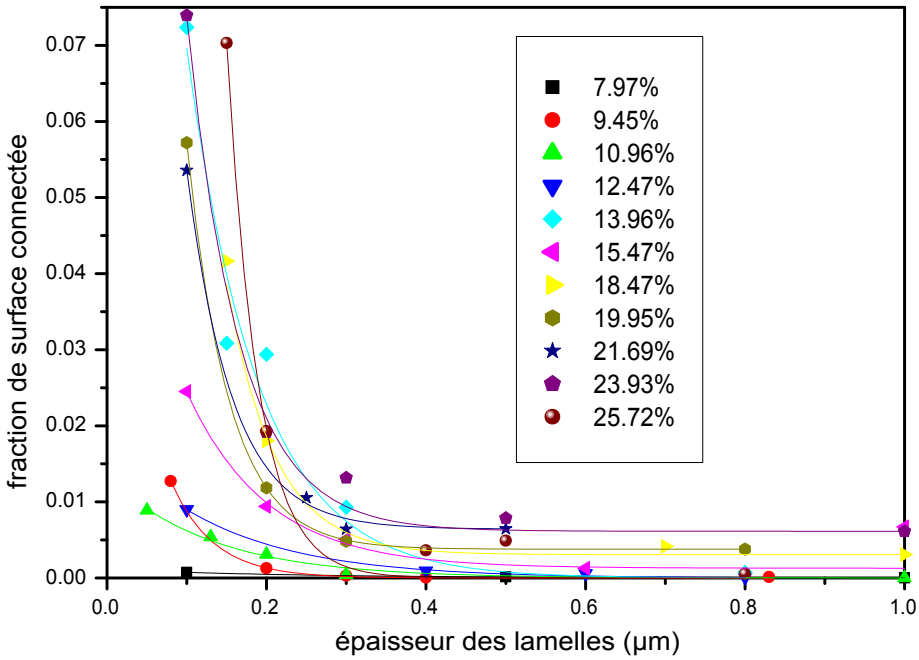


FIG. 4.5 – *Ajustement de la fraction de surface connectée permettant d'évaluer la longueur de corrélation et la valeur limite à grande épaisseur pour la série A.*

Fraction volumique en noir	ξ (nm)	S_∞	S_0
9.45%	53 nm ± 2 nm	0	5.7%
10.96%	123 nm ± 17 nm	0	1.3%
12.47%	141 nm ± 14 nm	0	1.8%
13.96%	90 nm ± 18 nm	0	21%
15.47%	101 nm ± 32 nm	0.1%	6%
18.47%	60 nm ± 12 nm	0.3%	43%
19.95%	53 nm ± 1 nm	0.4%	35%
21.69%	57 nm ± 6 nm	0.6%	27%
23.93%	66 nm ± 7 nm	0.6%	30%
25.72%	35 nm ± 4 nm	0.3%	>100%

TAB. 4.1 – *Valeurs de la longueur de corrélation, de la surface connectée à épaisseur infinie et à épaisseur nulle obtenues pour la série A par l'ajustement de la fraction de surface connectée représentée figure 4.5.*

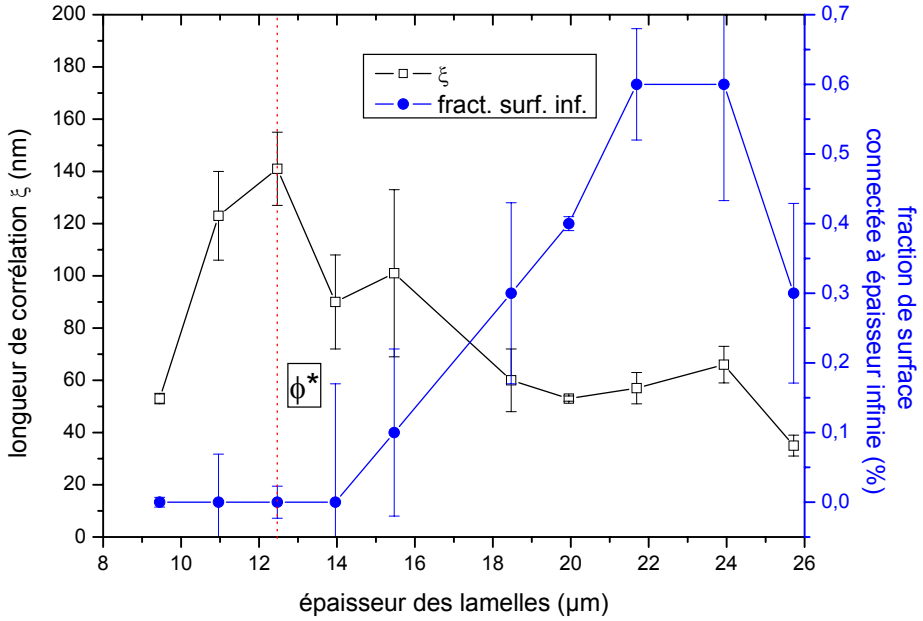


FIG. 4.6 – *Variations de la longueur de corrélation ξ et de la fraction de surface connectée à l'infini pour la série A (obtenues par l'ajustement des points expérimentaux représenté figure 4.5) en fonction de la fraction volumique en noir (%)*

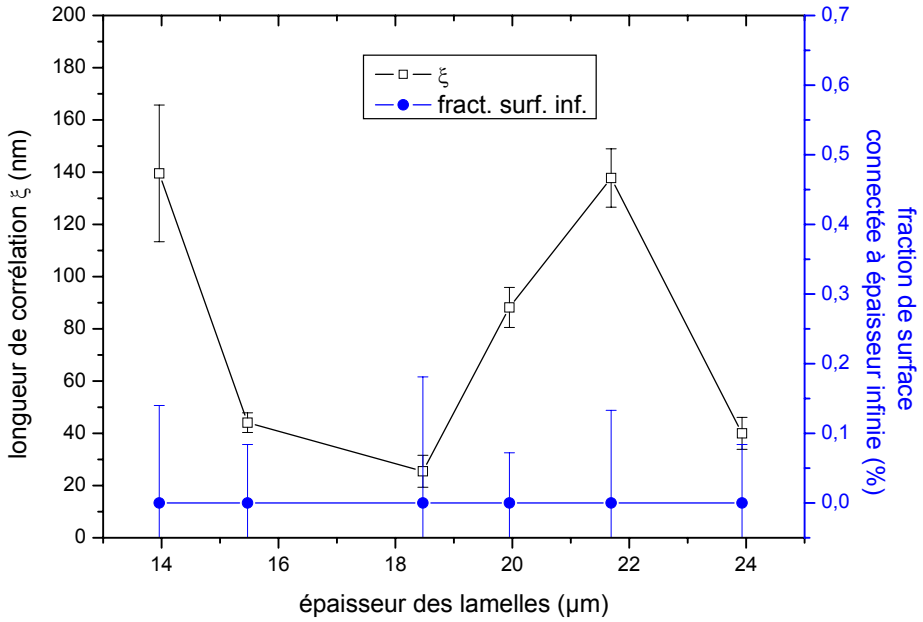


FIG. 4.7 – *Variations de la longueur de corrélation ξ et de la fraction de surface connectée à l'infinie pour la série B.*

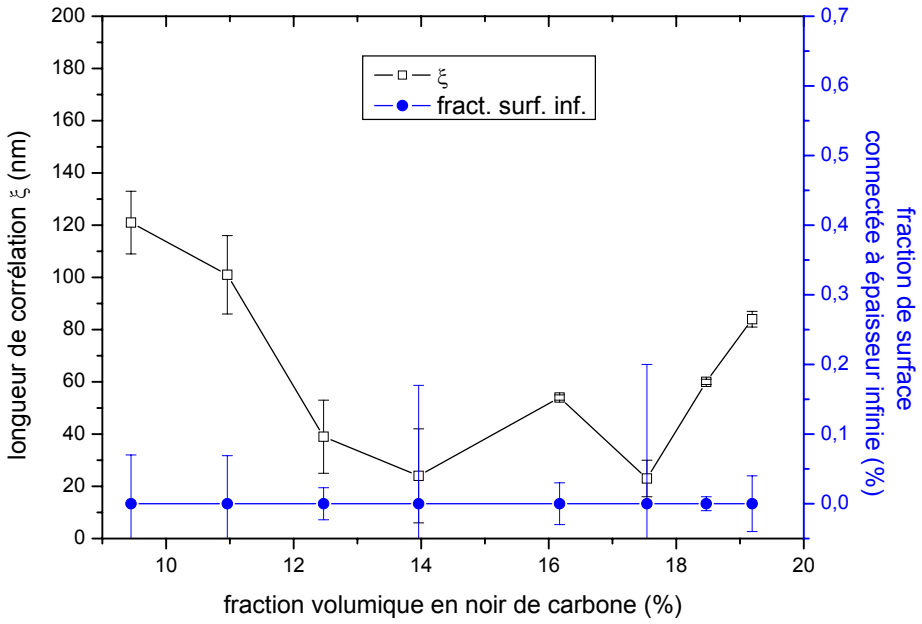


FIG. 4.8 – *Variations de la longueur de corrélation ξ et de la fraction de surface connectée à épaisseur infinie pour la série C.*

tion. Compte-tenu du nombre limité de concentrations étudiées et de l'incertitude sur les déterminations de ξ, on peut considérer que le résultat est compatible avec la prévision théorique d'une divergence de ξ à ϕ^*.

La fraction de surface connectée à épaisseur infinie S_∞ est nulle pour les échantillons de concentration inférieure à 13.96%, puis croît avec la concentration. On relève une décroissance de S_∞ pour la dernière concentration de la série (25.72%) qui doit être à rapprocher de l'augmentation d'un facteur dix de la résistivité de cet échantillon par rapport à l'échantillon moins concentré (23.93%).

On retrouve, ainsi, qualitativement, les variations de $\xi(p)$ et S_∞, de part et d'autre du seuil prévues par la théorie de percolation représentées dans la première partie de ce manuscrit (Fig.1.2).

Une étude similaire a été effectuée à partir des variations de surface connectée en fonction de l'épaisseur pour les autres séries (B et C) et les valeurs des paramètres obtenues sont représentées sur les figures 4.7 et 4.8. Les allures des variations de ξ et de S_∞ sont différentes de celles obtenues pour la série A. Ceci est en partie dû aux transitions isolant/conducteur faiblement marquées pour la série B ou inexistantes pour la série C (dans la gamme de concentrations étudiées). Pour

la série B, on remarque une décroissance de ξ au dessus du seuil de conduction (14%), puis une augmentation de ξ avec ϕ au-delà de 18.47% qui peut être à rapprocher de l'augmentation de la résistivité avec ϕ après cette concentration.

4.2.3 Conclusion

Dans cette section, nous avons présenté et analysé les premiers résultats obtenus grâce à un seuillage des images obtenues au résiscope. Ces premières informations ont permis de mettre en évidence une assez bonne conformité qualitative entre la mésostructure de la série A et la description fournie par le modèle de percolation.

Dans la partie qui suit, nous étudierons la distribution de ces pixels, constituant la surface connectée, suivant leur résistance.

4.2.4 Les distributions des résistances

Nous présentons, dans ce paragraphe, les résistances mesurées. Les pixels dont la résistance est inférieure à la valeur seuil (Log R = 10.3) sont considérés comme « conducteurs ». La distribution des résistances de l'image est donnée par la fraction du nombre total de pixels dans chaque intervalle de 0.1 sur l'échelle logarithmique. Il lui correspond une fraction (« connectée ») de la surface totale de l'image. Nous présentons les distributions moyennes en résistances des images pour les échantillons de la série A en fonction de l'épaisseur et de la concentration. Les figures 4.9 et 4.10 représentent les distributions obtenues pour chacun des échantillons de la série A avec différentes valeurs de l'épaisseur. La figure 4.11 représente les mêmes distributions, pour quatre valeurs de l'épaisseur, en fonction de la concentration en noir. Les distributions des pixels, suivant leur résistances, des séries B et C, reportées en annexe de ce chapitre (Annexe C : Fig.C1, C2, C3) font apparaître des comportements similaires à ceux de la série A.

4.2.4.1 Description

Diverses constatations peuvent être faites à partir de ces figures :

- Les distributions de résistances relatives aux faibles concentrations et/ou aux grandes épaisseurs présentent des fluctuations assez importantes. Ceci est directement relié au faible pourcentage de la surface connectée pour ces combinaisons concentrations/épaisseurs, rendant la statistique faible sur ces pixels. Cet effet statistique disparaît lorsque la fraction de surface connectée augmente ;
- tous les histogrammes présentés dans ces figures ont une allure similaire, avec une augmentation monotone du pourcentage de surface avec la résistance ;
- selon le mode de représentation, on observe à toute valeur de résistance, soit une diminution monotone de la surface quand l'épaisseur augmente à concentration constante (Fig.4.9 et 4.10), soit une augmentation monotone de la surface avec la concentration à épaisseur constante (Fig.4.11) ;
- la distribution des résistances mesurées varie de façon non uniforme lorsque l'épaisseur des lamelles augmente à une concentration donnée (Fig.4.9 et 4.10). Il y a une « disparition » préférentielle des résistances les plus faibles lorsque l'épaisseur augmente ;
- de ce fait, on observe que la résistance minimale augmente avec l'épaisseur pour une concentration donnée (Fig.4.9 et 4.10). A épaisseur constante, en fonction de la concentration (Fig.4.11), ces phénomènes ne sont pas observés ;

- sur les graphiques correspondants au mode de représentation à épaisseur constante (Fig.4.11), les distributions relatives aux grandes concentrations semblent peu dépendre de la concentration et diffèrent de celles relatives à des concentrations voisines ou inférieures au seuil de conduction ;
- nous avons représenté sur la figure 4.12 les distributions de résistances retenues pour chacun des échantillons de concentration 13.96% des séries A, B et C lorsque l'épaisseur vaut 0.1 μm. On observe, à toute valeur de résistance, une diminution de la surface dans l'ordre A vers B, vers C : on retrouve la diminution du nombre de pixels conducteurs déjà relevée plus haut (Fig.4.4) lorsque le mélangeage devient plus énergique.

4.2.4.2 Discussion

A ce stade, à partir de cette seule information concernant la résistance de la surface connectée, il est difficile d'expliquer le fait qu'à épaisseur constante, quelle que soit la concentration, les distributions se différencient seulement par le poids de chacune d'entre elles alors qu'à concentration constante, leur allure paraît dépendre de l'épaisseur. Ce comportement souligne l'importance de l'échelle d'observation (épaisseur) dans cette étude, qui permet de rendre compte de l'aspect multi-échelle de la structure présente dans le matériau. On remarque, ainsi, d'ores et déjà, que l'on peut corréler la « disparition » des résistances de pixel les plus faibles avec celle des plus petits amas, lorsque l'épaisseur augmente, à concentration constante. Nous reviendrons sur ce point lors de l'analyse des groupements de pixels adjacents conducteurs et cette corrélation sera longuement développée à la fin de ce chapitre.

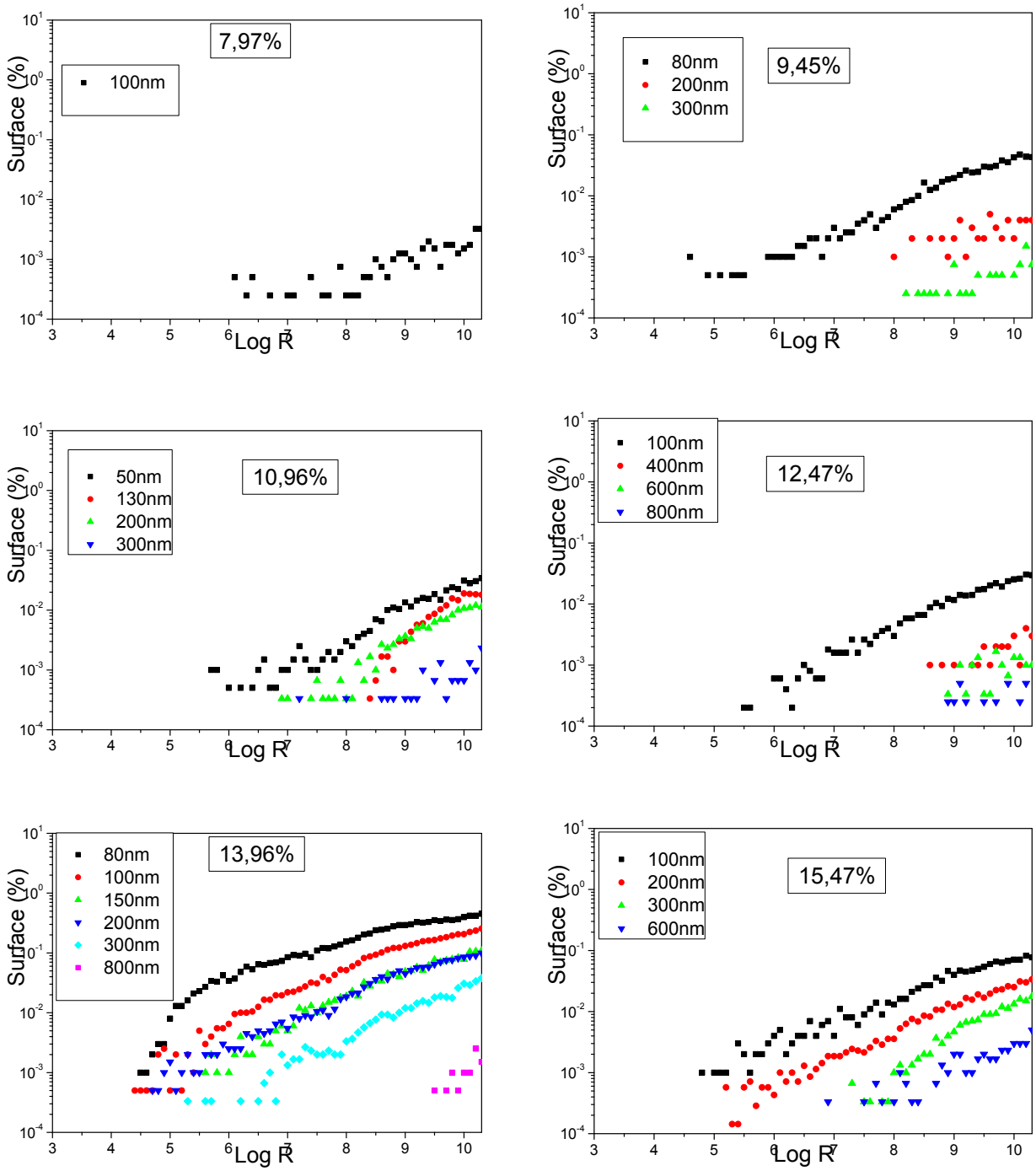


FIG. 4.9 – *Distributions moyennes des résistances, classées dans l'ordre croissant de concentration, en fonction de l'épaisseur, pour 6 échantillons de la série A. On notera que $\phi < \phi^*$ pour les trois premiers, $\phi \approx \phi^*$ pour le quatrième et $\phi > \phi^*$ pour les deux derniers.*

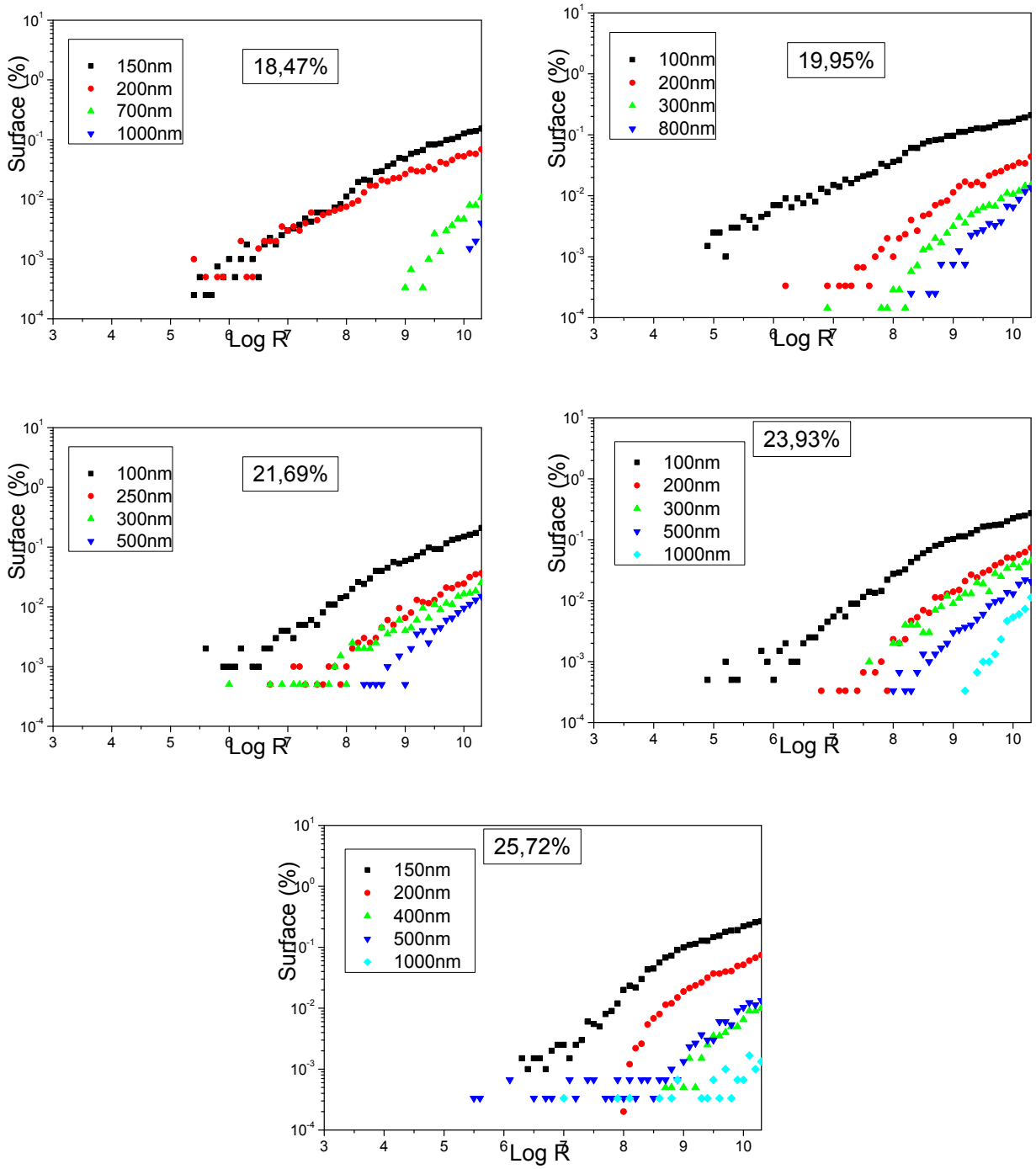


FIG. 4.10 – *Distributions moyennes des résistances, en fonction de l'épaisseur, pour 5 échantillons de la série A dans l'ordre croissant des valeurs de* $\phi > \phi^*$.

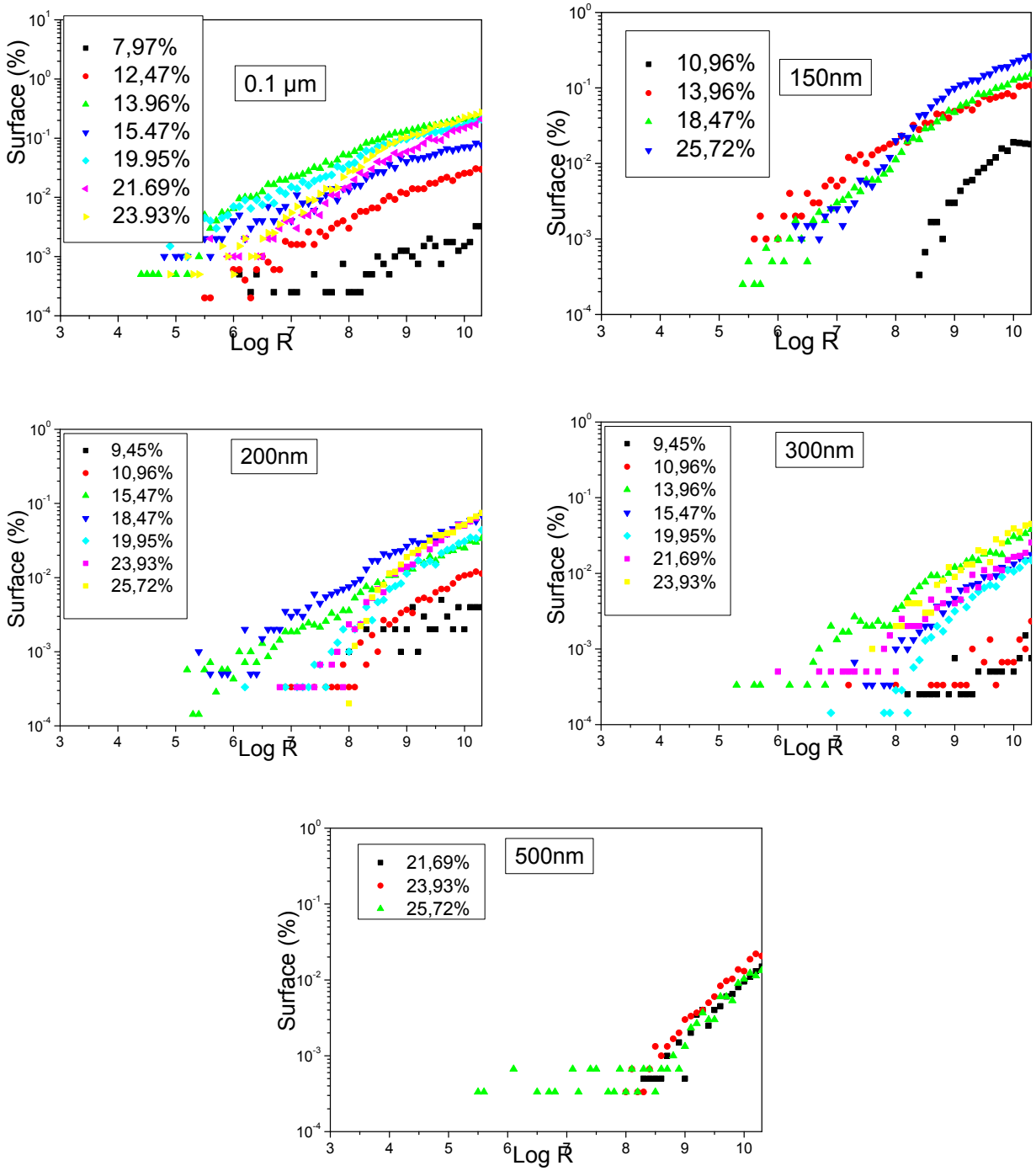


FIG. 4.11 – *Distributions moyennes des résistances, en fonction de la concentration, pour 5 épaisseurs (0.1, 0.15, 0.2, 0.3 et 0.5µm) pour la série A.*

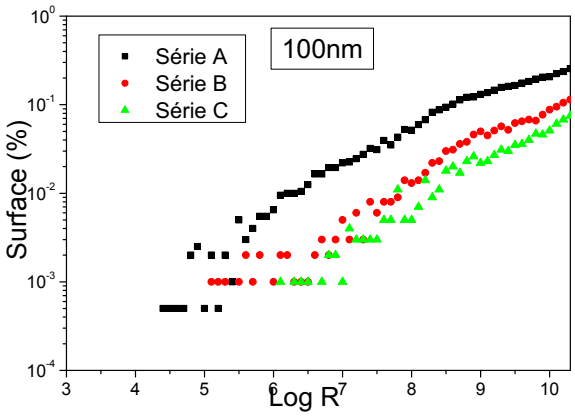


FIG. 4.12 – *Distributions moyennes des résistances, avec une épaisseur de 0.1 µm, pour 3 échantillons de concentration 13.96% appartenant respectivement aux séries A, B et C.*

4.3 Les objets

Dans la première partie de ce chapitre, l'analyse des images a pris en compte les pixels dits « conducteurs », ce qui nous a permis, tout d'abord, de déterminer la proportion de surface connectée en fonction de ϕ et de e. Puis, nous avons affiné cette analyse en déterminant les histogrammes de résistances « de pixel » en fonction de ϕ et de e.

L'approche que nous allons détailler à présent consiste à réunir les pixels adjacents en « objets conducteurs » . L'intérêt est que ces objets représentent les traces dans le plan supérieur des lamelles des amas tridimensionnels connectés ; finis et/ou infini. Nous présenterons, tout d'abord, les variations du nombre de ces objets par unité de surface (densité) en fonction de ϕ et de e ; puis nous ferons une analyse plus fine successivement des histogrammes de taille puis de résistance des objets. La fin de ce chapitre sera consacrée à une comparaison de ces histogrammes qui nous permettra de dégager une corrélation entre taille et résistance.

4.3.1 La densité d'objets

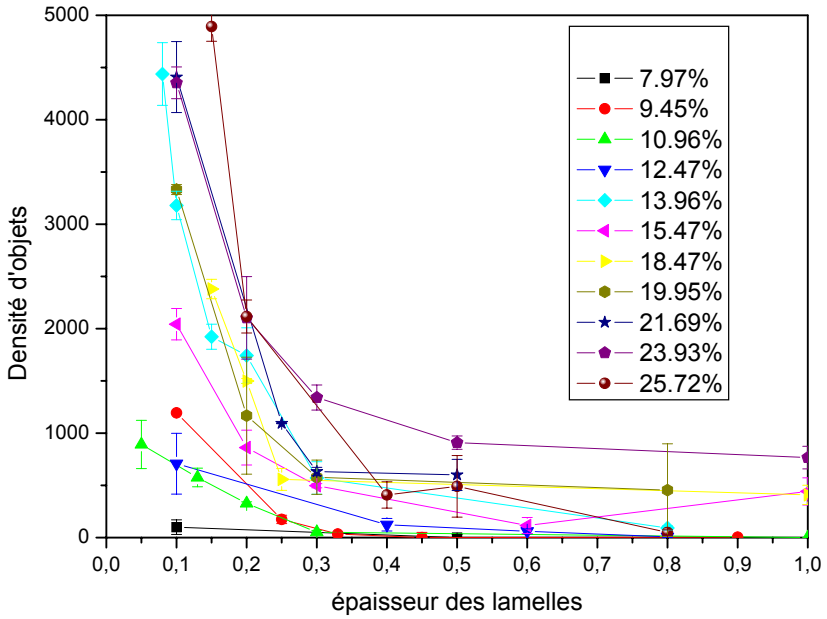


FIG. 4.13 – *Densité d'objets moyenne par image en fonction de l'épaisseur pour 11 concentrations de la série A.*

On a représenté, sur la figure 4.13, les variations de la densité d'objets en fonction de

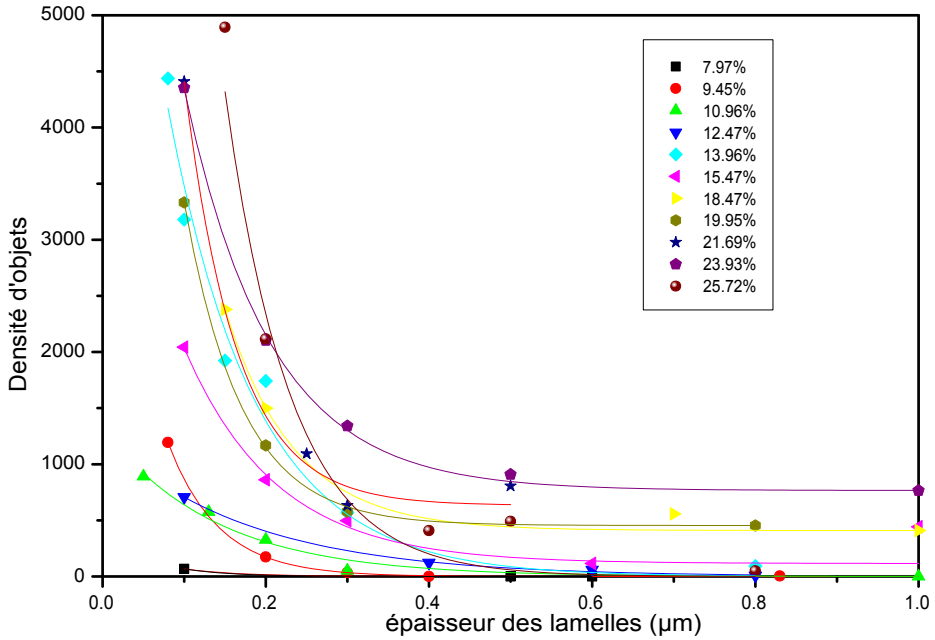


FIG. 4.14 – *Courbes calculées de la densité d'objets moyen par image permettant d'évaluer la longueur de corrélation et la valeur limite à grande épaisseur pour la série A.*

l'épaisseur pour les différentes concentrations en noir des échantillons de la série A. On note que l'allure de ces variations est semblable à celle de la surface connectée présentée dans la partie précédente. Les différents comportements relatifs à la variation de surface connectée avec l'épaisseur des lamelles sont aussi valables ici pour la densité d'objets. Nous avons effectué le même type d'ajustement des points expérimentaux (Fig.4.14) que celui présenté dans la partie relative à la fraction de surface connectée (partie 4.2).

Cette similitude suggère un comportement de la densité D semblable à celui de la relation 4.1 pour la surface connectée dans laquelle S_0 et S_∞ sont respectivement remplacés par D_0, densité à épaisseur nulle, et D_∞, densité à épaisseur « infinie ».

$$D = D_0 \exp(\frac{-e}{\xi}) + D_\infty \tag{4.2}$$

Nous avons reporté, sur la figure 4.14, les courbes calculées en ajustant les valeurs de D_0, D_∞ et ξ pour chaque concentration, elles mêmes reportées sur la figure 4.15. On constate que les nouvelles valeurs retenues pour ξ sont légèrement supérieures à celles déduites de S(e) dans le tableau 4.1 et sur la figure 4.6. Cependant, la variation de ξ avec ϕ est tout à fait semblable. Il en est de même quand on compare D_∞ et S_∞.

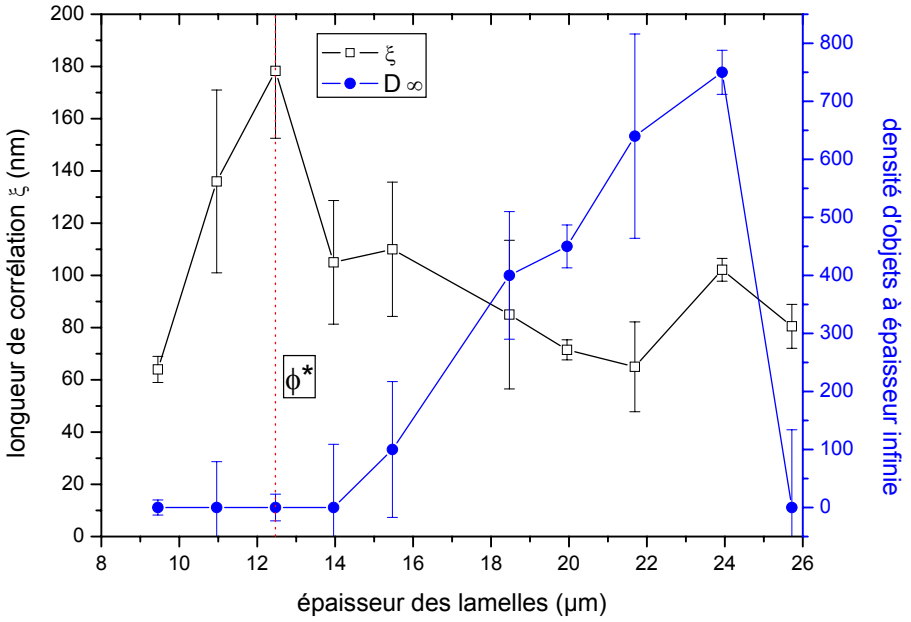


FIG. 4.15 – *Variations de la longueur de corrélation ξ et de la densité d'objets à épaisseur infinie, pour la série A (obtenue par l'ajustement des points expérimentaux représenté figure 4.13, en fonction de la fraction volumique en noir (%)*

Nous avons reporté, sur les figures 4.16 et 4.17, les résultats concernant respectivement les séries B et C. On constate les mêmes similitudes de comportements de la densité d'objets et de la surface connectée. Comme on s'y attendait, la densité d'objets est nulle à grande épaisseur pour tout échantillon non conducteur et finie pour les échantillons conducteurs. De même, pour les échantillons non conducteurs, l'épaisseur à laquelle plus aucun objet n'est observable augmente avec la concentration. Mais, diverses constatations sur lesquelles nous reviendrons ultérieurement peuvent être faites :

- la densité d'objets (échantillons conducteurs), aussi bien à faible épaisseur qu'à grande épaisseur, augmente avec la concentration ;
- les courbes de densités d'objets des échantillons de concentration 13.96% des trois séries que nous avons reportées sur la figure 4.18 sont très semblables aux courbes de surface connectée de la figure 4.4.

Ces comportements sont, de toute évidence liés, aux tailles d'objets, à leur évolution avec l'épaisseur et la concentration, enfin, à leur relation avec les « amas conducteurs » tridimensionnels. C'est ce que nous étudions dans les paragraphes suivants.

Au préalable, il parait intéressant de comparer ces premiers résultats à ceux obtenus par Jérôme Ravier sur un autre couple noir de carbone/polymère. La première différence notable avec les résultats antérieurs est la taille des plus grands amas finis (ξ). Dans notre cas, elle ne dépasse pas 200 nanomètres alors que pour l'autre couple noir de carbone/polymère, elle variait entre 1 et 2 microns.

De plus, pour une gamme de concentrations allant de 4% à 12% avec un seuil de conduction voisin de 8% et une gamme d'épaisseurs allant de 0.2 à 15 microns, la fraction de surface connectée était nettement supérieure à celle observée dans notre cas. La densité d'objets étant du même ordre de grandeur pour les deux séries, on en conclut que les sections des « chemins conducteurs » sont moins étendues dans notre cas. Cette remarque avait déjà été faite à partir des premières observations des images de résistances dans le chapitre précédent.

Dans le paragraphe suivant nous nous intéresserons à la taille des objets en commençant par leur surface moyenne, puis en analysant leur distribution en taille.

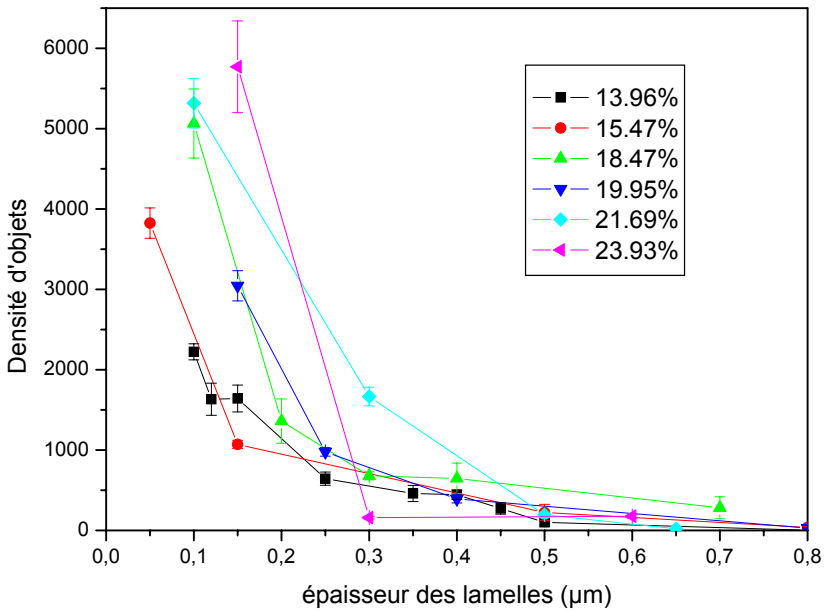


FIG. 4.16 – *Densité d'objets par image en fonction de l'épaisseur pour 6 concentrations de la série B*

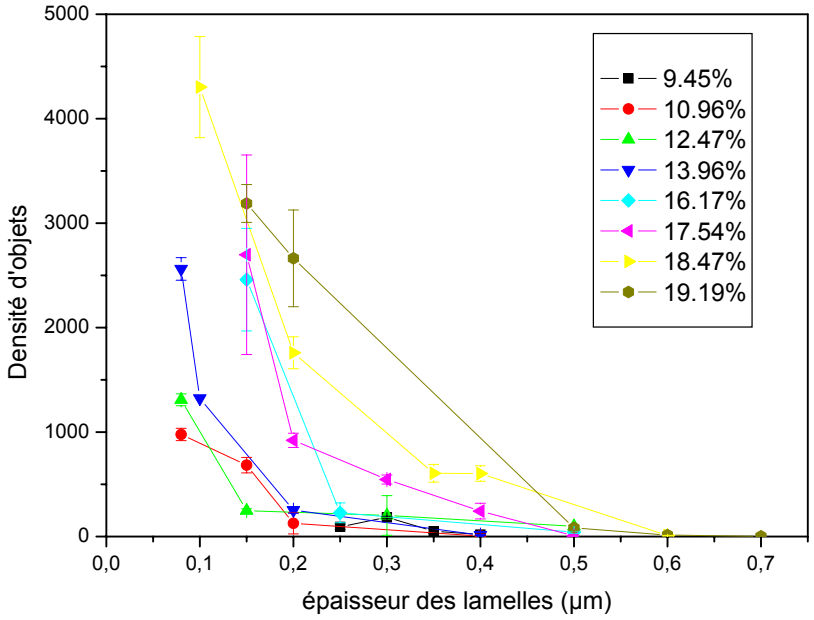


FIG. 4.17 – *Densité d'objets par image, en fonction de l'épaisseur, pour 8 concentrations de la série C*

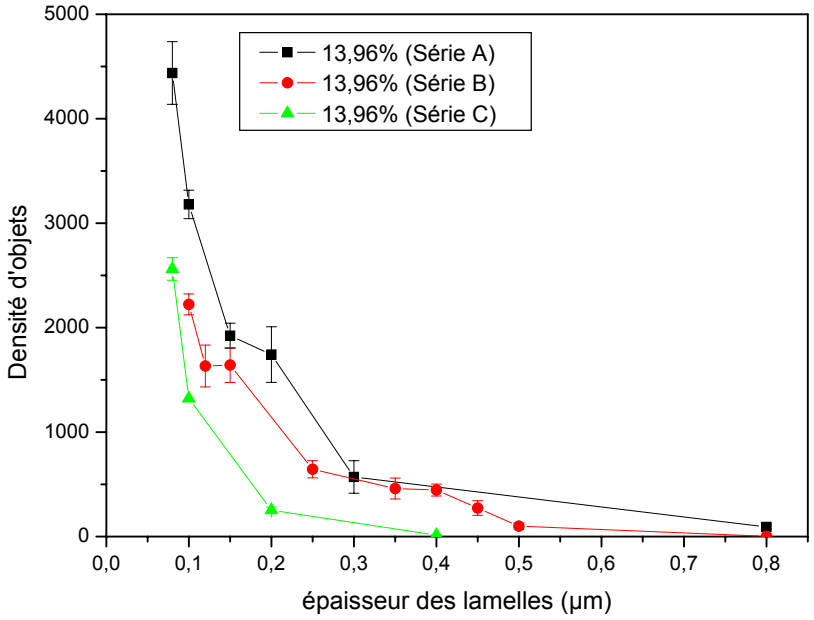


FIG. 4.18 – *Densité d'objets par image, en fonction de l'épaisseur, pour des échantillons de concentration en noir identique (13.96%) ayant subi des mélangeages différents*

4.3.2 La surface moyenne des objets

La première donnée intéressante à calculer est la surface moyenne des objets et ses variations avec e et ϕ. La surface d'un objet est définie comme le produit du nombre de pixels constituant l'objet par la taille du pixel en nm^2 constituant l'image. Seuls les objets ne « touchant » pas le bord de l'image sont pris en compte.

La figure 4.19 illustre ces variations pour les échantillons de la série A. On remarque que la taille moyenne des objets varie peu avec l'épaisseur et la concentration, en dépit des fluctuations que nous attribuons à l'état de la pointe[1].

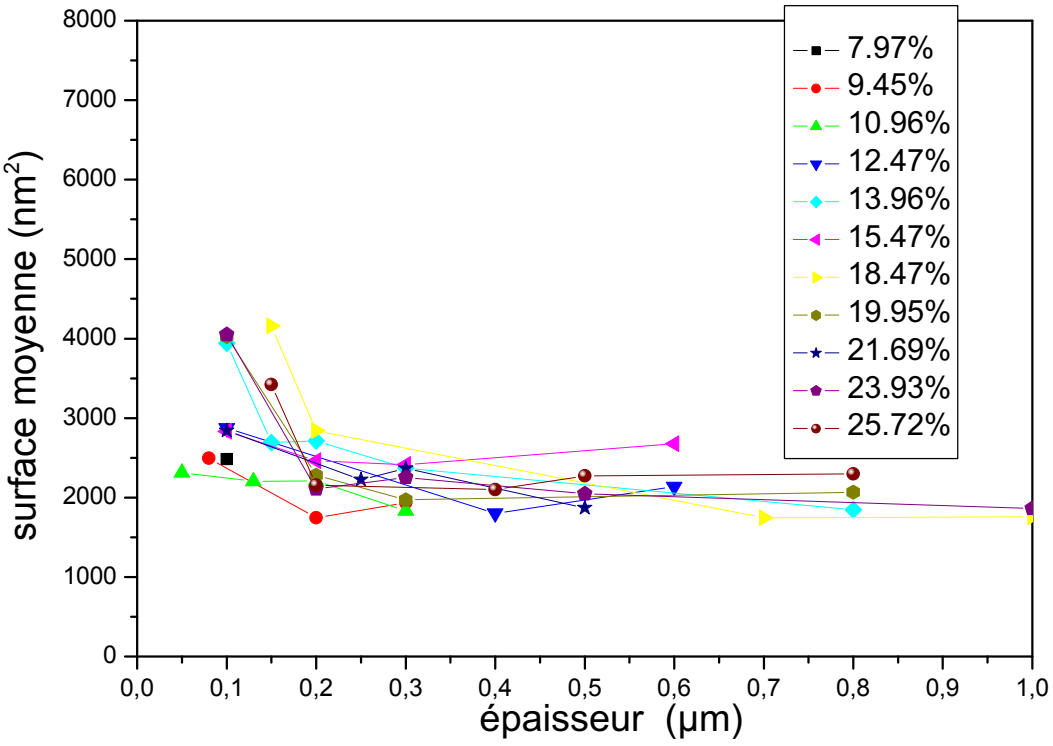


FIG. 4.19 – *Surface moyenne des objets, suivant l'épaisseur, pour 11 concentrations de la série A.*

Ce résultat est en excellent accord avec celui de J. Ravier, il est en revanche en totale

[1]En d'autres termes cela signifie qu'une détérioration de la pointe (augmentation du rayon de courbure) engendre automatiquement un effet de convolution entre la pointe et les objets observés plus important et donc une taille apparente de ces objets surestimée. Il est à noter que la taille d'un objet obtenue ici est obligatoirement supérieure à sa taille réelle compte tenu, d'une part, de l'effet de convolution et d'autre part, de l'échantillonnage (discrétisation) de l'image en pixel.

contradiction avec un modèle de percolation qui prévoit une forte augmentation de la surface moyenne avec la concentration. Remarquons enfin que la valeur trouvée ici de la surface moyenne est 10 fois plus faible que celle trouvée par J. Ravier : ceci est en accord avec la remarque faite au paragraphe précédent. Un autre type d'analyse consiste à trier les objets selon leur taille et à étudier les variations de leurs distributions suivant les caractéristiques des échantillons. Cette étude est présentée dans la partie suivante concernant les histogrammes d'objets.

4.3.3 Histogrammes des objets

On se propose d'effectuer, dans cette partie, une analyse plus approfondie des objets. Nous analyserons tout d'abord leurs distributions suivant leurs tailles puis selon leurs résistances. Le but est de faire ressortir la présence possible de populations d'objets de tailles et de résistances caractéristiques de ces matériaux.

4.3.3.1 Histogrammes de tailles des objets

Les figures 4.20 et 4.21 représentent les histogrammes de taille d'objets dans chacun des échantillons de la série A en fonction de l'épaisseur. Les mêmes données sont représentées sur la figure 4.22 pour plusieurs épaisseurs en fonction de la concentration. On notera les échelles logarithmique utilisées. Les distributions des objets, suivant leur taille, des séries B et C, reportées en annexe de ce chapitre (Annexe C : Fig.C7, C8, C9) font apparaître des comportements similaires à ceux de la série A.

Dans tous les cas, le nombre d'objets diminue lorsque la taille augmente : les petites tailles sont donc majoritairement représentées à toute épaisseur et toute concentration. Par ailleurs, quelle que soit la taille considérée, le nombre d'objets varie de manière monotone en fonction de l'épaisseur et de la concentration ; il diminue quand l'épaisseur augmente, il augmente avec la concentration.

On en conclut donc que la densité d'une taille donnée varie suivant ϕ à toute épaisseur comme la densité d'objets analysée précédemment ; elle augmente de façon monotone avec ϕ quelle que soit l'épaisseur.

Excepté pour le nombre d'objets de taille 1 pixel, la représentation sur des axes logarithmiques fait ressortir des allures de distribution qui semblent suivre des lois de puissance de la forme :

$$Nobj(S) = a.S^T$$

où Nobj est le nombre d'objets de taille S
S est la taille en pixels,
a est une constante, dépendant de e et de ϕ
et T est l'exposant de la loi de puissance.

On remarque, sur la figure 4.23, que T reste constant au voisinage de la valeur $T = -2$,

quelles que soient la concentration de l'échantillon et l'épaisseur de la lamelle pour la série A. Ceci semble indiquer que les distributions de taille des sections sont indépendantes de la concentration et de l'épaisseur, donc de l'extension des amas. On peut en déduire que les sections des amas finis et de l'amas infini ont une structure similaire, indépendantes notamment de la concentration. Cette forme de distribution des tailles permet de comprendre le précédent résultat sur leur valeur moyenne ; tous les nombres d'objets de taille donnée varient exactement dans les mêmes proportions lorsque l'épaisseur et/ou la concentration varient. La taille moyenne est donc indépendante de e et de ϕ. Un résultat tout à fait analogue avait été trouvé par J. Ravier. La valeur de l'exposant T était proche de -1.5, donc plus faible, en valeur absolue, que celle de cette étude. Compte tenu des incertitudes avec lesquelles la valeur de T est obtenue, il est difficile de savoir si cette différence est significative. En revanche, ce type de distribution de tailles est en contradiction avec le résultat d'une simulation numérique fondée sur un modèle de percolation [97] de la forme :

$$N \sim \exp(-\frac{S}{S_\xi})$$

où S_ξ est une taille caractéristique qui diverge au seuil de percolation

Il semble donc que, dans les matériaux réels, il n'existe pas une telle taille caractéristique. En rappelant à nouveau que les « objets » que nous avons analysés représentent les traces sur le plan supérieur des amas finis et infini lorsqu'il existe, on en conclut que la structure de ces traces est indépendante de la concentration de noir et qu'elle est identique pour les amas finis et pour l'amas infini quand il existe.

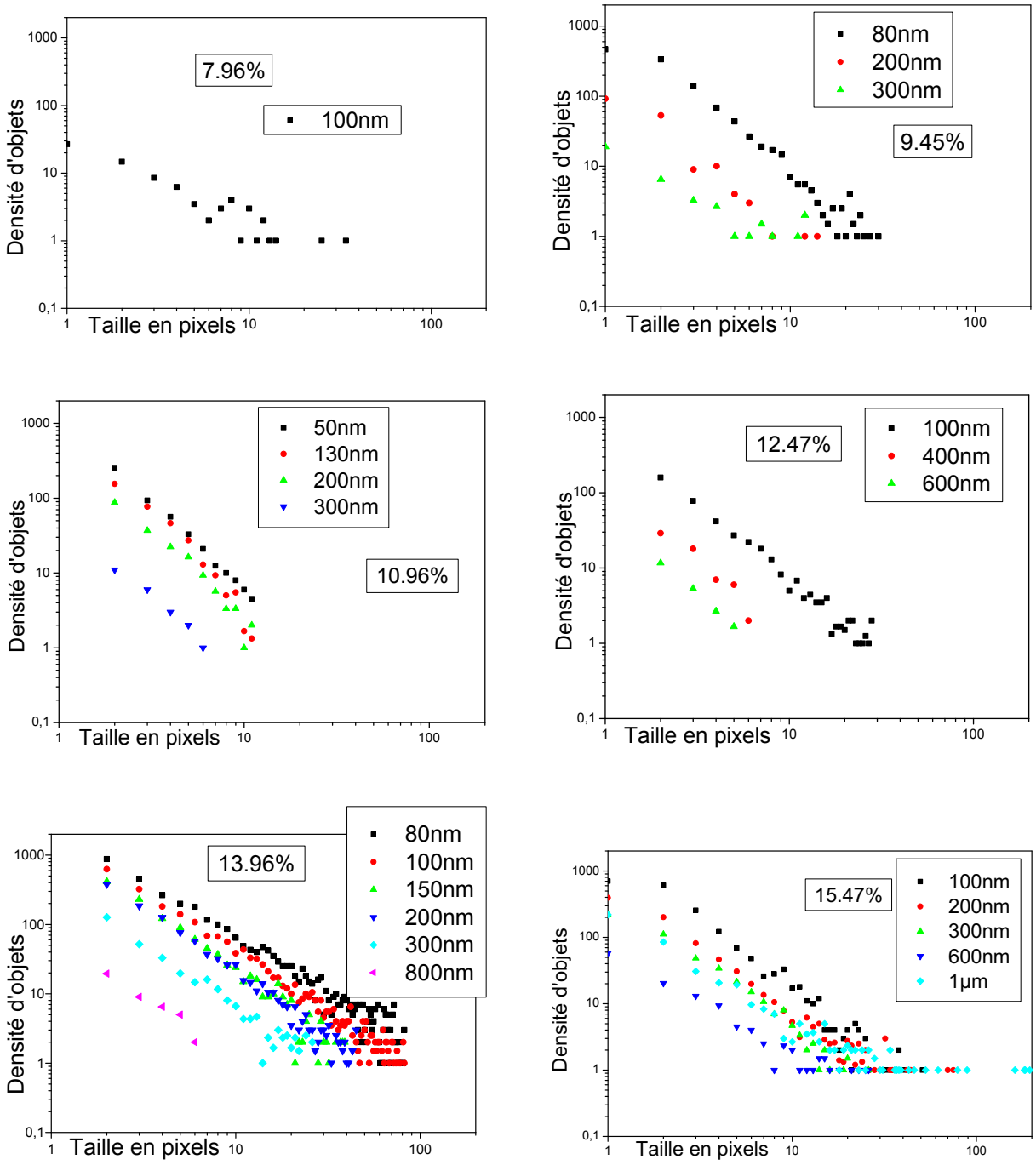


FIG. 4.20 – *Distributions des objets, suivant leur taille, de six concentrations de la série A. Un graphique par concentration, une série par épaisseur.*

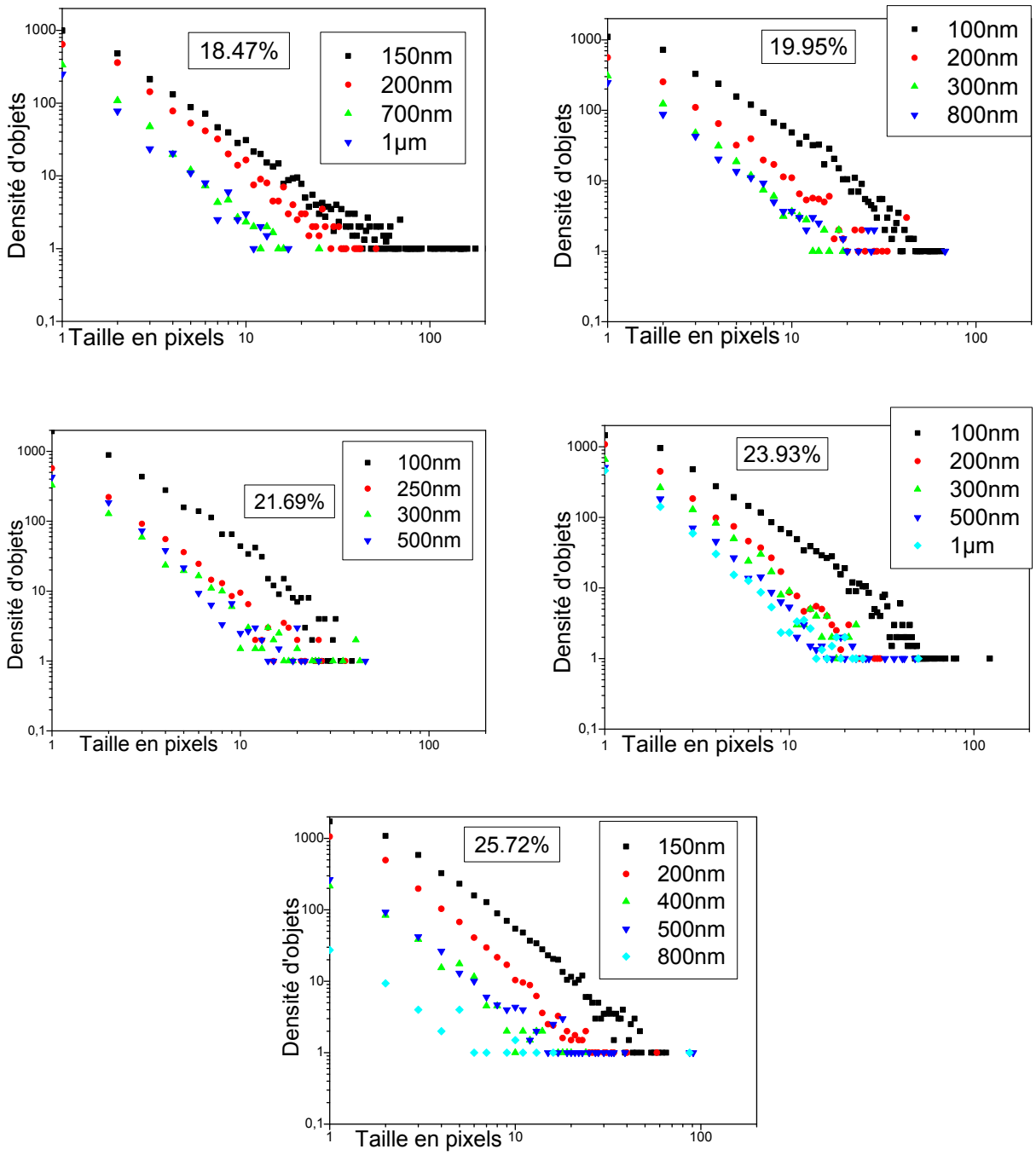


FIG. 4.21 – *Distributions, des objets suivant leur taille, de cinq concentrations de la série A. Un graphique par concentration, une série par épaisseur.*

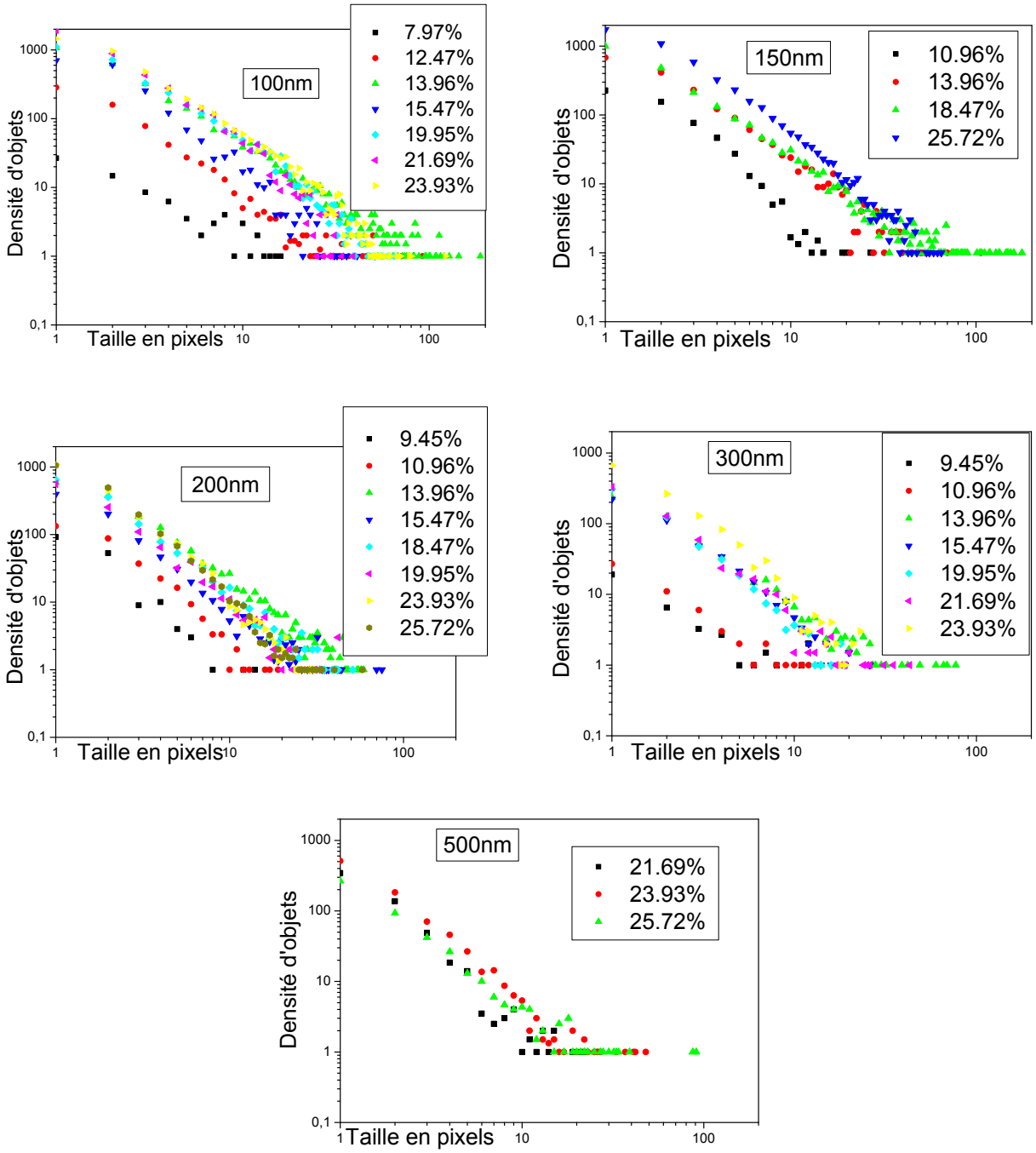


FIG. 4.22 – *Distributions des objets, suivant leur taille, pour cinq épaisseurs de la série A. Un graphique par épaisseur, une série par concentration.*

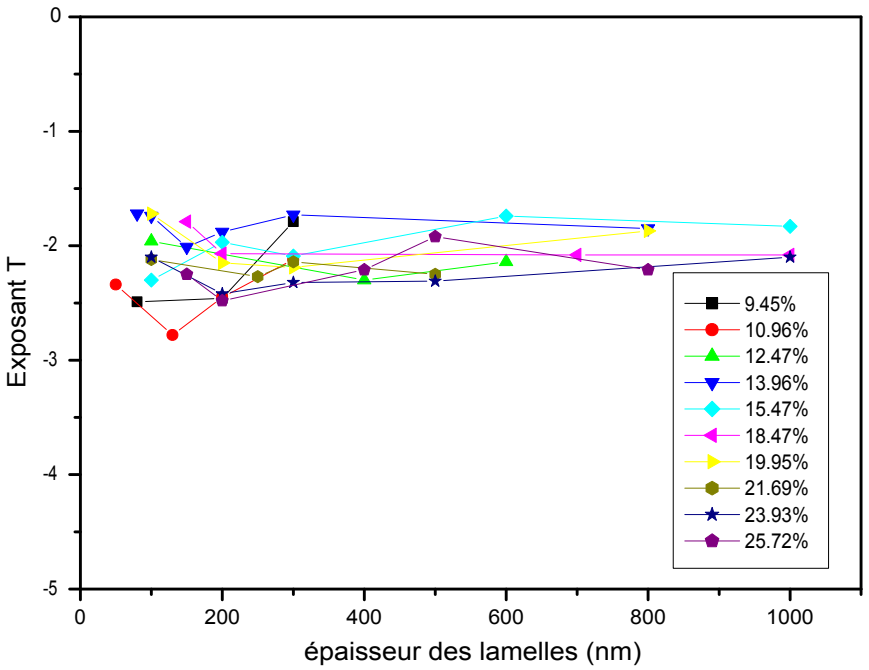


FIG. 4.23 – *Variation de l'exposant T de la loi d'échelle en fonction de e et ϕ des distributions des objets en taille suivant l'épaisseur pour la série A.*

4.3.3.2 Histogrammes de résistances des objets

Les résistances mesurées sur chaque pixel conducteur d'un même objet conducteur étant *a priori* différentes, il n'existe pas, à proprement parlé, de « resistances d'objets ». En fait, comme l'avait déjà proposé précédemment J. Ravier, nous attribuons à chaque objet la résistance du pixel le plus conducteur. Ce sont les distributions de ces résistances que nous présentons dans ce paragraphe en prenant comme intervalle une variation de 0.1 du logarithme de la résistance. Les figures 4.24 et 4.25 représentent les distributions des objets des différentes concentrations de la série A pour les différentes épaisseurs. Les graphiques de la figure 4.26 représentent les distributions de différentes concentrations de la série A pour cinq épaisseurs : 100nm, 150nm, 200nm, 300nm et 500nm. Pour les série B et C, les distributions d'objets, suivant la résistance, ont des comportements analogues à celles de la série A (Annexe C : Fig.C4, C5, C6).

On retrouve ici des distributions de resistances des objets dont les allures générales rappellent celles des distributions des résistances de pixel c'est-à-dire que le nombre d'objets croît avec la résistance, ou, ce qui revient au même, que plus les objets sont conducteurs moins ils sont nombreux. Par ailleurs, quelle que soit la valeur de résistance considérée, le nombre d'objets

varie de façon monotone : il augmente avec ϕ et diminue quand e augmente.

Contrairement à ce qu'avait montré J. Ravier, il semble qu'il n'y ait ici qu'une seule famille d'objets. La forme des distributions pourrait donc dépendre du couple matrice/charge étudié. En tout état de cause, ces formes de distributions, qui ne révèlent aucune résistance caractéristique, sont en totale contradiction avec une simulation fondée sur la percolation [97]. Dans ce cas, en effet, les distributions sont « en cloche », avec des résistances caractéristiques évidentes dépendant de la concentration et de l'épaisseur.

On observe, dans chaque intervalle de résistance, une diminution monotone de la densité d'objets lorsque l'épaisseur augmente à une concentration donnée et une augmentation monotone avec la concentration à une épaisseur donnée.

De plus, les effets de e et ϕ sur les distributions paraissent différents (Fig.4.24 à 4.26). On note, à concentration donnée (Fig.4.24 et 4.25), une diminution importante des objets les plus conducteurs lorsque l'épaisseur augmente alors que toutes les populations semblent diminuer de façon uniforme lorsque la concentration augmente, à épaisseur donnée (Fig.4.26).

La figure 4.27 illustre la variation des distributions d'objets à une épaisseur et une concentration données, suivant le type de mélangeage. On remarque, que pour ce couple concentration/épaisseur (13.96%,100nm), le nombre d'objets dans chaque intervalle de résistance diminue uniformément lorsque le mélangeage augmente.

Si l'on revient sur l'évolution des distributions à épaisseur croissante, on a noté la décroissance (pour ne pas parler de disparition) des objets les plus conducteurs plus rapide que pour les objets les moins conducteurs. Or, dans le même temps, ce sont les plus petits amas qui disparaissent progressivement. On voit là, à nouveau, une corrélation entre taille et résistance qui est approfondie dans le paragraphe suivant.

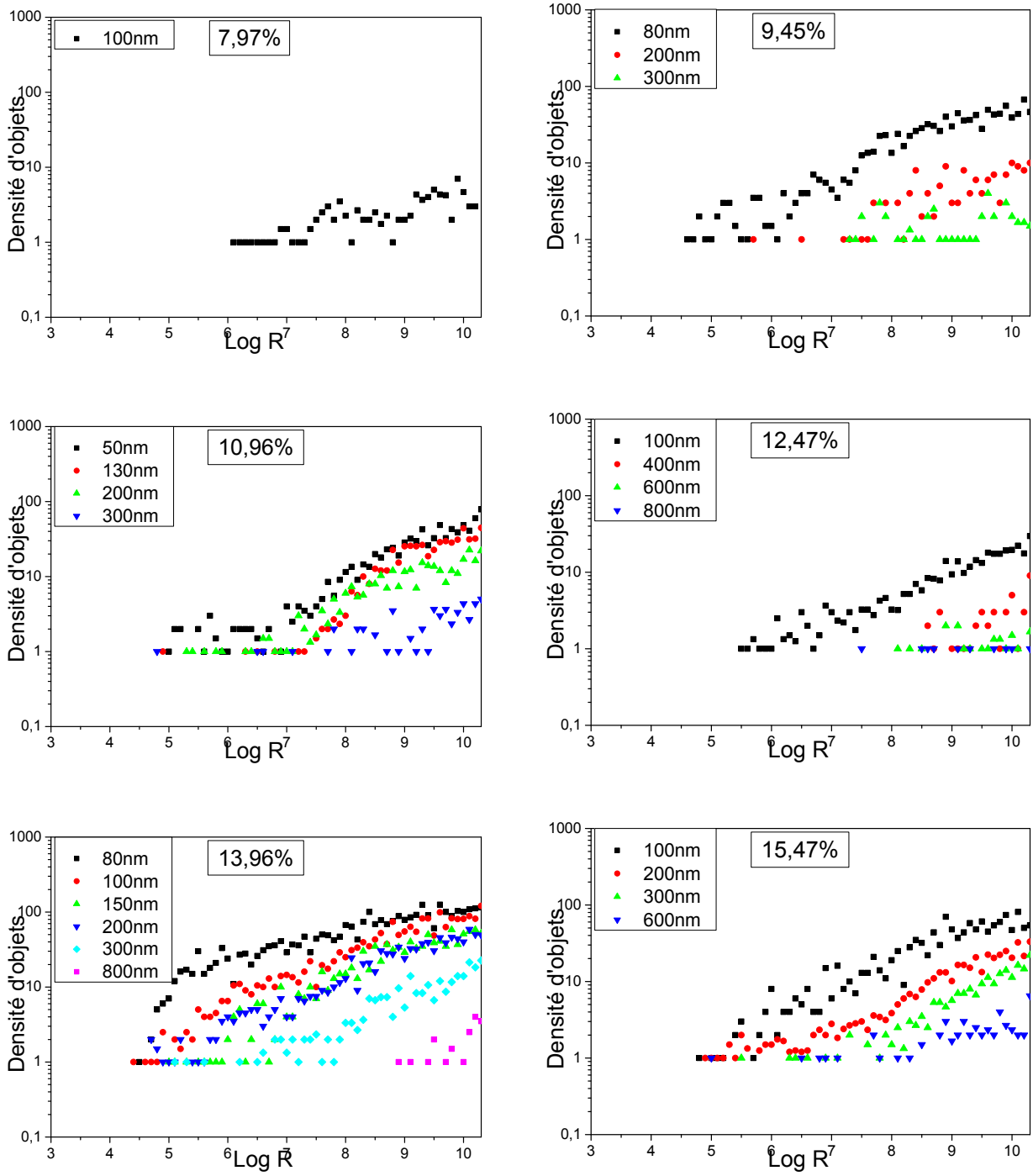


FIG. 4.24 – *Distributions moyennes des résistances d'objets des six premières concentrations de la série A. Un graphique par concentration, une série par épaisseur.*

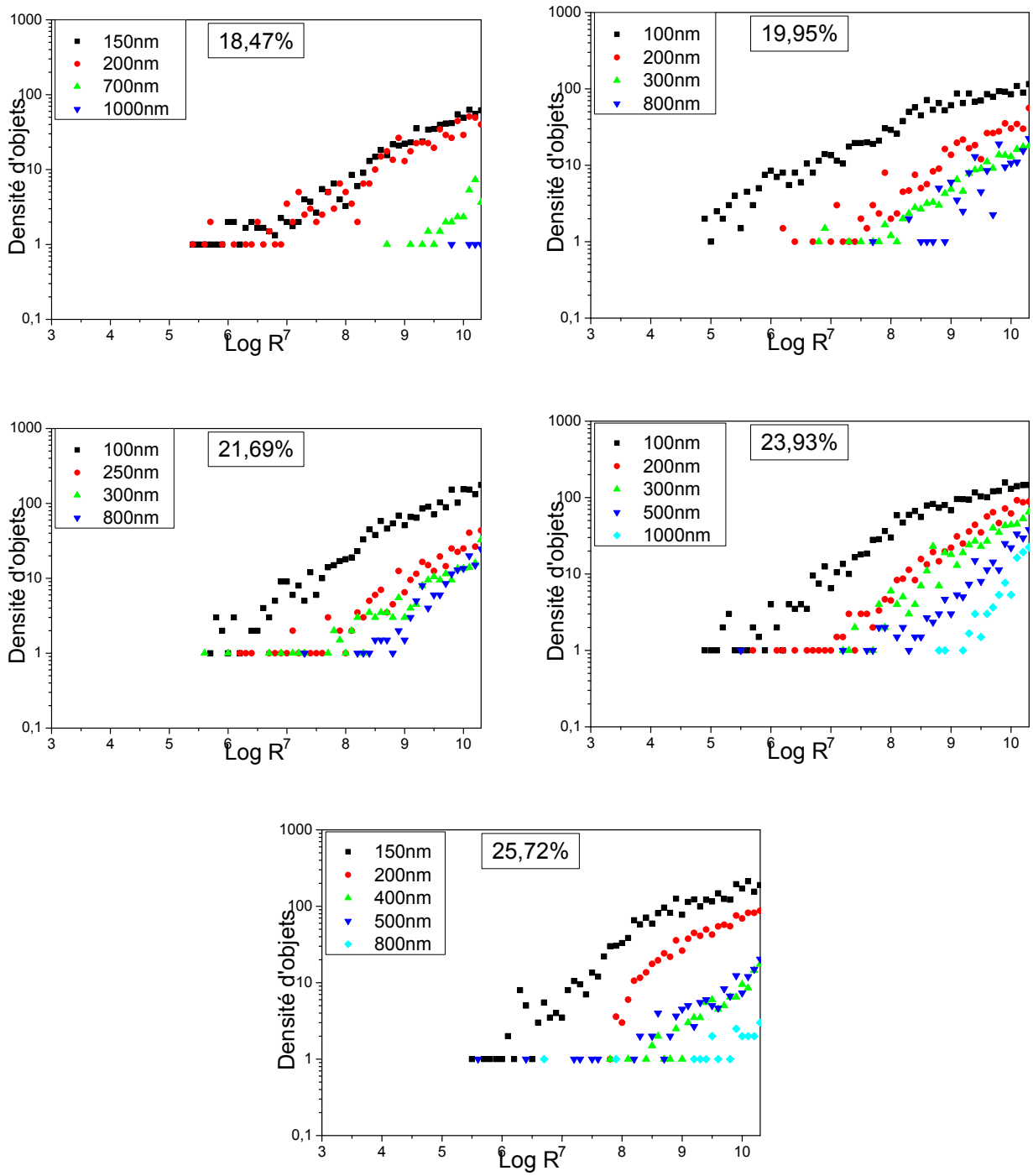


FIG. 4.25 – *Distributions moyennes des résistances d'objets de cinq concentrations de la série A. Un graphique par concentration, une série par épaisseur.*

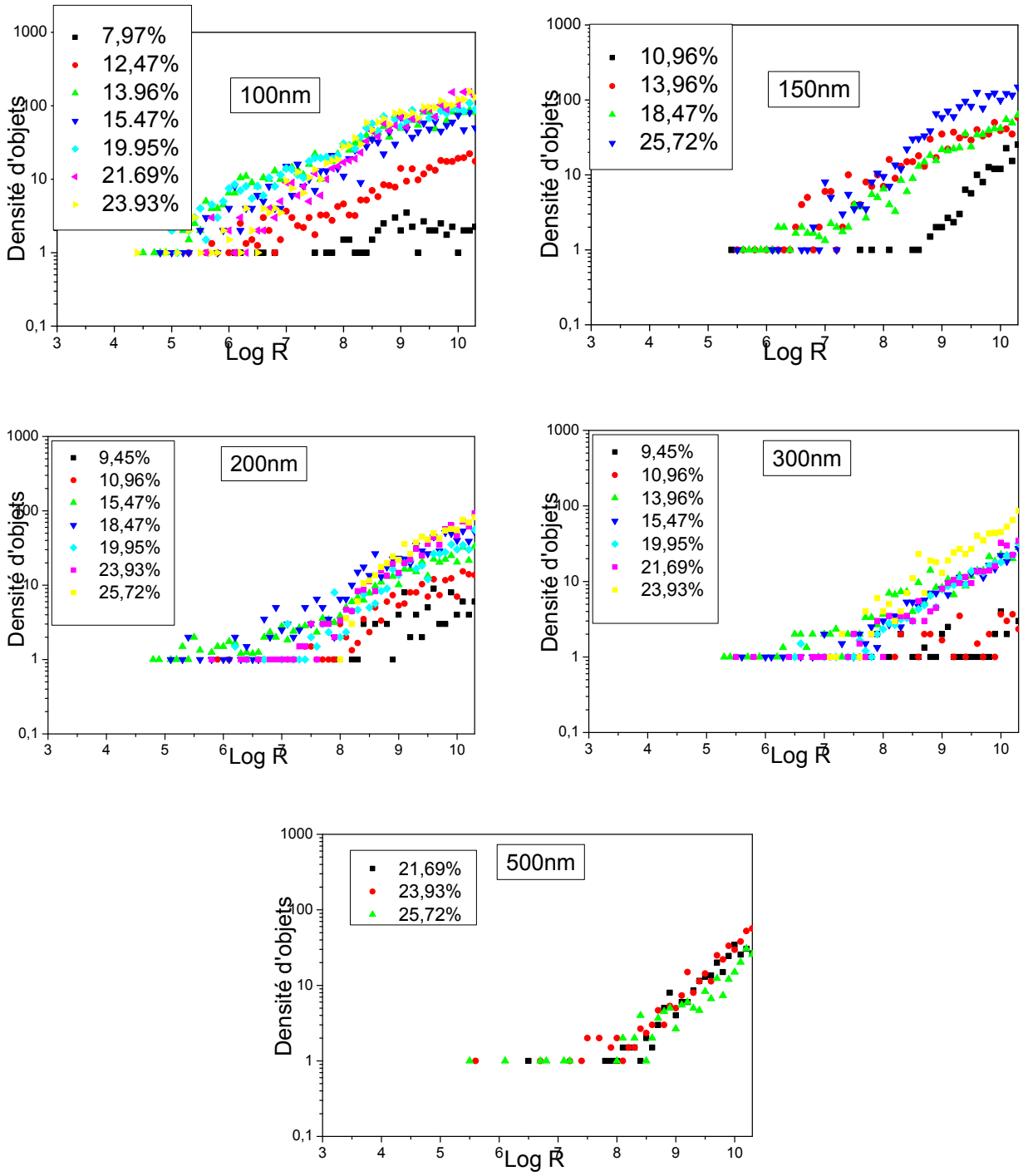


FIG. 4.26 – *Distributions moyennes des résistances d'objets de cinq épaisseurs de la série A. Un graphique par épaisseur, une série par concentration.*

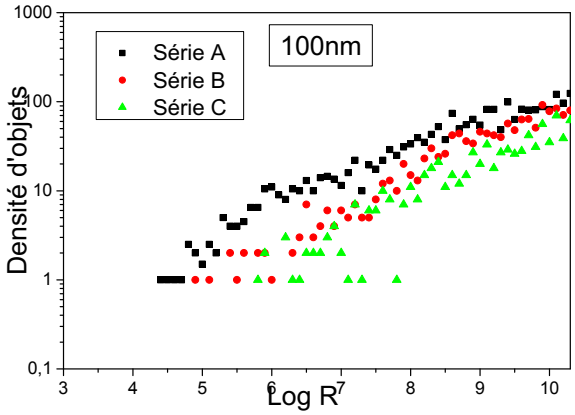


FIG. 4.27 – *Distributions moyennes des résistances d'objets d'une concentration (13.96%) à une épaisseur de 100nm et à trois mélangeages différents.*

4.3.3.3 Histogrammes de tailles et de résistances des objets

Chaque graphique représente la distribution des résistances d'objets en fonction de leur taille. Le nombre d'objets représenté sur l'axe z a été normalisé afin de faire apparaître les différences possibles suivant les distributions. La première figure (Fig.4.28) représente la distribution des résistances d'objets pour la concentration de 9.45% en noir de la série A à une épaisseur de 80 nm. On observe, sur cette figure 4.28, ainsi que sur les figures 4.29 à 4.32,

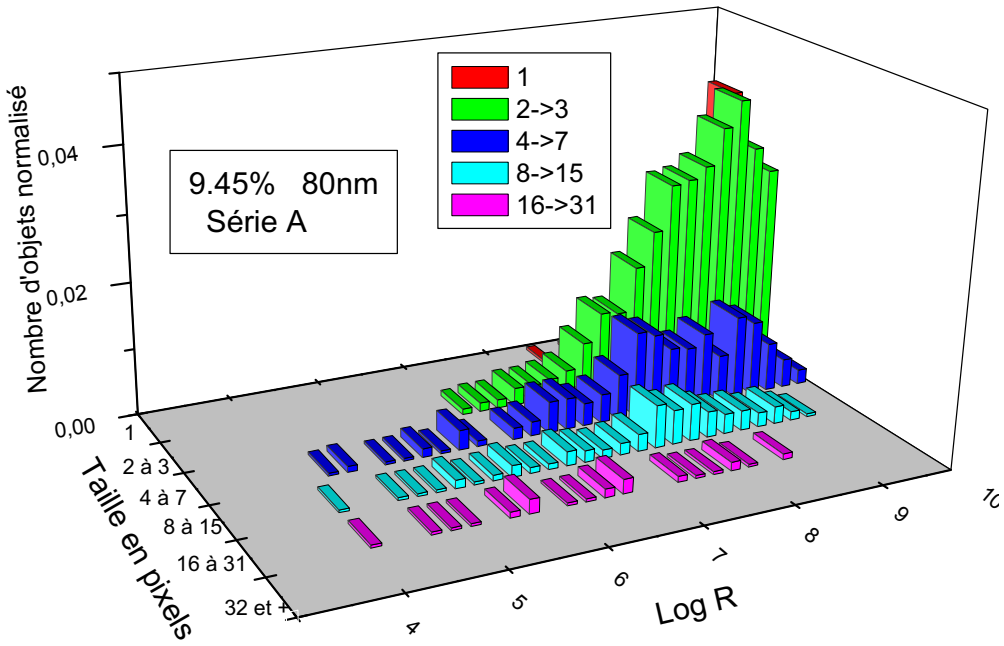


FIG. 4.28 – *Distribution des résistances d'objets suivant leurs tailles pour la concentration de 9.45% en noir de la série A à une épaisseur de 80 nm.*

une corrélation entre la taille et la résistance des objets. On note que le maximum de chaque population se déplace vers les faibles résistances lorsque la taille des populations augmente. De plus, les populations de gros objets sont minoritaires. Ces remarques sont valables pour toutes les distributions représentées par la suite. En comparant cette distribution avec celle d'un échantillon plus concentré de la même série (A) et à la même épaisseur (Fig.4.29), on observe que, lorsque la concentration augmente (13.96%), seule la proportion des populations d'objets les plus gros augmente et se déplace vers des résistances plus faibles. De plus, on note

l'apparition d'une nouvelle population de gros objets (32 pixels et plus) à la concentration de 13.96%. Ceci semble montrer que le renforcement de la structure, lorsque que l'on augmente le taux de charge, s'effectue majoritairement par « épaississement » des « bras » du réseau. Toutefois, cet effet s'accompagne aussi d'une augmentation du nombre de bras du réseau. La

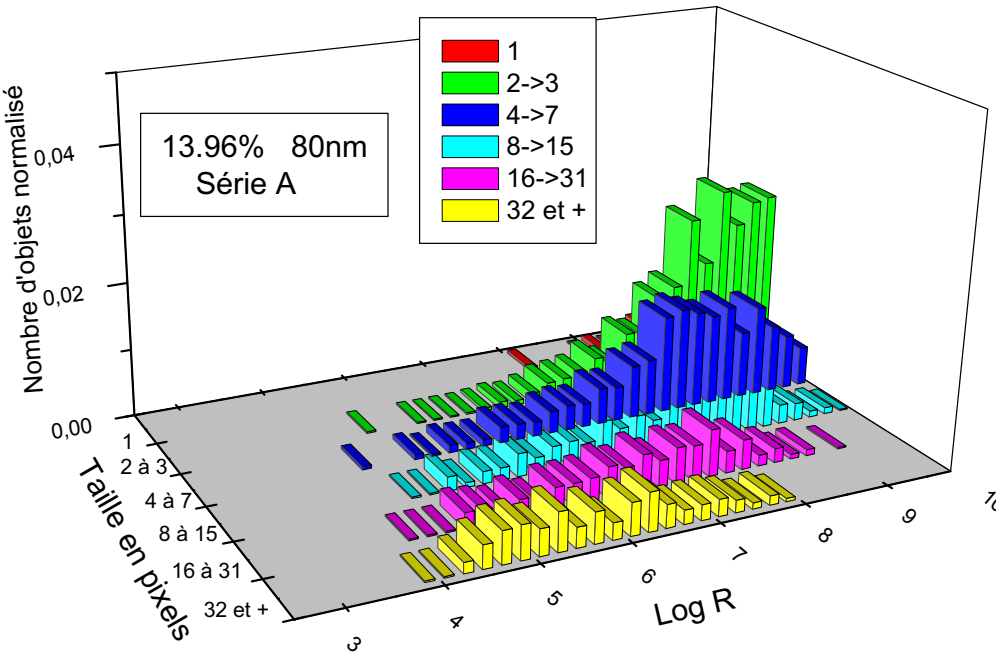


FIG. 4.29 – *Distribution des résistances d'objets, suivant leurs tailles, pour la concentration de 13.96% en noir de la série A à une épaisseur de 80 nm.*

comparaison de deux distributions de couple épaisseur/concentration identiques mais relatives à deux mélangeages différents (Fig.4.29) et (Fig.4.30) indique que la proportion des populations des objets les plus gros et les plus conducteurs diminue avec le mélangeage. Cet effet peut aussi être observé à partir de la figure 4.31, représentant trois de ces distributions à concentration et épaisseur identiques mais relatives à chacun des mélangeages (A, B, C). Ceci vient renforcer notre interprétation d'un amincissement, accompagné d'une diminution du nombre des chemins conducteurs avec le mélangeage. La figure 4.32 illustre l'effet de l'augmentation de l'épaisseur, à concentration constante, sur un exemple de deux distributions. On y observe une disparition, en grande majorité, des objets les plus gros et les plus conducteurs.

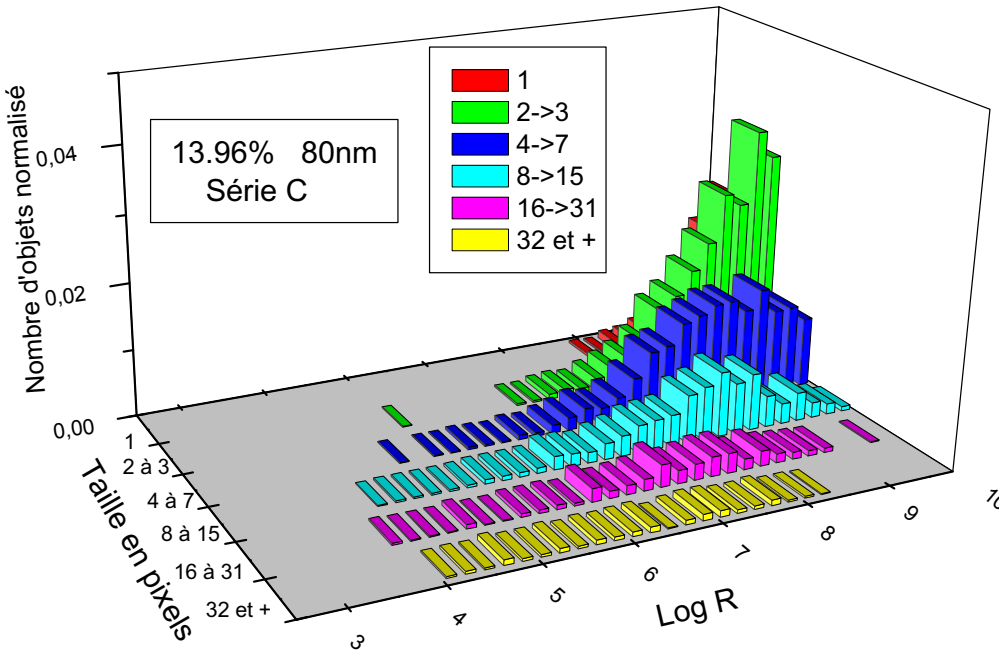


FIG. 4.30 – *Distribution des résistances d'objets, suivant leurs tailles, pour la concentration de 13.96% en noir de la série C à une épaisseur de 80nm.*

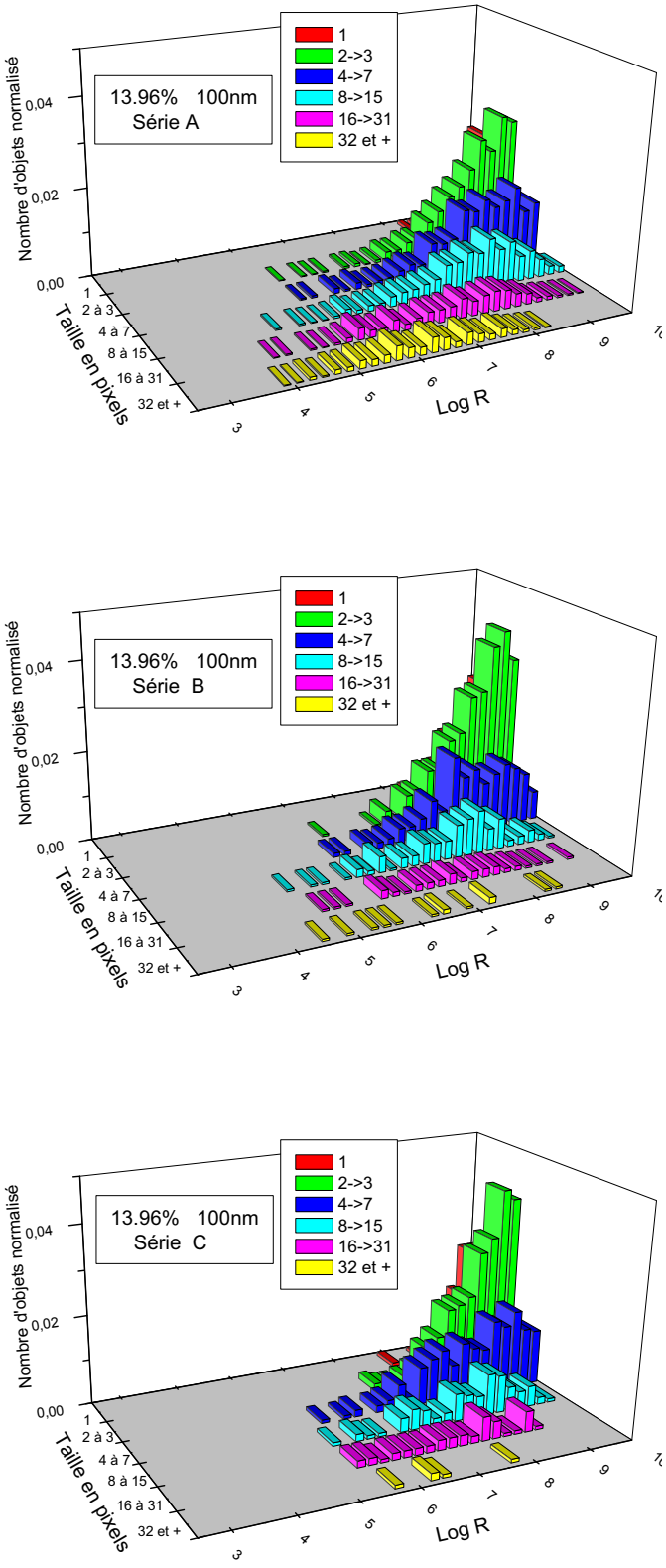


FIG. 4.31 – *Distribution des résistances d'objets, suivant leurs tailles, pour la concentration de 13.96% en noir à une épaisseur de 100nm pour trois mélangeages différents.*

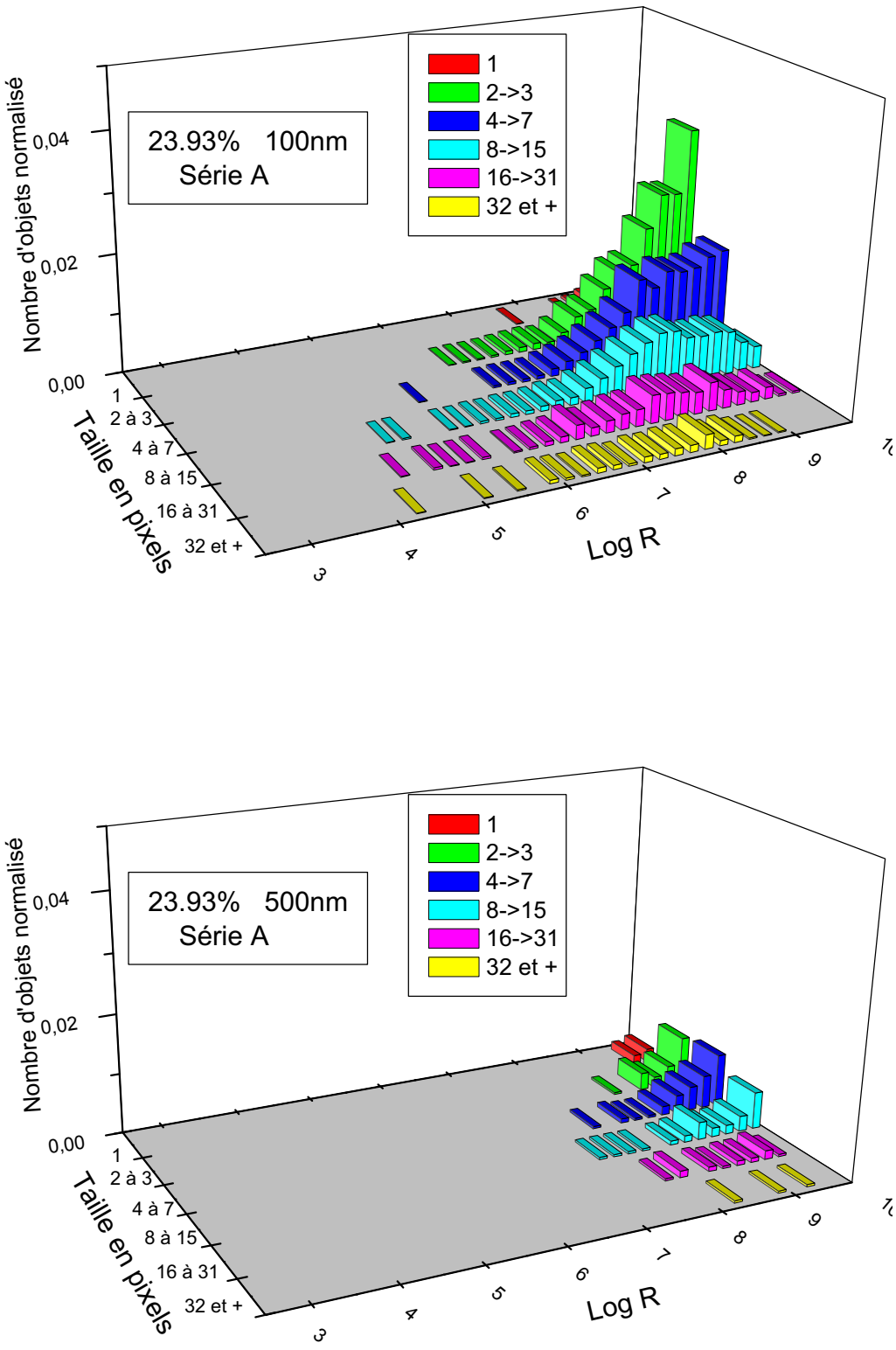


FIG. 4.32 – *Distributions des résistances d'objets, suivant leurs tailles, pour la concentration de 23.93% en noir de la série A aux épaisseurs de 100nm et 500nm. Pour la distribution de l'échantillon (23.93% 500 nm), l'échelle en z est doublée par rapport aux autres distributions.*

4.4 Discussion et conclusion

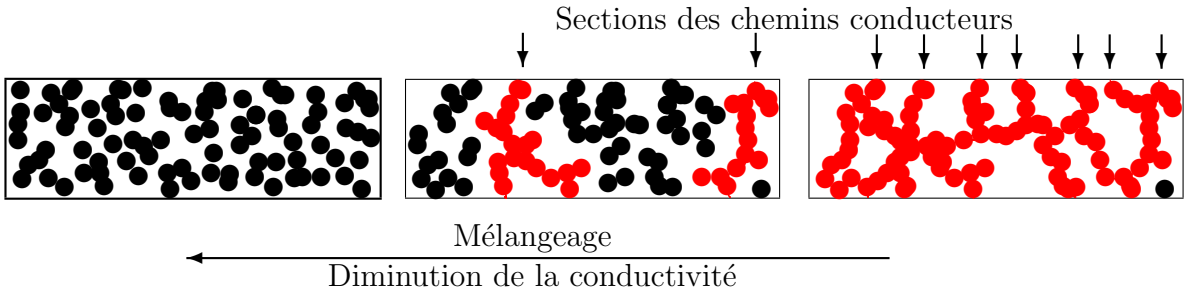


FIG. 4.33 – *Interprétation de l'effet du mélangeage sur la dispersion des noirs au sein de la matrice et sur la densité de l'amas percolant.*

Il convient de rappeler que les résultats de l'analyse d'images ont été présentés de deux manières différentes bien que complémentaires, comme nous le verrons plus loin : l'analyse « pixel par pixel » et l'analyse par groupes de pixels ou « objets ». Ces deux démarches ne doivent pas, *a priori*, être confondues. L'analyse des pixels, associée à l'influence de l'épaisseur, fournit une description de la mésostructure aux échelles de l'ordre de, ou supérieures à, la longueur de corrélation, représentative de l'extension dans l'espace tridimensionnel des amas de noir de carbone. La variable épaisseur fonctionne, nous l'avons déjà souligné, comme un filtre à mailles d'autant plus grandes que l'échantillon est épais. Les objets sont la trace de ces amas dans le plan de coupe : ils sont plutôt représentatifs de l'arrangement des particules de noir ou plus exactement des agrégats primaires de noir à des échelles de longueur plus petites que la longueur de corrélation, plusieurs objets apparaissant comme distincts pouvant appartenir au même amas (c'est évidemment le cas des objets appartenant à l'amas infini). Les deux démarches sont en fait des révélateurs du caractère multi-échelle de la mésostructure des matériaux. L'analyse des pixels connectés ou « conducteurs » a, tout d'abord, confirmé la forte corrélation entre proportion de surface connectée, à épaisseur « infinie » , et conductivité macroscopique. Les variations de cette grandeur sont celles auxquelles on devait s'attendre aussi bien en fonction de la concentration qu'en fonction du mélangeage. Mais l'utilisation de l'épaisseur comme variable d'étude indépendante par filtrage des amas tridimensionnels a permis de préciser justement les effets du mélangeage. Nous avons, en effet, constaté, par exemple sur la figure 4.4, la diminution de surface connectée avec le mélangeage, cette diminution étant d'autant plus rapide que l'épaisseur est grande. De toute évidence, le mélangeage retarde, voire empêche, l'apparition d'un amas infini en provoquant la formation d'amas de noir de carbone d'autant plus petits que le mélangeage est plus énergique : c'est ce qui est représenté

schématiquement sur la figure 4.33. La conformité de ces comportements avec ceux déduits d'un modèle de percolation est satisfaisante. L'existence d'amas de particules de noir de tailles variables coexistant éventuellement avec un amas infini est clairement révélée. De plus, bien que peu précises, les variations de la longueur de corrélation avec la concentration sont à peu près celles que l'on attendait, au moins dans une série donnée de matériaux (série A). Les résultats de l'analyse des objets sont globalement en bon accord avec ceux déjà mis en évidence par J. Ravier [97]. On confirme notamment les mêmes formes de distributions de taille des objets en loi de puissance avec un exposant indépendant de l'épaisseur et de la concentration de noir. Une conséquence de ce type de distribution est l'existence d'une valeur moyenne de taille d'objets également indépendante de l'épaisseur et de la concentration. Ces résultats sont en désaccord avec ceux d'une simulation numérique fondée sur un modèle de percolation, révélant une mésostructure plus complexe. On relève cependant que nous trouvons, dans ce travail, une taille moyenne d'objets à peu près dix fois plus faible, une seule « population » d'objets (au lieu de trois) et, sans doute (compte tenu de la faible précision de sa détermination), une valeur différente de l'exposant des distributions de taille. C'est ce qui nous a permis d'avancer que ces dernières sont probablement caractéristiques du couple noir/polymère. Une remarquable confirmation de cette interprétation est la découverte, dans ce travail, que ces distributions sont également totalement indépendantes du mélangeage puisque l'on retrouve les mêmes formes de distribution, les mêmes valeurs d'exposant et les mêmes tailles moyennes dans les trois séries de matériaux. On est donc amené à conclure que la mésostructure à courte échelle révélée par les objets est non seulement la même dans les amas finis et dans l'amas infini (indépendance vis à vis de l'épaisseur et de la concentration) mais qu'elle est indépendante de la manière dont le noir a été dispersé dans la matrice. En d'autres termes, nous avons montré qu'il y a un « découplage » entre mésostructure à courte échelle (inférieure à ξ) et à grande échelle (supérieure à ξ). Ce très important résultat de nos travaux peut être rapproché de travaux antérieurs de C. Mouney [36] sur des polymères chargés semblables. Celle-ci avait, en effet, montré que la formation des amas et, éventuellement, de l'amas infini à concentration croissante pouvait être rapprochée d'un mécanisme de coagulation qui, dans le cas de particules nanométriques de noir, ou au plus submicroniques comme leurs agrégats primaires, est dite secondaire c'est-à-dire qu'elle se fait à distance finie ne dépendant que des propriétés physicochimiques et rhéologiques de la suspension formée lors du mélangeage. Dans ce cadre, un mélangeage plus intense doit bien conduire à la formation d'amas de taille plus réduite sans pour autant modifier cette distance de coagulation. La mésostructure à courte échelle est donc bien révélatrice essentiellement du

couple noir/polymère qui détermine cette distance. Notons que ce résultat est à rapprocher des variations thermiques de la conductivité électrique des matériaux qui ont révélé un caractère semi-conducteur par effet tunnel entre particules de noir à travers un film de polymère. La compréhension des distributions de résistances est plus délicate car elle fait intervenir l'ensemble de la mésostructure à toutes les échelles dans les trois directions de l'espace. De plus, il faut rappeler que c'est tout à fait abusivement que nous parlons de résistance d'objet puisqu'il s'agit, en réalité, de la résistance de pixel la plus petite dans un objet donné. Néanmoins, ou à cause de cela, les deux types de distributions de résistance de pixel ou d'objet et leurs variations sont assez semblables. Nous avons d'ores et déjà signalé que contrairement à l'étude antérieure, nous n'identifions qu'une seule « population » de résistances. Par ailleurs, ces distributions sont en total désaccord avec le résultat d'une simulation numérique basée sur un modèle de percolation. Notamment, ces simulations prévoient simultanément un spectre limité de valeurs de résistance et l'existence d'une résistance caractéristique dépendant de l'épaisseur et de la concentration, ce que nos résultats ne confirment pas (très large spectre de valeurs de résistance, pas de valeur caractéristique). Cette contradiction est à rapprocher du désaccord trouvé entre expérience et simulation sur la taille moyenne des objets. On se contentera de relever enfin que les plus petits amas sont les plus conducteurs, alors que les plus petits objets sont les plus résistants.

Au vu de l'ensemble de ces résultats, il parait donc indispensable d'envisager une nouvelle approche de modélisation qui permette de décrire la structure multi-échelle de ces matériaux. Dans ce but, nous nous sommes intéressés aux travaux de Jeulin *et al* [98][80] du centre de morphologie mathématique de Fontainebleau qui utilisent des modèles de structures aléatoires afin de représenter de façon tridimensionnelle la mésostructure de ce type de composites. Le dernier chapitre sera entièrement consacré à ces méthodes de modélisation et de simulation.

Chapitre 5

Modélisation

Cette partie a pour but de présenter une méthode de modélisation de la dispersion de charge dans une matrice. Pour cela, nous effectuons tout d'abord une brève présentation de la théorie des ensembles aléatoires [99], dont les modèles permettent d'obtenir une représentation de la mésostructure des matériaux composites. Nous introduisons le modèle du schéma booléen de sphères ainsi qu'une combinaison de schémas booléens de sphères qui décrit l'aspect multi-échelle du matériau. Dans une première approche, en prenant pour exemple les travaux de Savary et *al* [81], repris ensuite lors de la thèse d'Arnaud Delarue [100], nous simulerons la structure tridimensionnelle de différents échantillons faisant partie des séries A et D. Ces simulations seront construites à partir d'informations obtenues en microscopie électronique à transmission.

Dans une seconde approche, nous introduirons une autre méthode de construction toujours basée sur les schémas booléens de sphères susceptible de faciliter l'étude des propriétés physiques des structures simulées. Nous exposerons, enfin, une méthode permettant de corriger, en partie le problème lié à l'épaisseur des lames observées.

Certaines notations mathématiques et fonctions relatives au traitement d'images sont reportées en annexes de ce chapitre.

5.1 Modèles de structures aléatoires

Parmi les différents modèles d'ensembles aléatoires (modèle mosaïque, modèle booléen, modèle de feuilles mortes) qui peuvent être utilisés pour décrire des structures hétérogènes, le schéma booléen, présenté dans cette partie, parait être le plus adapté à la description de milieux interconnectés tels que les composites polymère/noir de carbone [98]. Nous n'aborderons

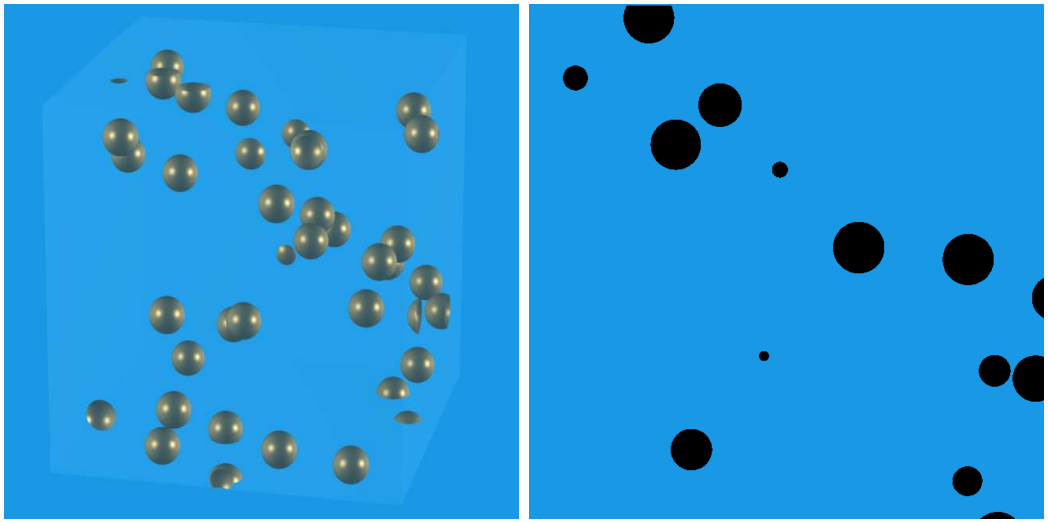


FIG. 5.1 – *Schéma booléen de sphères de rayon R en trois dimensions et en deux dimensions*

ici que le cas où le grain primaire utilisé est une sphère, car ceci paraît être le plus à même de modéliser les particules élémentaires de noir de carbone et leurs agrégats.

5.1.1 Le schéma booléen

Un schéma booléen est un modèle de structure aléatoire constitué par l'implantation de grains primaires sur des points poissonniens[1] avec une certaine intensité θ (nombre moyen de points par unité de volume). Ces grains primaires (phase A) en trois dimensions occupent une fraction volumique p. Le complément de cette phase A, noté A^c, occupe une fraction volumique q, égale à $1 - p$. Un schéma booléen dépend de deux paramètres :

– la loi de formation des grains primaires ;
– la densité des points d'implantation.

Lorsque l'on utilise une approche probabiliste, il est nécessaire de pouvoir caractériser les ensembles aléatoires à l'aide d'une mesure comme celle de la distance entre les grains ou de la covariance. D'autre part, ce type d'ensemble aléatoire A peut être entièrement décrit par sa capacité de Choquet (voir section 5.1.3).

[1]D'un point de vue physique, ce type de processus aléatoire est le modèle prototype d'une structure sans ordre

5.1.2 La covariance

La covariance $C(x, x+h)$ d'un ensemble aléatoire A est définie par la probabilité de deux points distants de h d'être dans A :

$$C(x, x+h) = P\{x \in A, x+h \in A\} \tag{5.1}$$

La covariance est estimée par la fraction volumique V_v de $A \cap A_{-h}$:
$C(h) = V_v(A \cap A_{-h}) = V_v(A \ominus \check{h})$ (voir symboles mathématiques : Annexe D : Tab. D1)

Parmi les propriétés de la covariance d'un ensemble aléatoire dans R^3 on peut citer :

- à $h = 0$: $C(0) = P(x \in A) = p$;
- la présence de plusieurs échelles se traduit par des inflexions sur les covariances expérimentales (agrégats, agrégats d'agrégats...) ;
- pour une direction α, $C(h)$ fournit un seuil à la distance a_α (longueur d'échelle caractéristique de la structure) : $C(a_\alpha) = C(\infty) = V_v(A)^2 = p^2$;
- une périodicité dans l'image produit une périodicité dans la covariance.

Un exemple de covariance expérimentale est donné sur la figure 5.2. La covariance est utile pour étudier la distribution spatiale de A. Elle permet de déterminer à quelle distance a la corrélation disparaît entre les deux points. Ces ensembles aléatoires peuvent être décrits par leur capacité de Choquet.

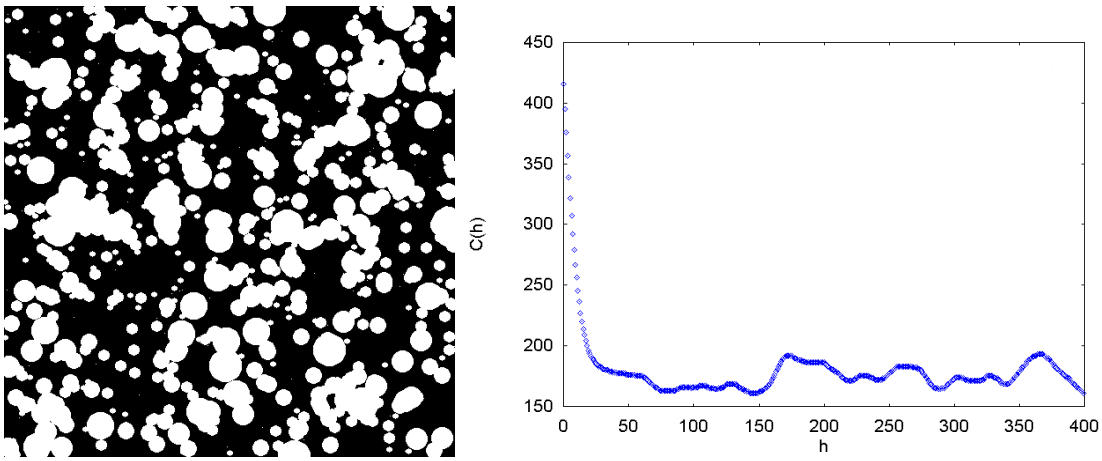


FIG. 5.2 – *Image et la covariance C(h) de la phase en blanc*

5.1.3 Capacité de Choquet

Afin de caractériser un ensemble A dans un espace E, on peut sélectionner un ensemble K dans E et examiner les positions mutuelles de K et de A en répondant aux questions suivantes :

– est ce que K est disjoint de A ?($K \cap A = 0$)?

– est ce que K touche A ? ($K \cap A \neq \emptyset$)?

En pratique, de nombreuses formes géométriques sont utilisées comme ensemble d'objets K (ensemble compact, c'est-à-dire borné et fermé, comme un point, un segment ou une sphère) pour tester les différentes propriétés morphologiques d'une structure hétérogène.

Si K est un point x, alors le test est incapable de tester autre chose que $x \in A$ et $x \notin A$, c'est-à-dire à quelle partie du milieu biphasique le point x appartient. Le même processus peut être répété pour K correspondant à une paire de points distants de h $\{x, x+h\}$, ou, de façon plus générale, pour un ensemble de points $\{x_1, x_2, ..., x_n, ...\}$. En augmentant le nombre de points, le nombre de réponses positives à la première question décroît et à la deuxième croît, et l'information sur la structure de A est plus riche.

Pour un ensemble aléatoire de compact A stationnaire dans R^3 et K un ensemble de points x, alors la capacité de Choquet, $T(x)$, de A correspond à la fraction volumique V_v de A : $T(x) = p = V_v(A)$.

De façon plus générale, la capacité de Choquet $T(K)$ de l'ensemble aléatoire A s'exprime par :

$$T(K) = P\{K \cap A = \emptyset\} = 1 - P\{K \subset A_c\} = 1 - Q(K) \tag{5.2}$$

Si K est un bipoint distant de h ($K = \{x, x+h\}$) alors, $T(x, x+h) = P\{x \in A \cup A_{-h}\}$

D'après la relation 5.2, alors : $T(x, x+h) = 1 - P\{x \in A^c \cup A^c_{-h}\}$

et $P\{x \in A^c \cup A^c_{-h}\} = Q(x, x+h)$

$Q(x, x+h)$ est la covariance de A^c. Celle ci dépend seulement de h pour un ensemble aléatoire stationnaire.

Cette capacité peut aussi être écrite comme la fraction volumique de la phase A dilatée (voir fonction dilatation en annexes) par le compact $\check{K}$(transposé de K) :

$$T(K) = V_v(A \oplus \check{K})$$

de même, la fonctionnelle peut s'écrire comme étant l'érosion (Fig.5.1) du complémentaire A^c par le compact $\check{K}$:

$$Q(K) = V_v(A^c \ominus \check{K})$$

Il est à noter, que, comme pour un ensemble aléatoire, la capacité de Choquet d'un processus de points poissonniens est obtenue à partir de :

$$T(K) = 1 - Q(K) = 1 - exp(-\theta(K)) \tag{5.3}$$

Lorsque l'intensité θ reste constante dans l'espace, alors : $\theta(K) = \theta\mu_n(K)$

$$T(K) = 1 - Q(K) = 1 - exp(-\theta\mu_n(K)) \tag{5.4}$$

où μ_n est la mesure de Lebesgue dans R^n qui correspond à la surface dans R^2 ou au volume dans R^3.

5.1.4 Le schéma booléen de sphères

Dans un premier temps, nous introduisons la notion de covariogramme géométrique qui permet d'obtenir l'expression analytique de diverses capacité de Choquet.

5.1.4.1 Le covariogramme géométrique

Le covariogramme géométrique d'un ensemble X de grains primaires est la mesure de Lebesgue μ_d dans R^d (volume dans R^3) de l'érodé de l'ensemble X noté :

$$K(h) = \mu_d(X \cap X_{-h}) = \mu_d(X \ominus h)$$

Pour $h = 0$, ce covariogramme géométrique est équivalent à la mesure de Lebesgue de l'ensemble X des grains primaires noté $K(0)$.

On utilisera, par la suite, le covariogramme géométrique dit normalisé noté, $r(h)$, défini par :

$$r(h) = \frac{K(h)}{K(0)} = \frac{\mu_d(X \cap X_{-h})}{\mu_d(X)}$$

Dans le cas où l'ensemble X est une population de sphères de diamètre D, l'expression du covariogramme normalisé moyen, noté $\bar{r}(h)$, est :

$$\bar{r}(h) = \frac{\bar{K}(h)}{\bar{K}(0)} = 1 - \frac{3h}{2D} + \frac{1}{2}(\frac{h}{D})^3 \text{ pour } 0 \leq h \leq D$$

Si le diamètre de la population de sphères suit une loi exponentielle de la forme :

$$f(x) = \frac{1}{D}e^{-\frac{x}{D}} \text{ pour } x \geq 0$$

$$E(X) = D,$$

alors $\bar{r}(h) = (1 + \frac{h}{2D})e^{-\frac{h}{D}}$ pour $0 \leq h$

5.1.4.2 La covariance d'un schéma booléen de sphères

A ce stade, il est possible d'obtenir l'expression analytique de la covariance du complément d'un schéma booléen de sphères.

Dans le cas de la covariance, où K est un bipoint de longueur h, alors $Q(h) = q^{(2-\bar{r}(h))}$. Sachant que $Q(h)$ est la covariance du complémentaire de A (A^c) de fraction volumique $q = 1-p$, la covariance de A, notée $P(h)$, est :

$$P(h) = 1 - 2q + Q(h)$$

et réciproquement

$$Q(h) = 1 - 2p + P(h)$$

La covariance d'un schéma booléen de sphères dépend donc uniquement de la fraction volumique occupée par les sphères et du rayon des sphères.

5.2 Application aux matériaux composites

5.2.1 Combinaison des ensembles aléatoires de base

Un seul schéma booléen de sphères ne peut représenter la structure multi-échelle présente dans les matériaux composites. En effet, sur des clichés de transmission de fines coupes de composites résine/noir de carbone, Savary et *al* [81] ont remarqué la présence de plusieurs échelles de structures. Les deux premières échelles décrivant la structure des particules et de leurs agrégats et une troisième échelle représentant des zones de plusieurs centaines de nanomètres qui sont dépourvues de charges (zones d'exclusion). La combinaison de trois schémas booléens de sphères leur a permis de modéliser les agrégats de particules et les zones d'exclusion entre eux.

Comme nous l'avons présenté précédemment, chaque schéma booléen de sphères est entièrement défini par sa fraction volumique et sa loi de densité de sphères. La description des agrégats de particules dépend donc de deux paramètres de densité p_1, p_2 et de deux rayons fixes r_1, r_2. Les zones d'exclusion sont décrites par le complément d'un troisième schéma de sphères de densité p_3 de rayon fixe r_3. La densité du complémentaire du troisième schéma étant $q_3 = 1 - p_3$, la mésostructure de ces composites dépend donc de six paramètres que nous appellerons, par la suite, paramètres de structures :p_1, p_2, q_3, r_1, r_2 et r_3.

Comme dans le cas d'un seul schéma booléen de sphères, il est possible d'obtenir une expression relativement simple de la covariance de l'intersection de schémas booléens appelé dans la suite de ce manuscrit modèle ISB. Les trois schémas de sphères sont présentés sur la figure 5.3 et leur intersection sur la figure 5.4. Le modèle ISB présente une covariance qui est égale au produit des covariances des compléments de chaque schéma booléen. Soient $C_1(h)$, $C_2(h)$ et $C_3(h)$ les covariances des compléments des schémas booléens dont les expressions générales sont les suivantes :

$$C_1(h) = (1-p_1)^{2-r_1(h)} \text{ avec } r_1(h) = (1+\tfrac{h}{4.r_1})e^{-\frac{h}{2.r_1}}$$
$$C_2(h) = (1-p_2)^{2-r_2(h)} \text{ avec } r_2(h) = (1+\tfrac{h}{4.r_2})e^{-\frac{h}{2.r_2}}$$
$$P_3(h) = (p_3)^{2-r_3(h)} \text{ avec } r_3(h) = (1+\tfrac{h}{4.r_3})e^{-\frac{h}{2.r_3}}$$
$$\text{et } P_3(h) = 1-2q_3+C_3(h)$$

La covariance du modèle ISB s'exprime ainsi :

$$P(h) = P_1(h)P_2(h)P_3(h) = (1-2q_1+C_1(h))(1-2q_2+C_2(h))(P_3(h)) \tag{5.5}$$

$$C(h) = 1-2p_1p_2p_3+P(h) \tag{5.6}$$

C(h) correspond à la covariance du complémentaire du modèle ISB. C'est à l'aide de cette expression (équa.5.6) que l'on peut paramétrer, par la suite, la covariance mesurée de la matrice (complémentaire du noir de carbone) sur les clichés de transmission.

Il est à noter que la densité p de cette combinaison de schéma booléen est égale au produit des densités de trois schémas (p_1, p_2, q_3) :

$$p = p_1.p_2.q_3 \tag{5.7}$$

5.2.1.1 Détermination des paramètres de structures

Il est nécessaire, à ce stade, de trouver le jeu de paramètres (p_1, p_2, p_3, r_1, r_2, r_3) qui permettra de modéliser puis de simuler la mésostructure des matériaux réels. Dans ce but, Savary *et al* [81] ont caractérisé les clichés de transmission de lamelles obtenues en microtomie à l'aide de la mesure de la covariance. Ils ont paramétré cette courbe de covariance mesurée avec l'expression de la covariance du modèle ISB présentée dans le paragraphe précèdent (équa. 5.6), valable seulement dans la limite d'une coupe infiniment fine. Ils ont ainsi déterminé six paramètres

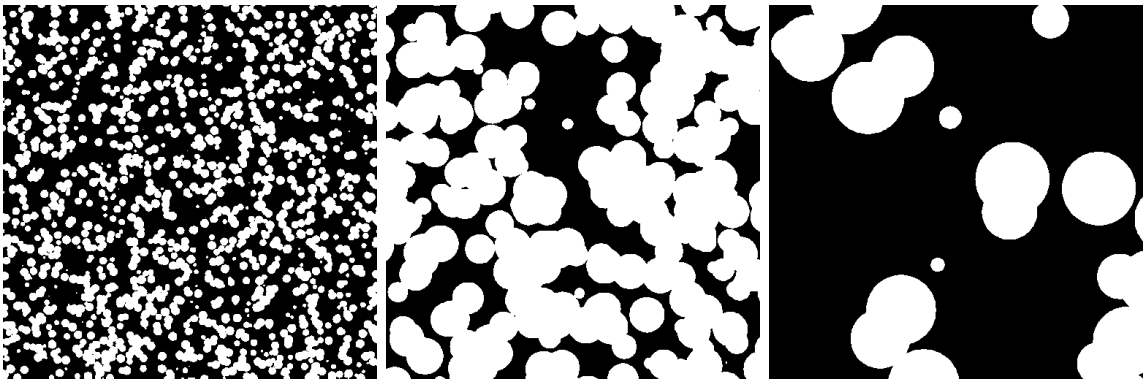


FIG. 5.3 – *Trois schémas booléens de sphères modélisant les trois échelles de la mésostructure : les particules élémentaires, les agrégats et les zones d'exclusion.*

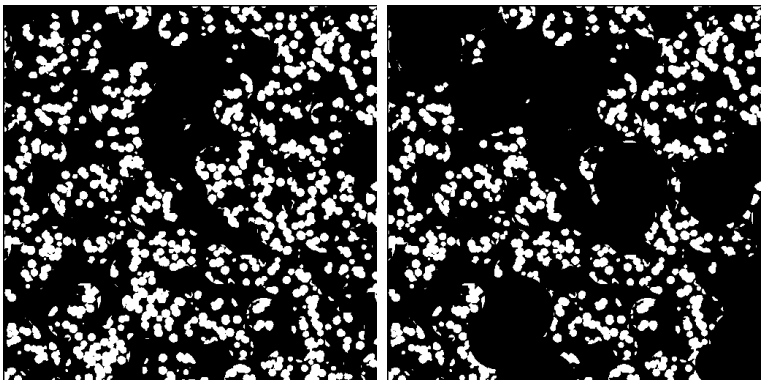


FIG. 5.4 – *Intersection des deux premiers schémas booléens puis des deux premiers et du complément du troisième schéma booléen représentés sur la figure 5.3.*

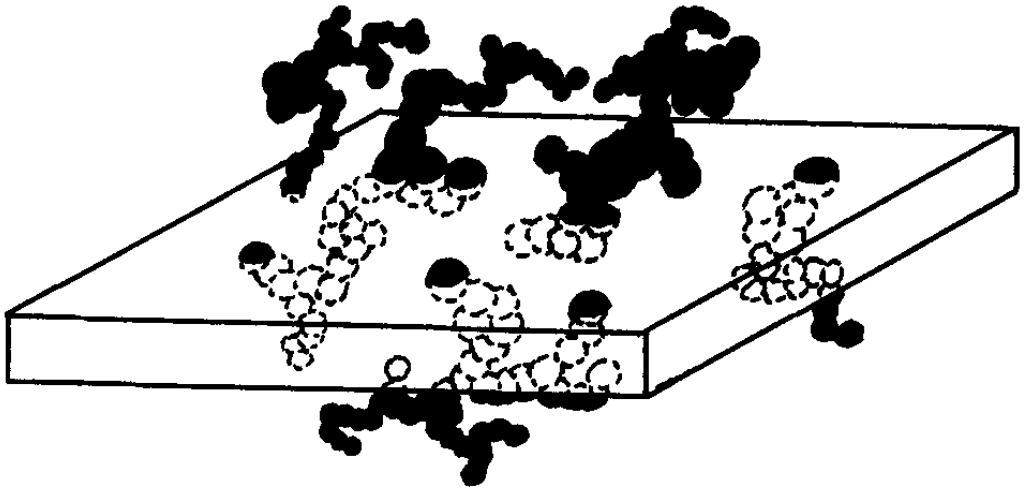


FIG. 5.5 – *Schéma d'une coupe du matériau passant aléatoirement à travers des agrégats de noir de carbone en vue d'une observation en microscopie électronique en transmission [101]*

de structures correspondant à ceux de trois schémas booléens de sphères dont l'intersection modélise l'image de lames minces.

Pour tenir compte de l'épaisseur finie des lames minces, ils ont ensuite considéré que l'observation de la structure présente dans une coupe d'épaisseur e (Fig.5.5) était équivalente, en morphologie mathématique, à (Fig.5.6) :

- une dilatation suivant le vecteur e (normal à la section) de l'intersection des trois schémas booléens ;
- une étude de la section (plan Π) de ce dilaté en $h = 0$.

En partant du constat que l'épaisseur des coupes était faible devant les diamètres des sphères $2.r_2$ et $2.r_3$ des ensembles $A_2^{'}$ et $A_{3c}^{'}$, Savary *et al* [81] ont considéré que l'effet de la dilatation était négligeable sur la densité de ces deux ensembles. Ils ont appliqué une correction d'épaisseur permettant exclusivement de corriger la densité du schéma booléen de la structure la plus fine (celle du schéma A_1).

En effet, à partir de lames minces, il est possible de retrouver les propriétés géométriques d'un ensemble compact convexe X (Fig.5.7) [102][103]. Cependant, lorsque plusieurs ensembles sont combinés entre eux dans une lame mince, il n'existe pas de fonction exacte permettant de retrouver leurs paramètres de structures. Nous reviendrons sur ce point dans la dernière partie de ce chapitre.

5.2.1.2 Correction d'épaisseur pour la fraction volumique

Cette correction d'épaisseur permet de corriger la densité de la structure dont la taille est la plus faible devant l'épaisseur e de la lamelle.

La densité mesurée sur les clichés de transmission correspond à une densité[2], $q^* = 1 - p^*$, d'un schéma booléen de sphères $A^{'}$, de rayon R, dilatées par un segment de longueur e, ayant la même densité poissonnienne que le schéma booléen de sphères.

Soit $A^{''}$, le grain primaire sphérique dilaté par un segment de longueur e : $A^{''} = A^{'} \oplus e$ et soit $\bar{\mu}_n$ la moyenne des mesures de Lebesgue dans R^n

D'après l'équation 5.3 : $T(K) = 1 - Q(K) = 1 - exp(-\theta\mu_n(K))$
Pour un modèle booléen de sphères $A^{'}$, de densité p, avec $q = 1 - p$, alors :

$$T(K) = 1 - Q(K) = 1 - exp(-\theta\mu_n(A^{'} \oplus \check{K})) = 1 - q^{\frac{\mu_n(A^{'} \oplus \check{K})}{\mu_n(A^{'})}} \tag{5.8}$$

[2]Dans ce qui suit le symbole $*$ signifie apparent.

Dans R^3, avec K étant un bipoint distant de $h = 0$, alors :

$$q = exp[-\theta_3.\bar{\mu}_3(A^{'})] \tag{5.9}$$

de la même manière :

$$q^* = exp[-\theta_3.\bar{\mu}_3(A^{''})] \tag{5.10}$$

en éliminant la densité poissonnienne θ, on obtient :

$$q^* = q^{\frac{\bar{\mu}_3(A^{''})}{\bar{\mu}_3(A^{'})}}$$

$$\bar{\mu}_3(A^{'}) = \tfrac{4}{3}\pi R^3 \text{ et}$$
$$\bar{\mu}_3(A^{''}) = \bar{\mu}_3(A^{'} \oplus e) = \tfrac{4}{3}\pi R^3 + e\pi R^2$$

$$q = q^{*\frac{1}{1+\frac{3e}{4R}}} \tag{5.11}$$

C'est à l'aide de cette relation 5.11, entre densité apparente et densité à épaisseur nulle (« vraie »), que l'on peut corriger, par la suite, la densité du schéma modélisant les particules (A_1) obtenue par le paramétrage de la courbe de covariance mesurée.

5.2.1.3 Correction d'épaisseur pour la covariance d'un schéma booléen

La même démarche a été utilisée par Savary et al [81] afin d'appliquer la correction d'épaisseur directement sur la covariance. La mesure de la covariance effectuée sur les images correspond à la covariance d'un schéma booléen dilaté par un segment de longueur e (l'épaisseur), perpendiculaire au plan de l'image. La covariance mesurée, $C_1(h)^*$, est reliée à la covariance du schéma booléen de sphères, à épaisseur nulle, $C_1(h)$, par la relation :
pour $h < 2R$,

$$C_1^*(h) = C_1(h).q^{\frac{3e}{4R}(1+\frac{h}{R}-\frac{h^2}{4R^2})} \tag{5.12}$$

pour $h \geq 2R$,

$$C_1(h)^* = C_1(h)q^{\frac{3e}{2R}} \tag{5.13}$$

En h=0 on retrouve la correction d'épaisseur apportée à la fraction volumique.

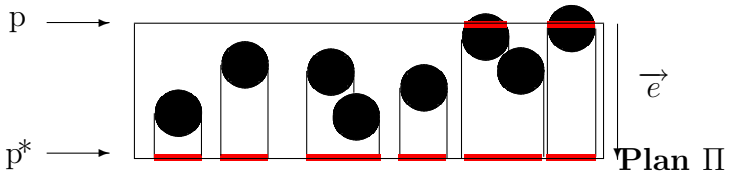


FIG. 5.6 – *Profil d'une coupe, d'épaisseur e, observée en transmission avec p et p* fraction surfacique d'une section et fraction surfacique observée ou « apparente » sur le plan* Π

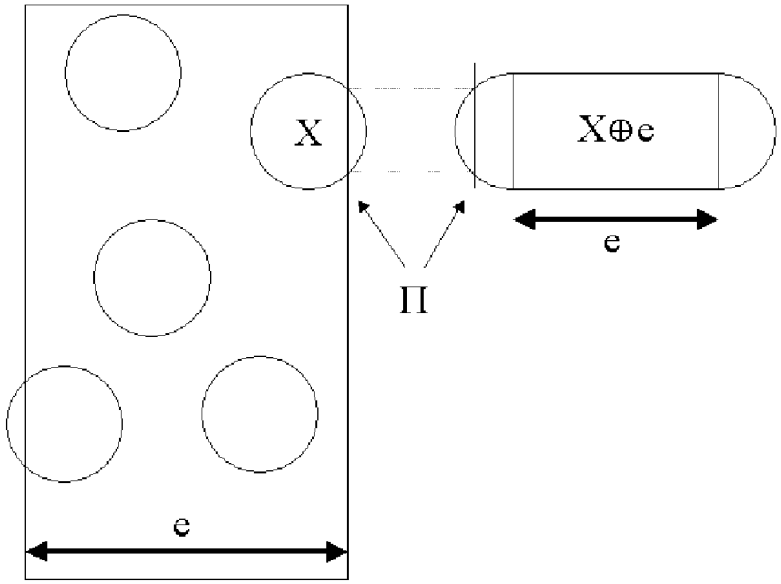


FIG. 5.7 – *Une section de X, d'épaisseur e, est équivalente à une section d'épaisseur nulle de* $X \oplus e$

5.2.1.4 Bilan

Nous venons de voir qu'à partir d'une lame mince, il est possible de retrouver les paramètres de structures d'un schéma booléen.

Cependant, la principale remarque que nous pouvons faire à ce stade est qu'il n'existe pas de fonction exacte simple décrivant la correction d'épaisseur pour le modèle ISB.

A partir de ce constat, différentes approximations sont envisageables afin de pallier le problème de l'épaisseur dans le modèle ISB, le but étant d'obtenir des paramètres de structures relatifs à une section d'épaisseur nulle du matériau.

Une première approximation de la correction d'épaisseur de la covariance dans le modèle ISB consiste à utiliser la fonction de covariance de trois schémas booléens dans laquelle, seule la densité du schéma booléen représentant les particules est corrigée de l'effet de l'épaisseur. Le choix de correction d'épaisseur se porte sur la structure du premier schéma, car celle-ci est la plus faible ($r_1 < r_2 < r_3$) et donc la plus sensible à l'effet de l'épaisseur.

Cette première approximation de l'effet de l'épaisseur sur le modèle ISB peut être représentée par la relation suivante :

$$(ISB) \oplus e = (A_1 \cap A_2 \cap A_{3c}) \oplus e \simeq (A_1 \oplus e) \cap A_2 \cap A_{3c} \tag{5.14}$$

où la projection d'une coupe d'épaisseur e du modèle ISB est considérée équivalente à l'intersection d'une projection d'un premier schéma d'épaisseur e, avec des sections d'épaisseur nulle des deux autres schémas.

C'est en utilisant cette première approximation (déjà utilisée par Savary *et al*, puis lors de la thèse d'Arnaud Delarue) que nous allons, dans la partie suivante, simuler des images de lames minces ainsi que des structures tridimensionnelles.

5.2.1.5 Conclusion

Après avoir effectué une brève présentation de la théorie des ensembles aléatoires, nous avons exposé une combinaison de schémas booléens (ISB) qui permet de décrire la structure multi-échelles des composites. Nous avons ensuite présenté une mesure permettant de caractériser ces ensembles aléatoires ainsi que la structure observée sur des cliché de transmission.

Une première approximation entre le modèle ISB et la structure observée expérimentalement a été exposée. Les résultats de l'utilisation de cette première approche sont présentés et discutés dans la partie suivante.

5.2.2 Observation et analyse d'images

Dans ce paragraphe, nous présentons les différentes étapes nécessaires à l'obtention d'images binarisées en vue de l'utilisation de la méthode de modélisation présentée dans la partie précédente.

Série	Fraction volumique de noir	résistivité
A (5 min de mélangeage)	7.97%	$> 10^{12}$ Ohm.cm
A (5 min de mélangeage)	9.45%	$> 10^{12}$ Ohm.cm
A (5 min de mélangeage)	10.96%	$> 10^{12}$ Ohm.cm
A (5 min de mélangeage)	13.96%	10^5 Ohm.cm
D (5 min avec un mélangeur différent)	9.42%	10^6 Ohm.cm

TAB. 5.1 – *Les échantillons étudiés.*

5.2.2.1 Préparation des échantillons et observation

Les échantillons étudiés (Tab.5.1) font partie des séries présentées dans le chapitre 2. L'observation à l'aide d'un microscope électronique en transmission ne peut s'effectuer sans une préparation délicate du matériau à l'aide de la technique de cryomicrotomie. La matrice étant, comme le noir, constituée essentiellement de carbone, le contraste entre le noir et la matrice est d'autant plus grand que l'épaisseur de la lame est faible. En effet, pour les échantillons à forte teneur en noir de carbone (supérieure à 14% en fraction volumique), il nous a été impossible d'obtenir des lames d'épaisseurs suffisamment faibles pour que les micrographies présentent un contraste satisfaisant. L'épaisseur la plus faible obtenue sur ce type de matériau, à l'aide de cette technique, est de 50 nanomètres. Une fois les lames déposées sur des grilles de microscopies, leur observation a été effectuée au Service Commun de Microscopie électronique de l'Université de Bordeaux II, à l'aide d'un microscope électronique à transmission de type Philips CM 10. Les observations sont effectuées à un grandissement de X21000. Ce grandissement rend possible l'observation du noir de carbone, de ses agrégats et de leurs agglomérats (Fig.5.8).

5.2.2.2 Analyse d'images

Le but de ce traitement d'image est de simplifier l'information contenue dans ces clichés, sans en perdre l'essentiel, en obtenant une image binaire. Pour cela, nous devons, avant tout,

numériser les négatifs.

Numérisation des images

Les négatifs obtenus sont numérisés en niveau de gris, à l'aide d'un scanner de type Agfa DuoScan T1200. Un fois cette numérisation effectuée, il est possible de traiter les images sur ordinateur. A partir de l'image initiale représentant 4.5 × 3.6 μm^2, une sélection (3.6 × 3.6) μm^2 est faite, contenant 512 × 512 pixels, soit une résolution de 7.2 nanomètres par pixel.

Traitements numériques

Pour simplifier l'information contenue dans ces images en niveaux de gris, il est nécessaire d'extraire les zones sombres, représentant le noir de carbone, du fond clair appartenant à la matrice. Pour cela, nous appliquons aux images un filtre morphologique appelé « transformation chapeau haut de forme » qui correspond, en morphologie mathématique, au résidu de la fermeture (Annexe D : Fig. D3).

La taille de l'élément structurant utilisé pour la fermeture est de 5 pixels (soit environ 35 nanomètres). Cette opération permet d'éliminer les variations d'intensité d'éclairement introduites par des irrégularités d'épaisseur des lames.

L'image est ensuite seuillée manuellement, transformant l'image de niveau de gris (Figure 5.9) en image binaire (Figure 5.10). Le problème principal de cette méthode est le choix du seuil. Si le seuil est trop faible, l'image seuillée contient des pixels qui ne font pas partie du noir de carbone et qui font augmenter la fraction de l'image occupée par les noirs. Si le seuil est trop élevé, alors certains objets n'apparaissent pas, où seulement partiellement. Dans les deux cas, l'information concernant la répartition spatiale de noirs est faussée. La valeur du seuil ainsi que la taille de l'élément structurant utilisé pour réaliser la fermeture (Annexe D : Fig. D2) ont été choisis sur des critères visuels, de manière à ce que cette simplification de l'image initiale soit faite avec une perte minime d'informations sur la structure.

Les défauts restant sont éliminés après une érosion suivie d'une reconstruction. Ces différents traitements ont été effectués à l'aide du logiciel Micromorph.

5.2.2.3 Conclusion

L'information concernant la répartition spatiale des grains de noir de carbone, obtenue à l'aide du microscope en transmission, se trouve simplifiée par le traitement d'image. Les images

binaires obtenues vont être caractérisées dans le paragraphe suivant à l'aide de la mesure de covariance présentée dans le premier paragraphe.

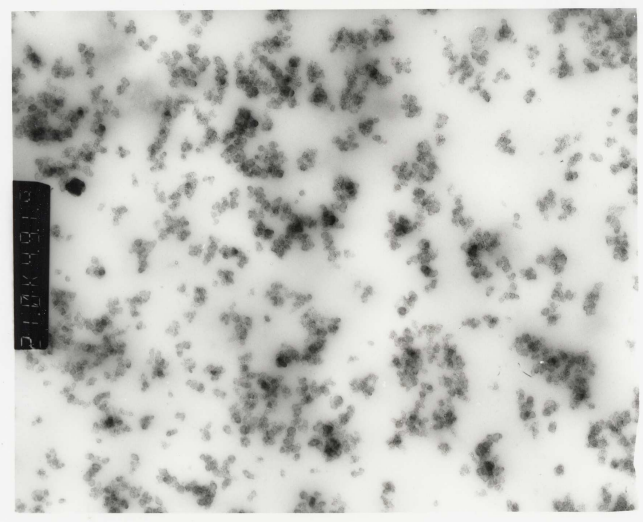


FIG. 5.8 – Image obtenue avec un agrandissement X21000 en microscopie électronique en transmission, représentant une surface de 4.5 X 3.6 μm^2 de l'échantillon chargé à 7.97% en noir de carbone

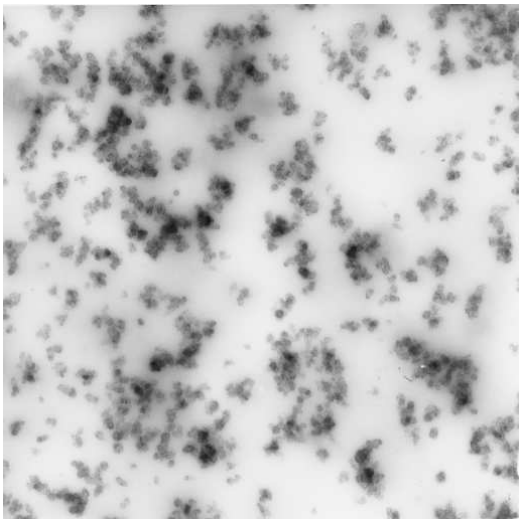


FIG. 5.9 – Selection de l'image obtenue avec un agrandissement X21000 en microscopie électronique en transmission, représentant une surface de 3.6 X 3.6 μm^2 de l'échantillon chargé à 7.97% en noir de carbone

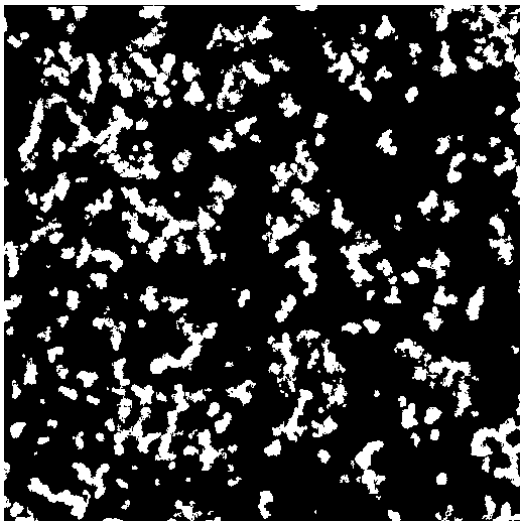


FIG. 5.10 – *Image binaire obtenue après les traitements numériques*

5.3 Résultats

Nous présentons, dans cette partie, les résultats des mesures effectuées sur les images binarisées. La courbe de covariance est ensuite paramétrée à l'aide de l'expression analytique de la covariance du modèle ISB (équa.5.5).

Enfin, à partir des paramètres obtenus, nous simulons des lames 2D épaisses que nous comparons aux images de transmission. Après avoir corrigé la densité du schéma A_1 de l'effet de l'épaisseur, nous présentons des simulations de la structure tridimensionnelle des échantillons étudiés.

5.3.1 Mesure de la covariance

Cette mesure correspond à la probabilité pour qu'un bipoint distant de h soit inclus dans la phase correspondant à la matrice. Comme on l'a vu dans le premier chapitre, il est possible d'obtenir l'expression analytique de la covariance du complément du modèle ISB.

Cette mesure est effectuée sur les images binaires, à l'aide du logiciel Micromorph, et est obtenue en mesurant la surface du complémentaire A^c de la phase grain (phase matrice), érodé par le segment h. Cette mesure est normalisée par la surface de l'image érodée. Pour chaque image, deux mesures de covariance sont effectuées (direction du segment h verticale et horizontale). Ce que l'on appellera par la suite « covariance mesurée » correspond à une moyenne des mesures de covariance sur, au minimum, trois images soit donc un minimum de six mesures.

Afin de faciliter le paramétrage, il est possible de fixer certains paramètres dont nous connaissons la valeur. Le noir de carbone utilisé (N347) est constitué de particules élémentaires de diamètre allant de 26 à 30 nanomètres ($2.r_1$), formant des agrégats d'une centaine de nanomètres ($2.r_2$) (chapitre 2). De plus, le produit des densités des trois schémas booléens devant être équivalent à la fraction surfacique mesurée par la covariance à $h = 0$ (équa.5.7), il reste deux densités et un diamètre $2.r_3$ à déterminer.

Comme nous l'avons précisé dans une précédente partie, la densité du schéma booléen dont la structure est la plus petite par rapport à l'épaisseur de la lamelle doit être corrigée. Pour cela, la formule $q = q^{* \frac{1}{1+\frac{3e}{4r}}}$ nous permet d'effectuer cette correction. Il est à noter que la variable e influence fortement la fraction volumique corrigée q. La valeur de l'épaisseur a été déterminée en utilisant l'AFM en mode contact comme un profilomètre. Elle est en général de l'ordre de 60 nanomètres.

Les figures 5.11 à 5.14 présentent les courbes de covariance mesurées, les courbes de covariance calculées à l'aide de l'expression de la covariance théorique du complémentaire du modèle ISB (équa.5.6) et les paramètres obtenus. Les paramètres présentés dans ces tableaux sont obtenus par paramétrage de la courbe de covariance mesurée de la matrice. La dernière colonne correspond aux densités des schémas du modèle ISB d'une lame d'épaisseur nulle appelées densités à épaisseur nulle. Comme précisé précédemment, dans cette première approche, seule la densité du premier schéma est corrigée par la formule 5.17 et l'on considère que les densités des deux autres schémas sont identiques dans une lame mince d'épaisseur 60nm et dans une section d'épaisseur nulle.

De plus, dans cette première approche, le paramétrage effectué tient compte des caractéristiques connues du matériau (particules de 30 nanomètres de diamètres regroupés en agrégats de moins d'une centaine de nanomètres avec des zones d'exclusion de quelques centaines de nanomètres).

L'information relative à la structure du matériau est maintenant simplifiée et reliée à six paramètres de structures.

5.3.2 Simulations de lames minces

Par paramétrage de la courbe de covariance mesurée, nous avons obtenu les paramètres de structures de trois schéma booléens de sphères.

Afin de simuler les images de lames minces, on doit définir la surface d'observation (SO) et le volume de simulation (VS). SO correspond à la surface observée en MET ($3.6 \times 3.6 \mu m^2$).

VS doit être plus grand que SO si l'on veut tenir compte du fait que des particules élémentaires

ayant leur centre situé à l'extérieur de SO peuvent avoir une portion de leurs sphères qui appartienne à SO.

Pour tenir compte de cela, les côtes de VS doivent être supérieures à celles de SO de deux rayons de sphères.

Donc $SO = l \times l$ avec $l = 3.6\mu m$

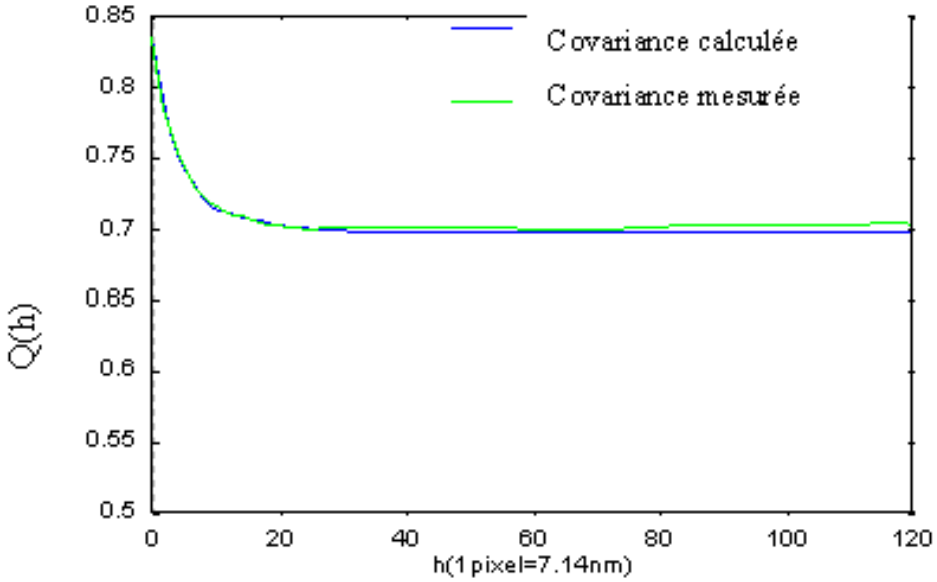
et $VS = (r_1 + l + r_1) \times (r_1 + l + r_1) \times (2.r_1)$

Dans VS, on implante des points aléatoirement sur lesquels on positionne des sphères de diamètres $2.r_1$. On implante des sphères jusqu'à ce que le volume des sphères ou parties de sphères appartenant à SO occupe une fraction de surface d'observation (SO) égale à p_1.

On procède de la même façon pour les deux autres schémas.

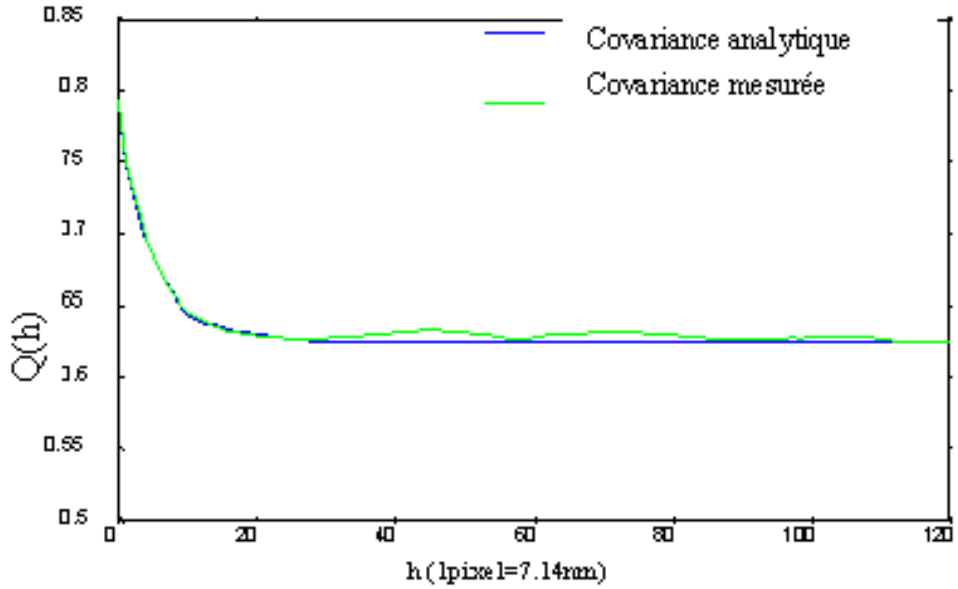
Une fois les surfaces d'observation SO (image 2D) des trois schémas obtenues, on effectue leur intersection comme illustrée sur la figure 5.4 dans la partie précédente. Les images obtenues par cette première méthode de simulation sont comparées aux structures réelles observées en microscopie électronique en transmission (Fig.5.16 à Fig.5.21). Il est à noter que cette méthode correspond à une simulation de l'image de lames minces (intersection de trois images 2D) et non pas à une simulation de trois structures tridimensionnelles dont l'intersection est projetée à travers une épaisseur e sur plan. De plus, cette méthode implique que toutes les réalisations s'accordent avec la fraction volumique expérimentale. Cette première façon de procéder ne tient donc pas compte des fluctuations de fraction volumique suivant les zones observées.

Afin de rendre compte de cet effet, une méthode consiste à déterminer le nombre de points à implanter afin que les sphères positionnées dessus occupent en moyenne (sur un grand nombre de réalisations) une fraction de surface égale à p_1, p_2 ou p_3. Ceci permet d'obtenir des fluctuations de fraction volumique d'une image simulée à une autre. Cette méthode sera utilisée dans la construction du second modèle (Agrégats de sphères).



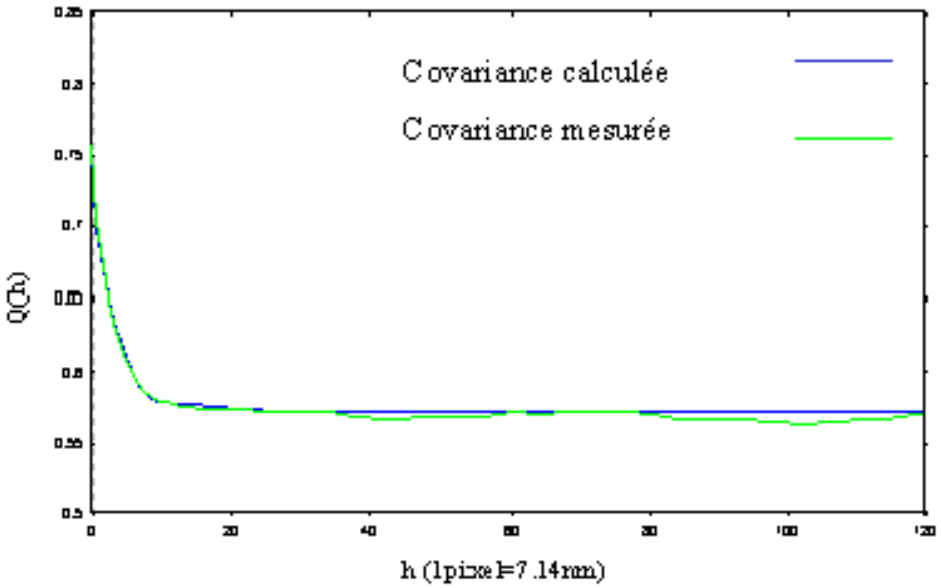
	Diamètre des sphères	Densités obtenues par paramétrage	Densités à épaisseur nulle
Schéma A1	30nm	89%	43.2%
Schéma A2	77nm	43%	43%
Schéma A3c	230nm	56.9%	56.9%
	épaisseur	60nm	8%

FIG. 5.11 – *Paramètres de structures obtenus par paramétrage de la courbe de covariance mesurée pour l'échantillon chargé à 7.97% en noir (série A) ainsi que ceux relatifs à une section d'épaisseur nulle*



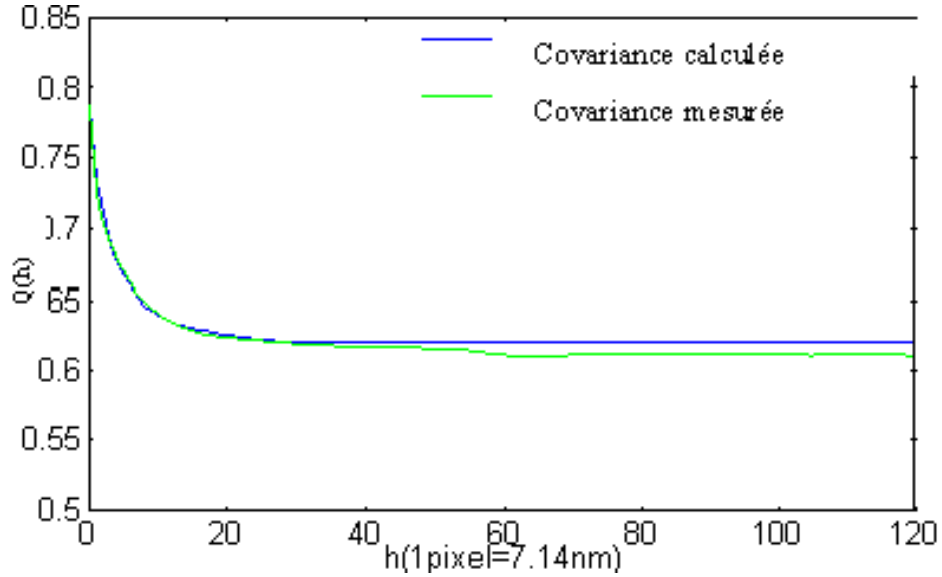
	Diamètre des sphères	Densités obtenues par paramétrage	Densités à épaisseur nulle
Schéma A1	30nm	88%	41.9%
Schéma A2	85nm	42%	42%
Schéma A3c	230nm	43.5%	43.5%
	épaisseur	60nm	9.95%

FIG. 5.12 – *Paramètres de structures obtenus par paramétrage de la courbe de covariance mesurée pour l'échantillon chargé à 9.45% en noir (série A) ainsi que ceux relatifs à une section d'épaisseur nulle*



	Diamètre des sphères	Densités obtenues par paramétrage	Densités à épaisseur nulle
Schéma A1	30nm	82%	35.5%
Schéma A2	77nm	36%	36%
Schéma A3c	250nm	17%	17%
	épaisseur	60nm	10.6%

FIG. 5.13 – *Paramètres de structures obtenus par paramétrage de la courbe de covariance mesurée pour l'échantillon chargé à 10.96% en noir (série A) ainsi que ceux relatifs à une section d'épaisseur nulle*



	Diamètre des sphères	Densités obtenues par paramétrage	Densités à épaisseur nulle
Schéma A1	30nm	75%	29.9%
Schéma A2	85nm	52%	52%
Schéma A3c	220nm	45.6%	45.6%
	épaisseur	60nm	8.45%

FIG. 5.14 – *Paramètres de structures obtenus par paramétrage de la courbe de covariance mesurée pour l'échantillon chargé à 9.42% en noir (série D) ainsi que ceux relatifs à une section d'épaisseur nulle*

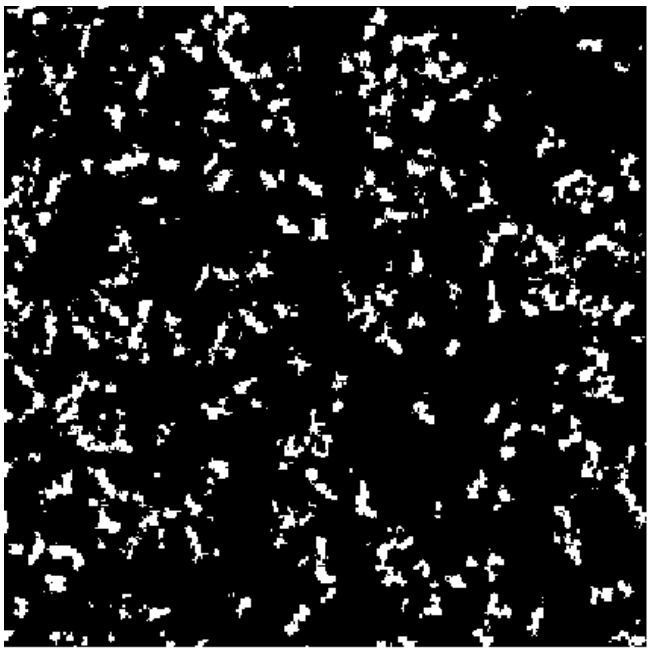


FIG. 5.15 – *Image réelle d'une lame mince de l'échantillon chargé à 7.97% en noir de carbone (série A)*

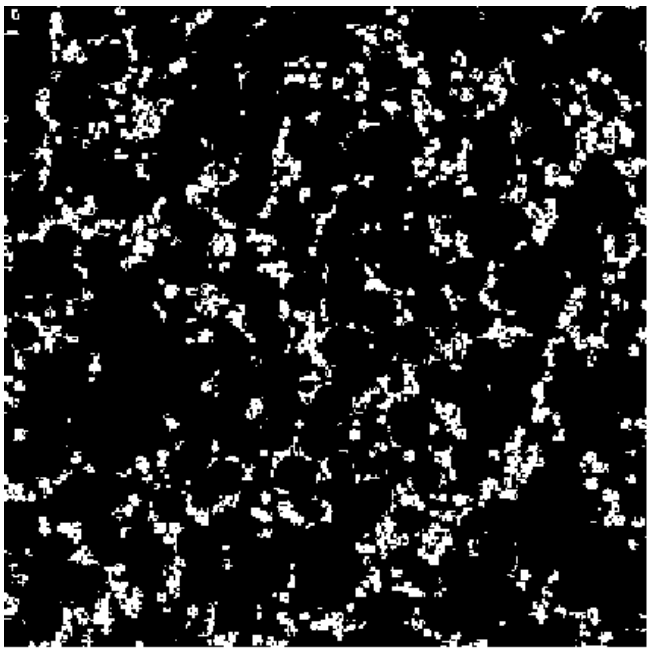


FIG. 5.16 – *Image simulée d'une lame mince de l'échantillon chargé à 7.97% en noir de carbone (série A)*

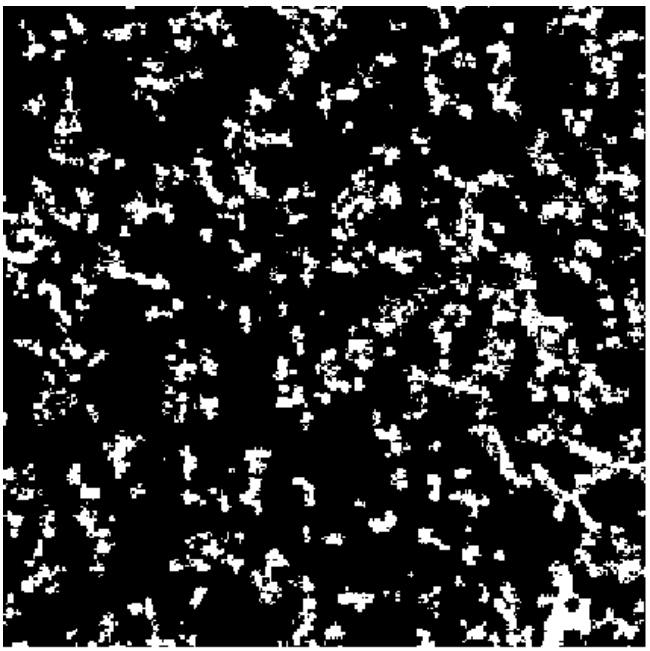


FIG. 5.17 – *Image réelle d'une lame mince de l'échantillon chargé à 9.45% en noir de carbone (série A)*

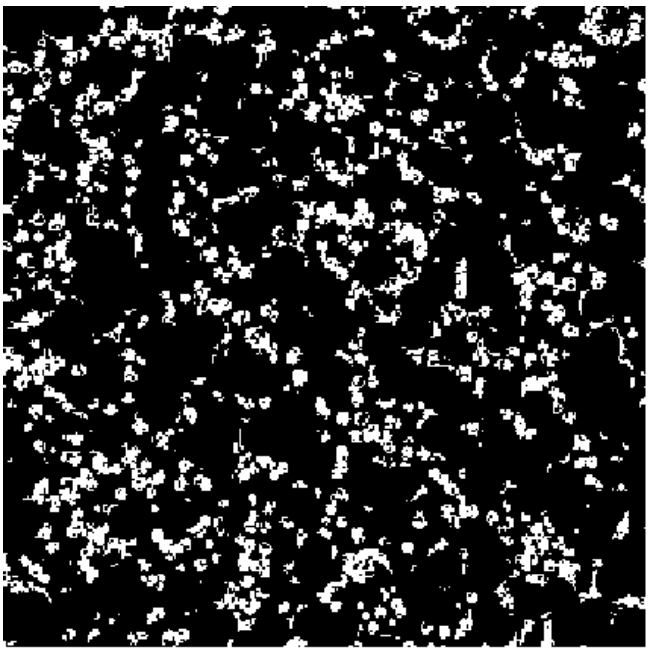


FIG. 5.18 – *Image simulée d'une lame mince de l'échantillon chargé à 9.45% en noir de carbone (série A)*

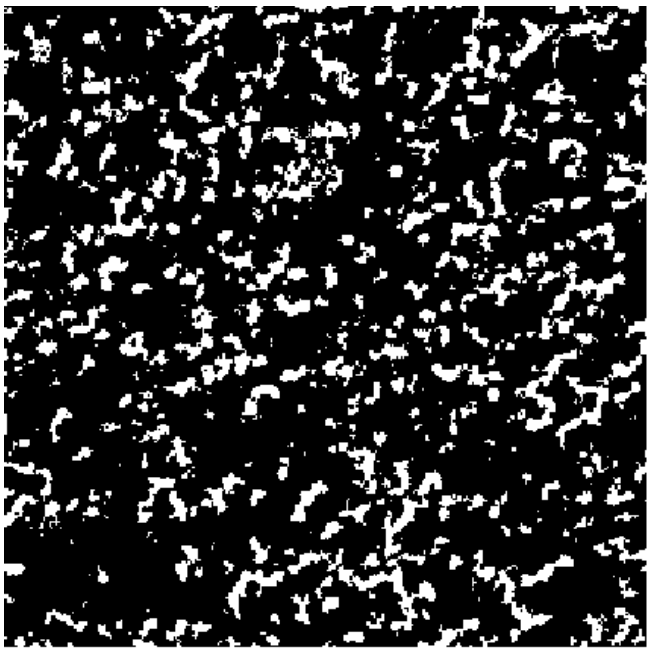


FIG. 5.19 – *Image réelle d'une lame mince de l'échantillon chargé à 10.96% en noir de carbone (série A)*

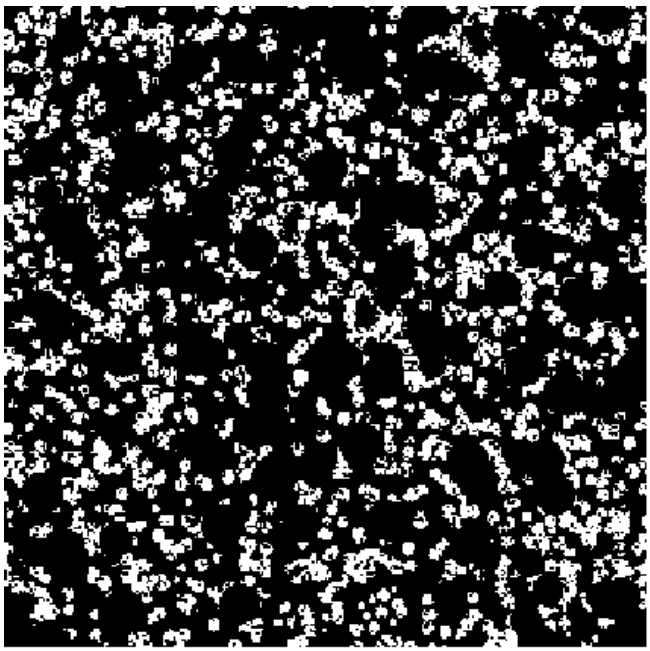


FIG. 5.20 – *Image simulée d'une lame mince de l'échantillon chargé à 10.96% en noir de carbone (série A)*

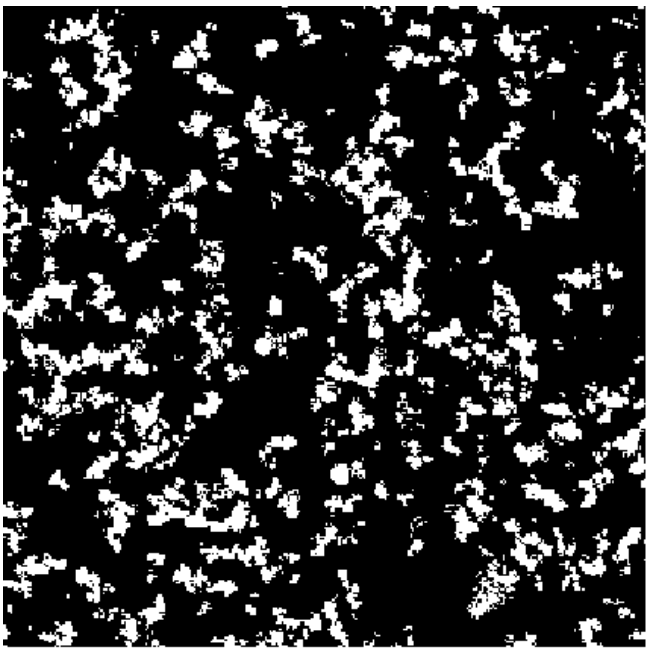


FIG. 5.21 – *Image réelle d'une lame mince de l'échantillon chargé à 9.42% en noir de carbone (série D)*

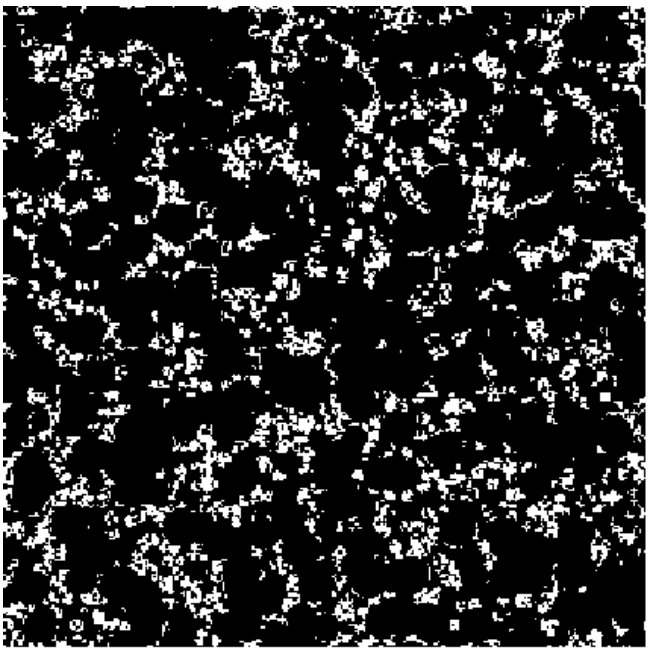


FIG. 5.22 – *Image simulée d'une lame mince de l'échantillon chargé à 9.42% en noir de carbone (série D)*

5.3.3 Reconstruction 3D

Pour reconstruire tridimensionnellement la structure des différents échantillons, on utilise la même méthode que précédemment. Les paramètres de structures utilisés sont ceux d'une section à épaisseur nulle. En effet, dans le cas de sphères, les paramètres de structures d'une lame de section nulle (section 2D) sont les mêmes que ceux à trois dimensions.

Pour ces reconstructions, on considérera un volume d'observation VO et non plus une surface SO. VO et VS sont des cubes de même centre, de coté $750nm$ pour VO et $(750nm + 2r)$ pour VS.

$r = r_1$, r_2 ou r_3 selon le schéma simulé.

Pour ces simulations tridimensionnelles, on implante des sphères dans VS jusqu'à ce que la fraction volumique qu'elles occupent dans VO soit égale à la densité p (densité dans une section d'épaisseur nulle).

Une fois les trois schémas simulés, on effectue leur intersection.

Les différents schémas et leurs intersections sont représentés sur les figures 5.23 à 5.30.

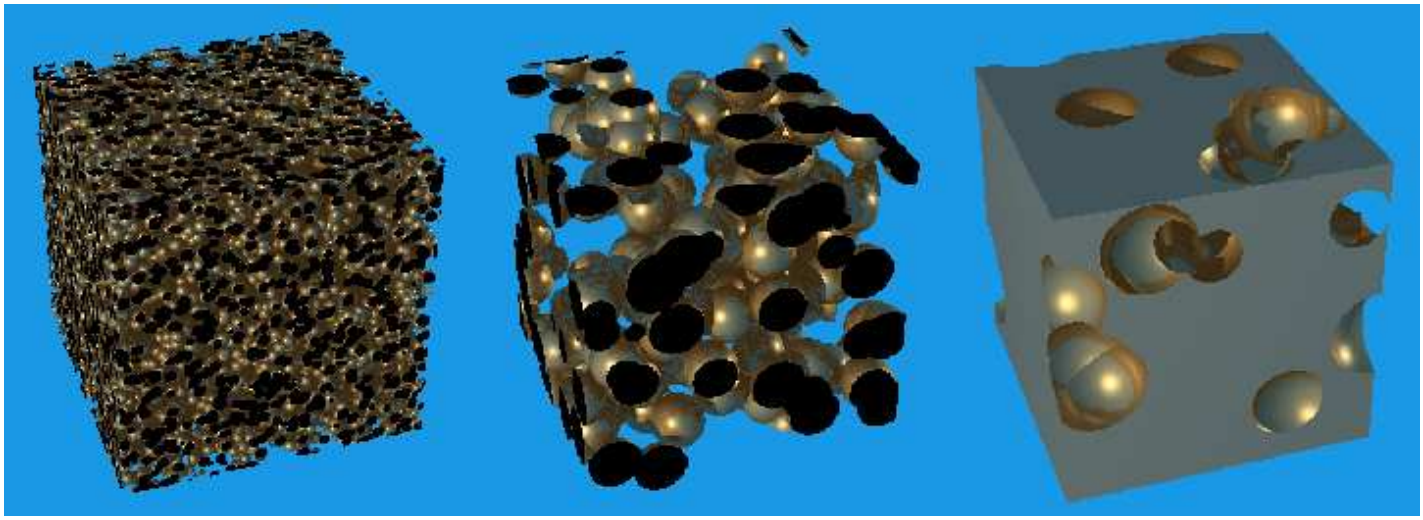


FIG. 5.23 – Les trois schémas A_1, A_2 et A_{3c} servant à représenter l'échantillon chargé à 7.97% en noir (Série A)

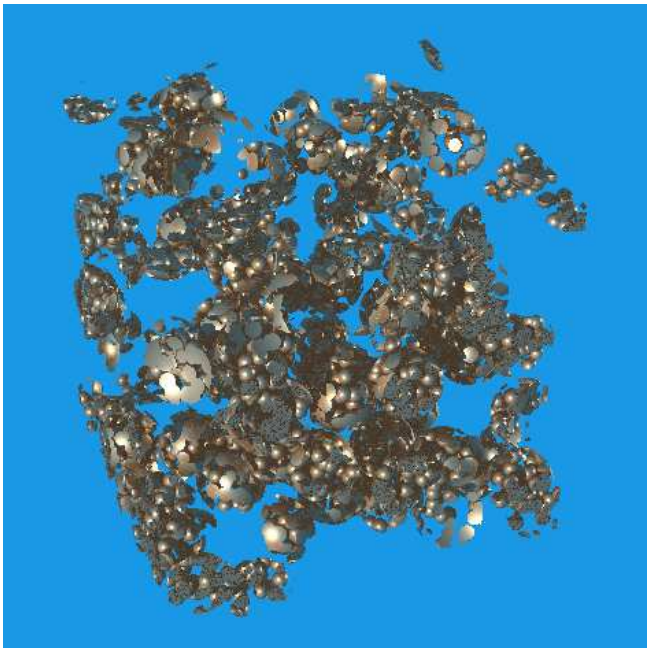


FIG. 5.24 – Intersection de A_1, A_2 et A_{3c} représentant la structure 3D de l'échantillon chargé à 7.97% en noir (Série A)

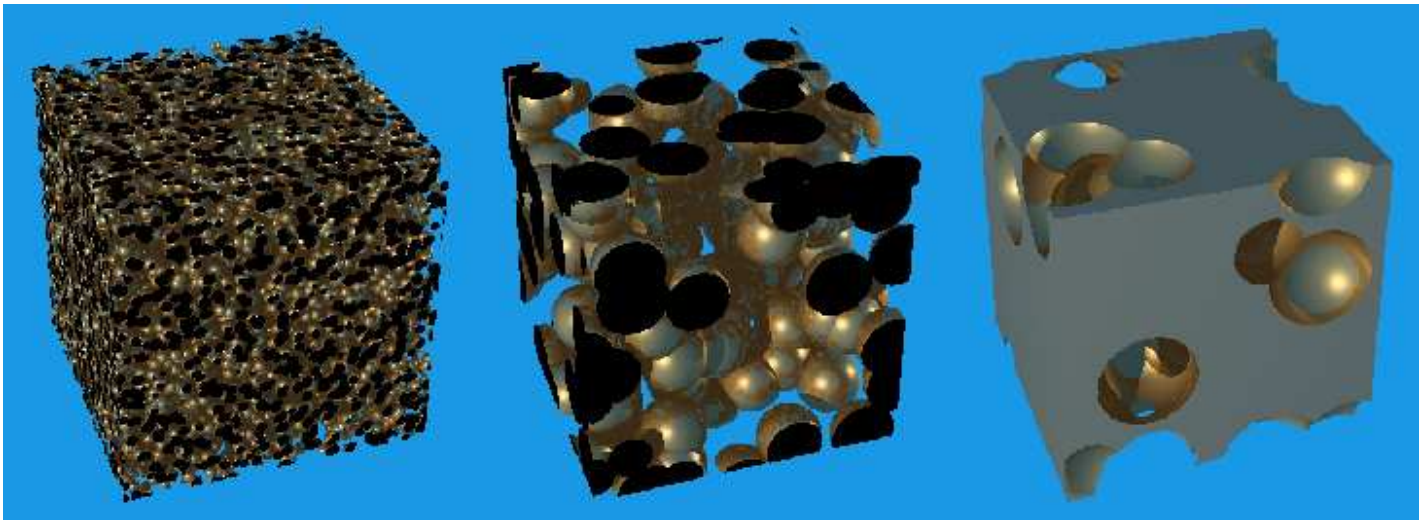


FIG. 5.25 – Les trois schémas A_1, A_2 et A_{3c} servant à représenter l'échantillon chargé à 9.45% en noir (Série A)

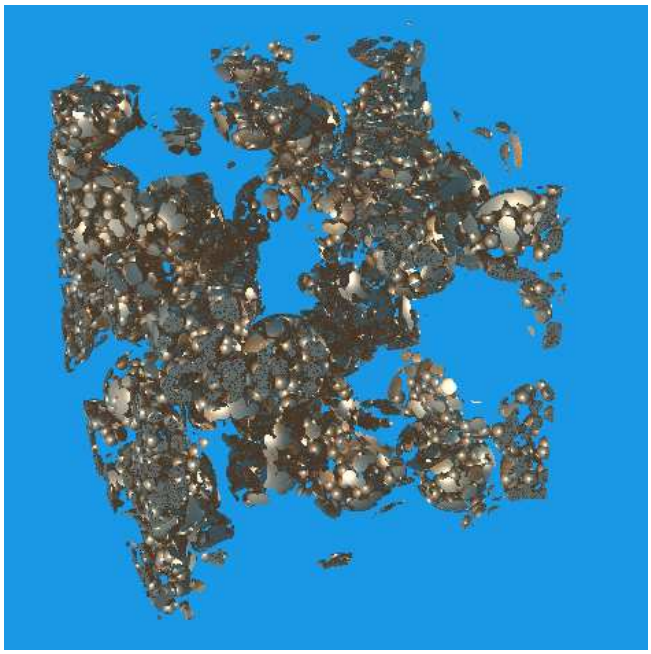


FIG. 5.26 – Intersection de A_1, A_2 et A_{3c} représentant la structure 3D de l'échantillon chargé à 9.45% en noir (Série A)

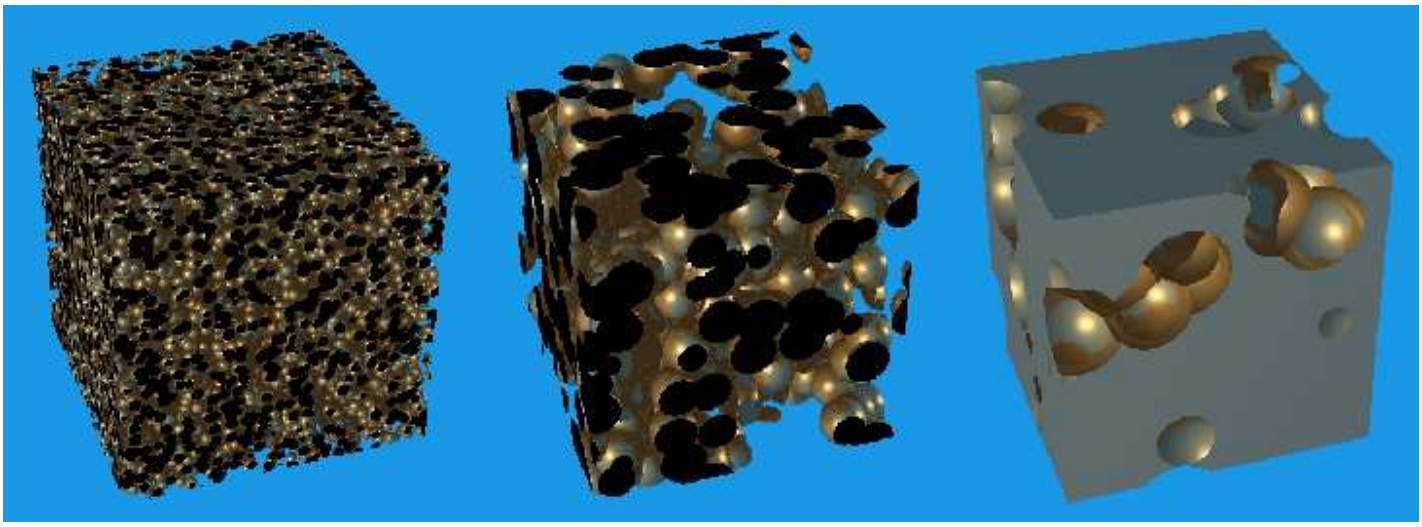


FIG. 5.27 – Les trois schémas A_1, A_2 et A_{3c} servant à représenter l'échantillon chargé à 10.96% en noir (Série A)

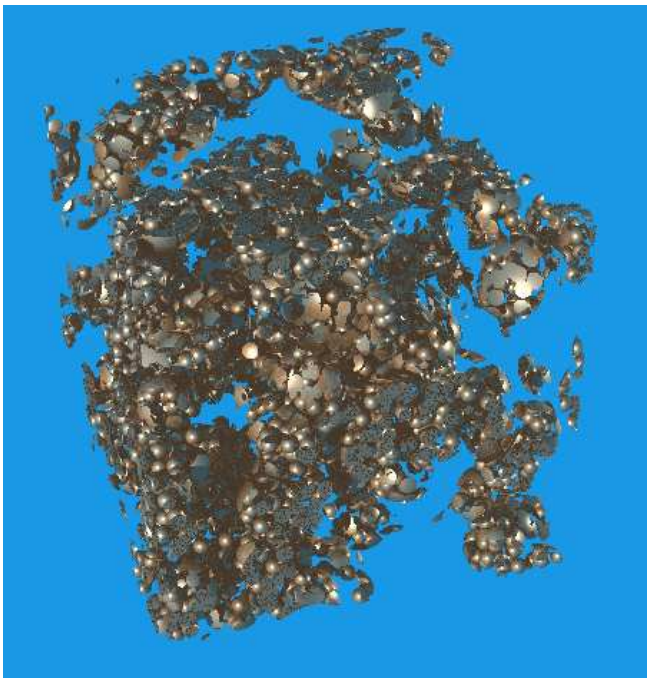


FIG. 5.28 – Intersection de A_1, A_2 et A_{3c} représentant la structure 3D de l'échantillon chargé à 10.96% en noir (Série A)

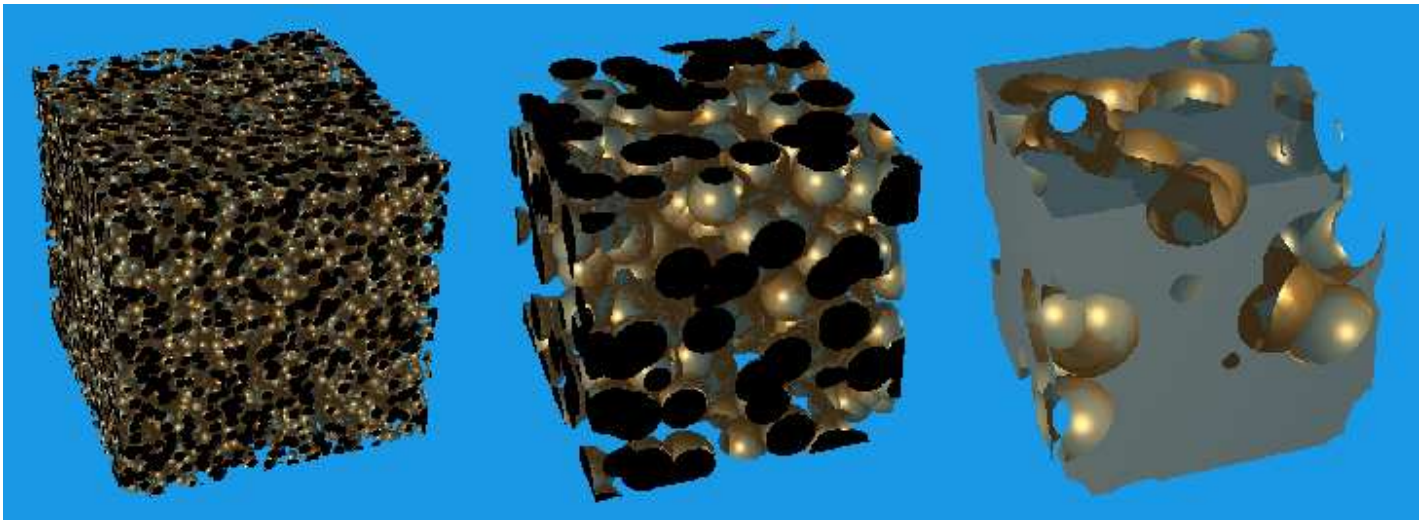


FIG. 5.29 – Les trois schémas A_1, A_2 et A_{3c} servant à représenter l'échantillon chargé à 9.42% en noir (Série D)

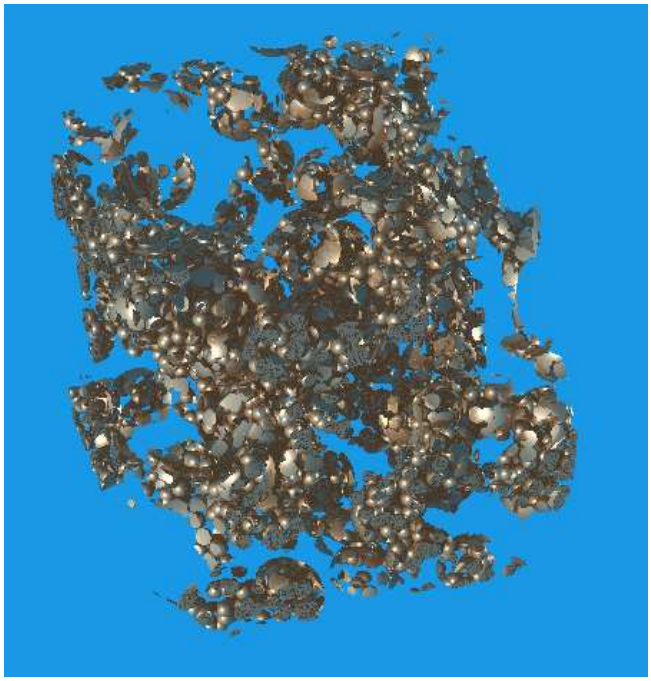


FIG. 5.30 – Intersection de A_1, A_2 et A_{3c} représentant la structure 3D de l'échantillon chargé à 9.42% en noir (Série D)

5.3.4 Discussion

Plusieurs remarques peuvent être faites à partir de ces résultats.

L'avantage principal de cette première approche est qu'elle permet de simuler, relativement aisément, des structures tridimensionnelles : on obtient une fraction volumique dans la structure finale qui correspond au produit des fractions des trois schémas ($p = p_1.p_2.q_3$).

Toutefois, elle comporte plusieurs inconvénients. Tout d'abord, les structures obtenues sont constituées essentiellement de calottes de sphères qui peuvent, par la suite, rendre difficile une étude des propriétés physiques (connectivité des particules au sein de la structure). Ensuite, avant d'envisager une étude des variations des paramètres de structures suivant le mode d'élaboration, nous devons nous interroger sur les barres d'erreurs de ces paramètres. Dans cette première approche, les paramètres de taille (r_1, r_2 et r_3) ont été fixés à partir des caractéristiques du matériau. Les densités obtenues par ce paramètrage peuvent être très dépendantes de la binarisation, du nombre d'images considérées, de l'épaisseur de la coupe etc... Nous avons aussi considéré que l'épaisseur des coupes était faible par rapport à la taille de la structure des schémas A_2 et A_3 et nous avons négligé l'effet de l'épaisseur sur les paramètres de ces deux schémas. Toutefois, il est possible qu'une épaisseur de coupe de 60 nanomètres ait une influence non négligeable sur les paramètres de ces deux schémas obtenus par paramétrage. Enfin, comme nous l'avons précisé, cette première approche se base sur une approximation de la fonction de covariance du modèle ISB observé en section épaisse.

Au vu de ces remarques, il paraît nécessaire, d'une part, d'utiliser un nouveau modèle qui permette d'obtenir des structures tridimensionnelles dont nous pourrons étudier les propriétés physiques et, d'autre part, d'étudier de façon approfondie les différentes étapes qui mènent à la détermination des paramètres de structures. La dernière partie de ce chapitre y sera consacrée.

5.4 Modèle d'agrégats de sphères

Ce nouveau modèle [104] est également basé sur une combinaison de schémas booléens. Il utilise trois schémas booléens de sphères. Nous présentons ici la méthode de construction de ce modèle puis nous étudions, à l'aide de celui-ci, l'effet de l'épaisseur sur les paramètres de structures des différents schémas.

5.4.1 Condition de construction

Soient, comme précédemment A_1, A_2 et A_3, trois schémas booléens de sphères, de rayons r_1, r_2 et r_3, modélisant respectivement les particules de noirs de carbone, les agrégats et les zones d'exclusion. Dans cette partie, r_1 et r_2 sont fixes et r_3 suit une loi exponentielle (voir partie 5.1.4.1). La méthode de simulation consiste à ne conserver dans la structure finale que les sphères de A_1 dont le centre appartient aux sphères A_2, lesquelles ont leur centre appartenant au complémentaire de A_3 (A_{3c}). Ce modèle d'agrégats de sphères multi-échelles s'interpénétrant sera appelé, par la suite, modèle AS.

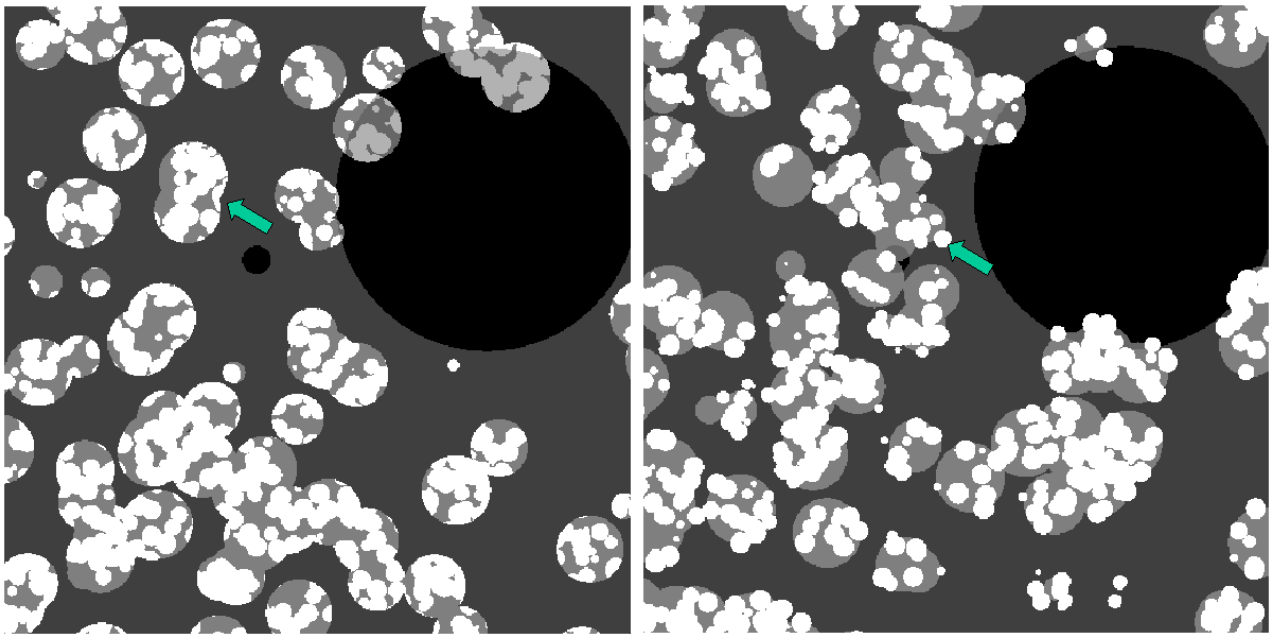


FIG. 5.31 – Comparaison des deux types de modèles. A gauche : modèle ISB. A droite : modèle AS. Les particules sont représentées en blancs, les zones des agrégats en gris clair et zones d'exclusion en noir. Les paramètres de simulations sont r_1=60nm, p_1=0.60, r_2=200nm, p_2=0.40, r_3=300nm, p_3=0.10

Les deux types de modèles sont illustrés sur la figure 5.31 par une simulation. Chaque

image représente une section (2D) d'une simulation tridimensionnelle utilisant la combinaison de trois schémas booléens de sphères. Ces sections permettent de mettre en évidence la différence entre les deux modes de construction. On observe, pour le modèle AS (image de droite Fig.5.31(pointeur)), la partie de la particule élémentaire qui est conservée dans la structure finale n'appartenant pas à la sphère de l'agrégats mais dont le centre y est inclus. *A contrario*, la représentation des structures tridimensionnelles simulées par le modèle ISB implique des morphologies composées d'intersections entre sphères de particules, sphères d'agrégats et zones d'exclusion (image de gauche Fig.5.31(pointeur)).

Le modèle AS possède deux avantages sur le modèle ISB :

- il facilite une étude ultérieure des propriétés physiques des structures simulées (conduction électrique, comportement mécanique....) ;
- il décrit plus fidèlement que le modèle ISB la structure d'agrégats de particules de formes sphériques présente dans ces matériaux.

Toutefois ce modèle présente, en partie, le même inconvénient que le modèle ISB :

- l'expression théorique de la covariance de ce modèle AS reste inconnue à épaisseur e (comme pour le modèle ISB) mais aussi à épaisseur nulle.

Cette remarque implique qu'il sera nécessaire de passer par des facteurs corrigeant les densités des différents schémas afin d'obtenir une structure finale ayant la densité de particules désirée ($p_{final} \neq p_1.p_2.(1-p_3)$). Ceci est dû au « débordement » de la particule A_1 dans la sphère d'agrégats A_2 et à celui de la sphère d'agrégats dans la sphère d'exclusion A_3.

A ce stade, nous sommes capables de simuler des structures tridimensionnelles en utilisant le modèle AS. Nous sommes aussi en mesure d'effectuer des sections d'épaisseur donnée dans ces structures tridimensionnelles et d'en obtenir la projection, modélisant ainsi à la fois la microtomie et l'observation faite en MET.

Nous devons maintenant nous intéresser au paramétrage de la mesure effectuée sur ces projections. Les paramètres obtenus à l'aide de la fonction de paramétrage appelés par la suite paramètres « apparents » sont différents des paramètres de structure des schémas booléens utilisés pour simuler les structures 3D que nous nommerons à présent paramètres « vrais » .

La partie qui suit sera consacrée à la mesure de cet écart entre les paramètres de structures apparents (r_i^*, p_i^*) et les paramètres vrais (r_i, p_i). La fonction exacte de transformation entre paramètres vrais et apparents n'existant pas, nous utiliserons une méthode basée sur une approximation de cette fonction afin d'étalonner cet écart entre les r_i^*, p_i^* et les r_i, p_i.

5.4.2 Étalonnage de l'effet d'épaisseur

Les différentes étapes de cette méthode sont les suivantes :

- Simulation d'agrégats de sphères multi-échelles de paramètres vrais $p_1, r_1, p_2, r_3, p_3, r_3$ situées autour de valeurs réalistes ;
- Section de lames d'épaisseur e dans le matériau virtuel (microtomie) ;
- Projection de la structure présente dans la tranche d'épaisseur e sur un plan (MET) ;
- Mesure de la covariance de la structure projetée sur ces plans ;
- Paramétrage de la courbe de covariance mesurée avec la fonction C(h) (équa.5.15) et extraction des paramètres apparents : $p_1^*, r_1^*, p_2^*, r_2^*, p_3^*, r_3^*$;
- Etude des transformations suivant e de $p_1 \rightarrow p_1^*$, $r_1 \rightarrow r_1^*$, $p_2 \rightarrow p_2^*$ *etc.*

$$C(h) = 1 - 2p_1p_2p_3 + P(h) \tag{5.15}$$

avec

$$P(h) = (1 - 2q_1 + C_1^*(h))(1 - 2q_2 + C_2(h))P_3(h) \tag{5.16}$$

avec $C_1(h)^*$, la covariance apparente d'un schéma booléen de sphères dilaté par une épaisseur e pour $h < 2R$,

$$C_1(h)^* = C_1(h).q^{\frac{3e}{4R}(1+\frac{h}{R}-\frac{h^2}{4R^2})} \tag{5.17}$$

Comme nous l'avons déjà précisé, la fonction de correction d'épaisseur de la covariance du modèle ISB, et *a fortiori* du modèle AS, est indéterminée. Nous utilisons alors la fonction C(h) (équa.5.15) comme approximation de la covariance du modèle AS à épaisseur e. C'est dans le cadre de cette deuxième approximation qu'est effectuée cette méthode d'étalonnage de l'effet de l'épaisseur. Grâce à cette méthode, on peut, de façon rapide, obtenir un nombre conséquent de simulations de sections (plusieurs centaines), ce qui permet d'effectuer une moyenne sur un nombre important de mesures de covariance d'un même échantillon. Il est à noter qu'avec ces simulations on se place dans le cas où, expérimentalement, l'image obtenue est le résultat d'une coupe, d'une projection et d'une binarisation parfaites. La dernière étape concernant l'étude de la transformation entre les paramètres vrais et apparents est développée dans le paragraphe suivant.

5.4.2.1 Transformation des paramètres vrais en paramètres apparents

On peut décrire la transformation des paramètres vrais en paramètres apparents de la façon suivante :

$$\overrightarrow{V} = (\overline{\overline{1}} + \overline{\overline{M_0}} + e.\overline{\overline{M_1}} + e^2.\overline{\overline{M_2}}).\overrightarrow{A}$$

où $\overrightarrow{V}$ est un vecteur représentant les paramètres vrais $(p_1, r_1, p_2, r_2, p_3, r_3)$
et $\overrightarrow{A}$ est un vecteur représentant les paramètres apparents $(p_1^*, r_1^*, p_2^*, r_2^*, p_3^*, r_3^*)$.

Les termes $\overline{\overline{M_0}}$, $\overline{\overline{M_1}}$ et $\overline{\overline{M_2}}$ sont des matrices 6×6 dont les coefficients correspondent aux facteurs correctifs à appliquer aux différents paramètres.

Selon les valeurs de e et des paramètres vrais et suivant les valeurs des paramètres apparents obtenus, nous déterminons les coefficients des matrices $\overline{\overline{M_1}}$ et $\overline{\overline{M_0}}$ par minimisation de $||V - (1 + \overline{\overline{M_0}} + e.\overline{\overline{M_1}}).A||^2$.

Une fois les coefficients déterminés, il est possible d'effectuer la démarche inverse, c'est-à-dire d'obtenir les paramètres vrais à partir des paramètres apparents, obtenus de la courbe de covariance mesurée sur une image de lame mince. L'ensemble de la méthode d'étalonnage est illustré sur la figure 5.32. Ceci a été effectué à partir de trois images (MET), préalablement binarisées, correspondant à des teneurs en noir différentes. Il est à noter que les valeurs obtenues dépendent de la valeur de e fixée. Les figures 5.33 à 5.35 représentent des simulations de lames minces d'épaisseur 60 nanomètres utilisant le modèle AS effectuées à partir des paramètres obtenus par cette méthode d'étalonnage. Le tableau 5.2 présente les valeurs des paramètres de simulation des images. Les images simulées sont comparées aux images réelles obtenues en transmission.

5.4.2.2 Discussion

On remarque, tout d'abord, que qualitativement les simulations ne paraissent pas très différentes des images réelles.

Dans la partie précédente, nous nous étions interrogés sur les barres d'erreurs des paramètres obtenus.

Un début de réponse est donnée par les résultats obtenus .

Si on laisse tous les paramètres libres dans la fonction de paramétrage, celle-ci décèle dans la courbe de covariance mesurée seulement deux schémas booléens. Ceci signifie qu'à partir d'une seule image on ne décèle pas la présence, par ce paramétrage, d'un troisième schéma représentant les zones d'exclusion. Il est possible qu'un ensemble statistique beaucoup plus important, constitué d'une trentaine d'images, soit nécessaire à la mise en évidence des zones d'exclusion.

De plus, le paramétrage s'effectue avec un schéma A_1 de sphères de 58 nm de diamètres,

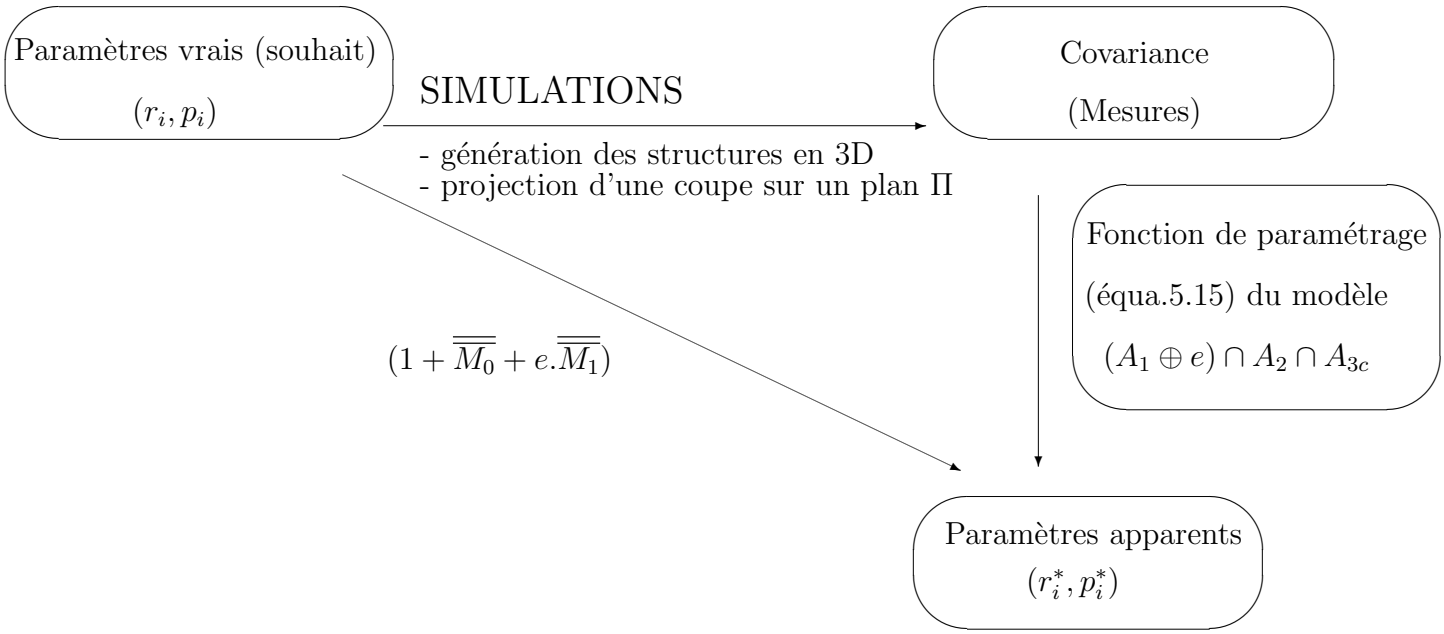


FIG. 5.32 – Méthode d'étalonnage de l'effet de l'épaisseur sur les paramètres vrais

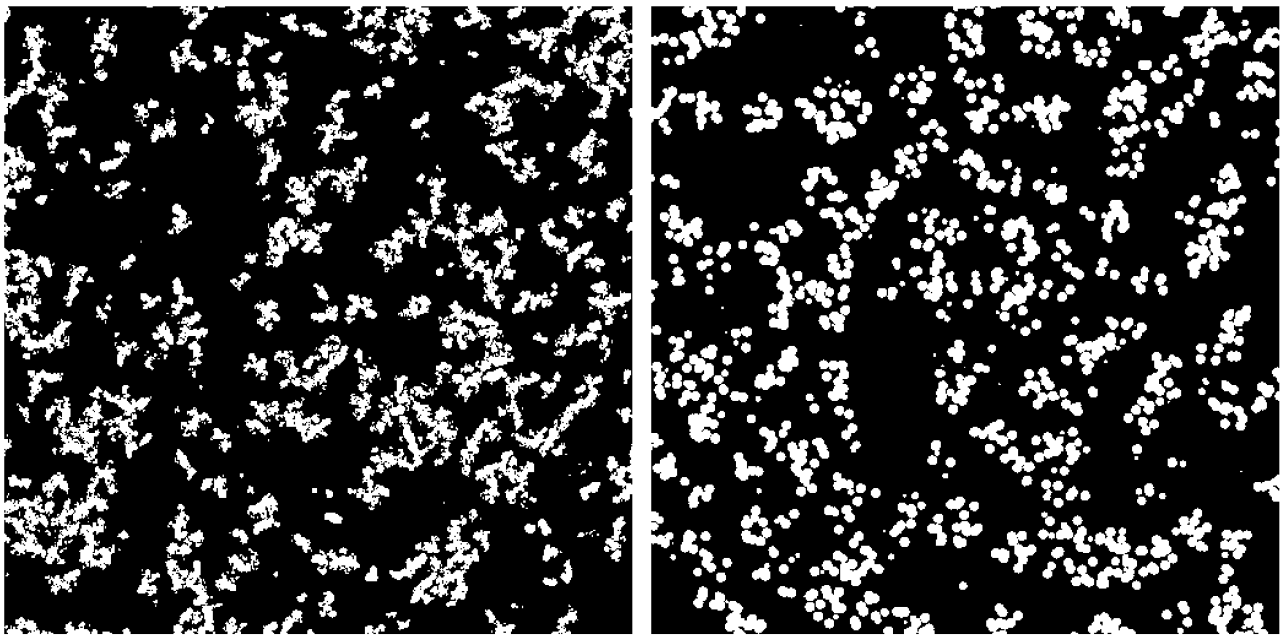


FIG. 5.33 – Comparaison d'une image réelle de taille $3.6 \times 3.6 \mu m^2$ d'une lame mince de l'échantillon chargé à 7.97% en noir de la série A (à gauche) et d'une image simulée (à droite).

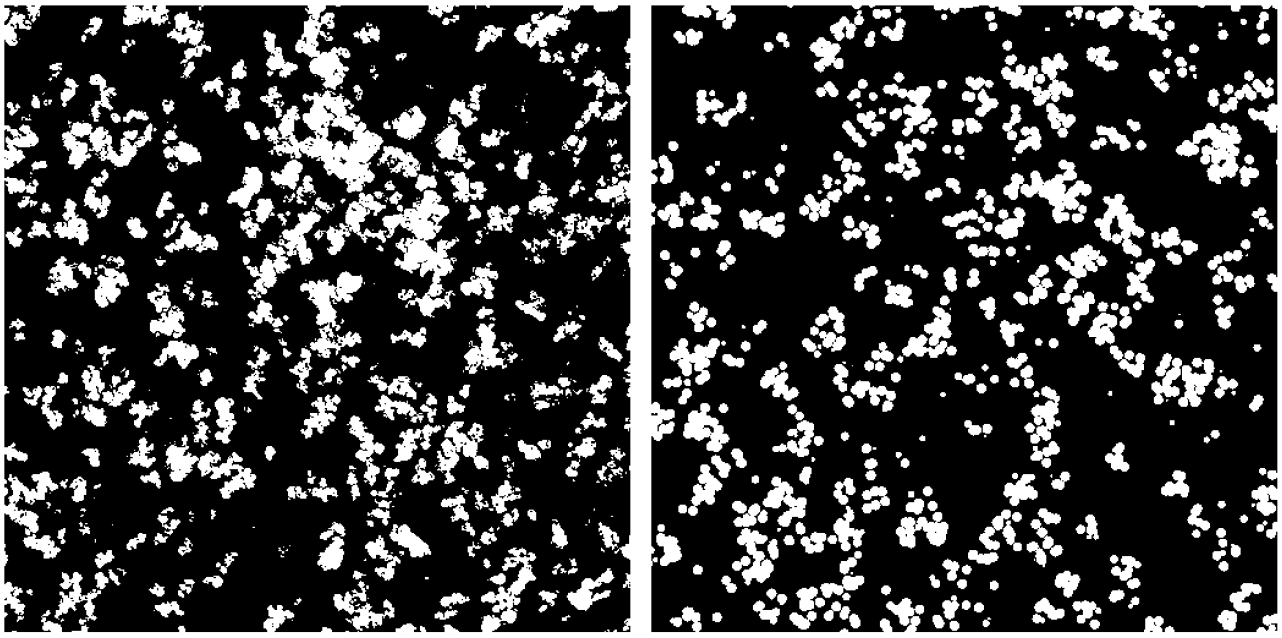


FIG. 5.34 – Comparaison d'une image réelle de taille $3.6 \times 3.6 \mu m^2$ d'une lame mince de l'échantillon chargé à 9.45% en noir de la série A (à gauche) et d'une image simulée (à droite).

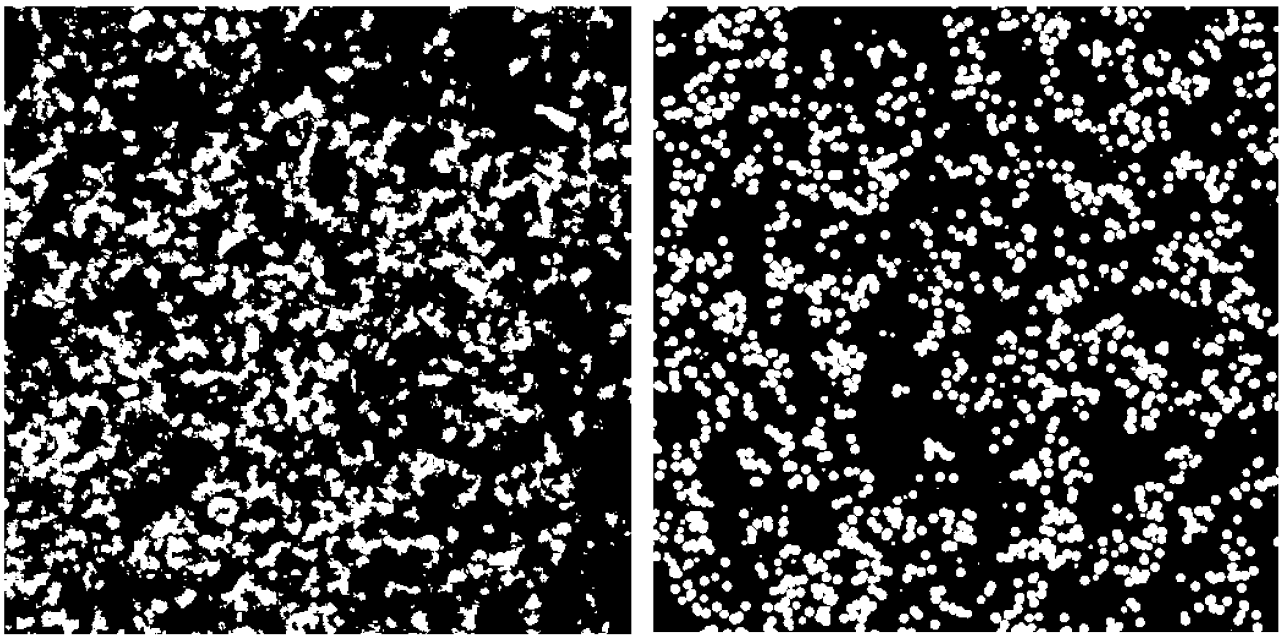


FIG. 5.35 – Comparaison d'une image réelle de taille $3.6 \times 3.6 \mu m^2$ d'une lame mince de l'échantillon chargé à 13.96% en noir de la série A (à gauche) et d'une image simulée (à droite)

.

soit deux fois le diamètre de la particule. Ceci peut être dû à la binarisation qui fournit une image dilatée des particules, augmentant considérablement la densité apparente de la charge.

Plus généralement, il semble possible qu'il y ait une différence entre le matériau réel dont on connaît à priori le mode d'élaboration (teneur en charge, taille des particules élémentaires et des agrégats), et la représentation qu'on en obtient (après mélangeage, microtomie du matériau, observation de la lamelle et traitement numérique).

5.5 Conclusion

Ce travail préliminaire a permis de mettre en place une méthode de simulation basée sur le modèle d'agrégats de sphères permettant d'obtenir des structures tridimensionnelles sur lesquelles il est possible d'étudier la connectivité des particules.

De plus, la méthode d'étalonnage de l'effet de l'épaisseur permet d'extraire des paramètres de structures à partir de clichés de transmission.

Il paraît indispensable d'accumuler un nombre important de clichés de transmission si l'on veut obtenir des paramètres de structures caractéristiques de la mésostructure d'un échantillon. De plus, une étude approfondie de la segmentation de ces images semble nécessaire si l'on veut obtenir une information correcte de cette mésostructure.

Paramètres des images simulées	7.97% Fig.5.33	9.45% Fig.5.34	13.96% Fig.5.35
p_1	0.25	0.36	0.19
r_1	29 nm	29 nm	29 nm
p_2	0.34	0.28	0.57
r_2	113nm	85.2nm	113nm
p_3	0	0	0
épaisseur	60 nm		

TAB. 5.2 – *Paramètres de simulation des trois images présentées.*

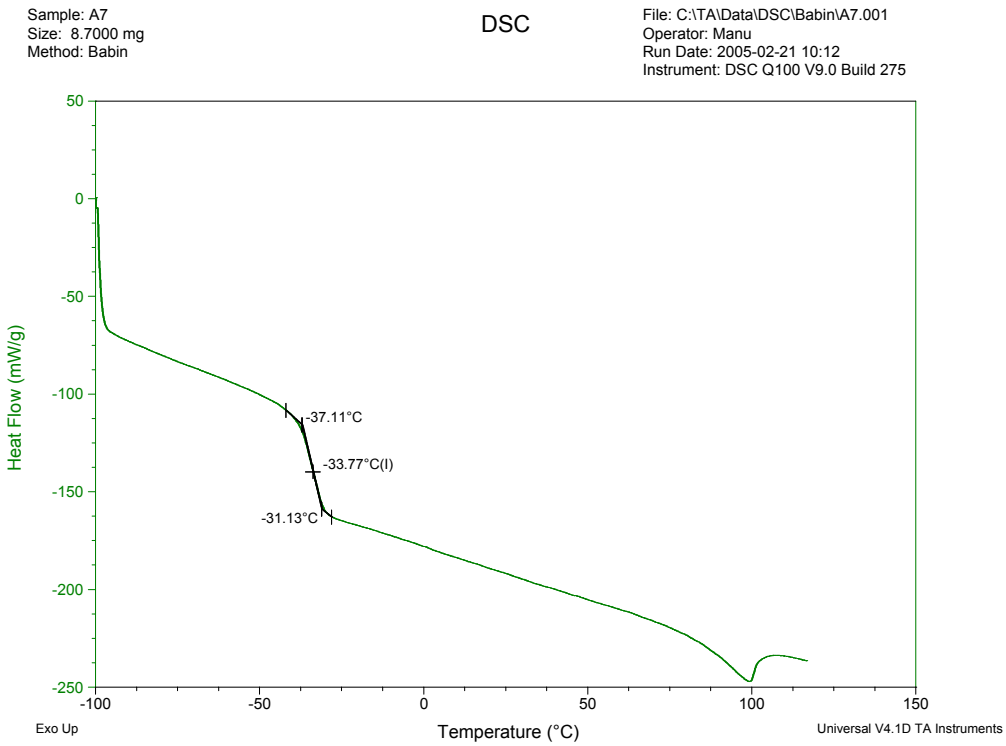
Conclusion et perspectives

Parvenus au terme de ce travail, il convient de revenir sur ses objectifs initiaux. Nous souhaitions tout d'abord distinguer parmi les comportements mis en évidence par J. Ravier, au cours de la première étude utilisant le Résiscope, ceux qui peuvent être considérés comme communs à cette classe de matériaux hétérogènes polymères chargés de noir et ceux qui dépendent de la nature du noir et de celle de la matrice. Pour cela, nous avons repris, en les adaptant lorsque cela était nécessaire, les mêmes méthodes d'acquisition, de traitement et d'analyse des images. A quelques différences près, que nous avons relevées au cours de cette présentation (valeurs de la taille moyenne des objets, existence d'un ou plusieurs groupes d'objets,...), nous avons largement validé les comportements représentatifs de la mésostructure des matériaux mis en évidence par J. Ravier. C'est le cas notamment de la corrélation entre fraction de surface connectée à grande épaisseur et conductivité macroscopique, validant au passage l'hypothèse de l'existence d'amas finis coexistant ou non avec un amas infini à la base du modèle de percolation. Néanmoins nous avons aussi confirmé l'inadéquation de ce modèle de percolation pour décrire plus finement la mésostructure de ces matériaux. En particulier, nous avons aussi montré que les objets sont plutôt représentatifs de la structure à courte échelle et que celle-ci présente des caractéristiques apparemment communes à ces polymères chargés.

Ce faisant, nous avons également atteint notre deuxième objectif qui était l'étude des effets du mélangeage sur la mésostructure. Précisément, un mélangeage plus efficace affecte la mésostructure aux échelles comparables à la longueur de corrélation (la structure en amas) en complet accord avec les changements observés sur la conductivité macroscopique, mais sans affecter la structure aux échelles plus courtes qui serait donc dominée par l'arrangement à courte distance des agrégats de noir. Il pourrait de ce fait être d'un grand intérêt d'examiner plus en détail la structure des objets. Il faudrait pour cela reprendre l'étude des objets en améliorant la résolution des images grâce notamment à des pointes de meilleures qualité, puis analyser de manière plus complète au sein des objets les répartitions spatiales des particules de noir et les distributions de résistance.

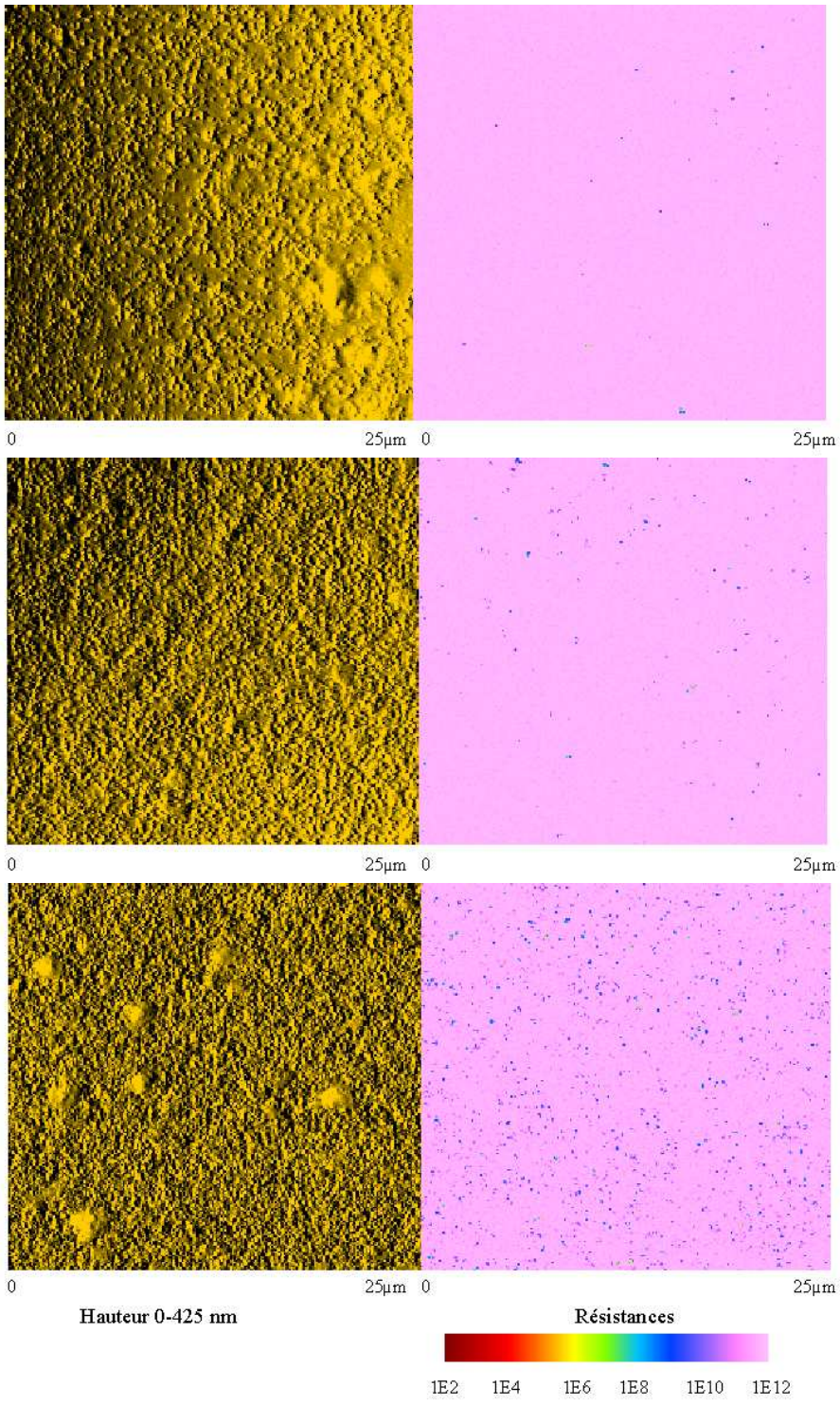
Le dernier objectif de cette thèse qui était d'utiliser directement les données fournies par le Résiscope comme bases pour l'élaboration d'un modèle de structure n'a été que partiellement atteint. En effet compte tenu de son principe de mesure, le Résiscope ne fournit des informations spatiales sur l'arrangement des particules au sein de l'élastomère que lorsqu'un chemin conducteur est détecté. Ceci implique que même aux plus faibles épaisseurs de lamelles, toutes les charges présentes dans la coupe ne contribueront pas à la formation de l'image de résistance. Au contraire, le principe d'observation en microscopie électronique en transmission de ces mêmes lames minces permet d'obtenir une information spatiale de toutes les charges présentes dans cette lamelle. Ainsi, nous avons choisi de développer une modélisation fondée sur des données de microscopie électronique en transmission. Dans ce cadre, nous avons proposé une méthode de simulation permettant de représenter de façon tridimensionnelle la mésostructure des échantillons. Malheureusement le temps imparti à cette étape n'a pas permis de valider quantitativement cette modélisation. Afin d'être totalement validée, cette étape exigera tout d'abord d'acquérir et analyser un nombre plus grand d'images de microscopie en transmission. On pourra ainsi, par exemple, étudier l'évolution des paramètres de structure en fonction de la concentration du noir et du mélangeage. L'étape suivante devra être la confrontation des données de conduction issues de cette modélisation avec les résultats fournis par le Résiscope. Enfin, à l'issue de ces diverses étapes, cette modélisation de la structure des matériaux devrait permettre le calcul de leurs réponses mécanique.

Annexe A : Analyse enthalpique différentielle



A1 - Analyse enthalpique différentielle (AED ou DSC) de l'échantillon de concentration 18.47% (série A)

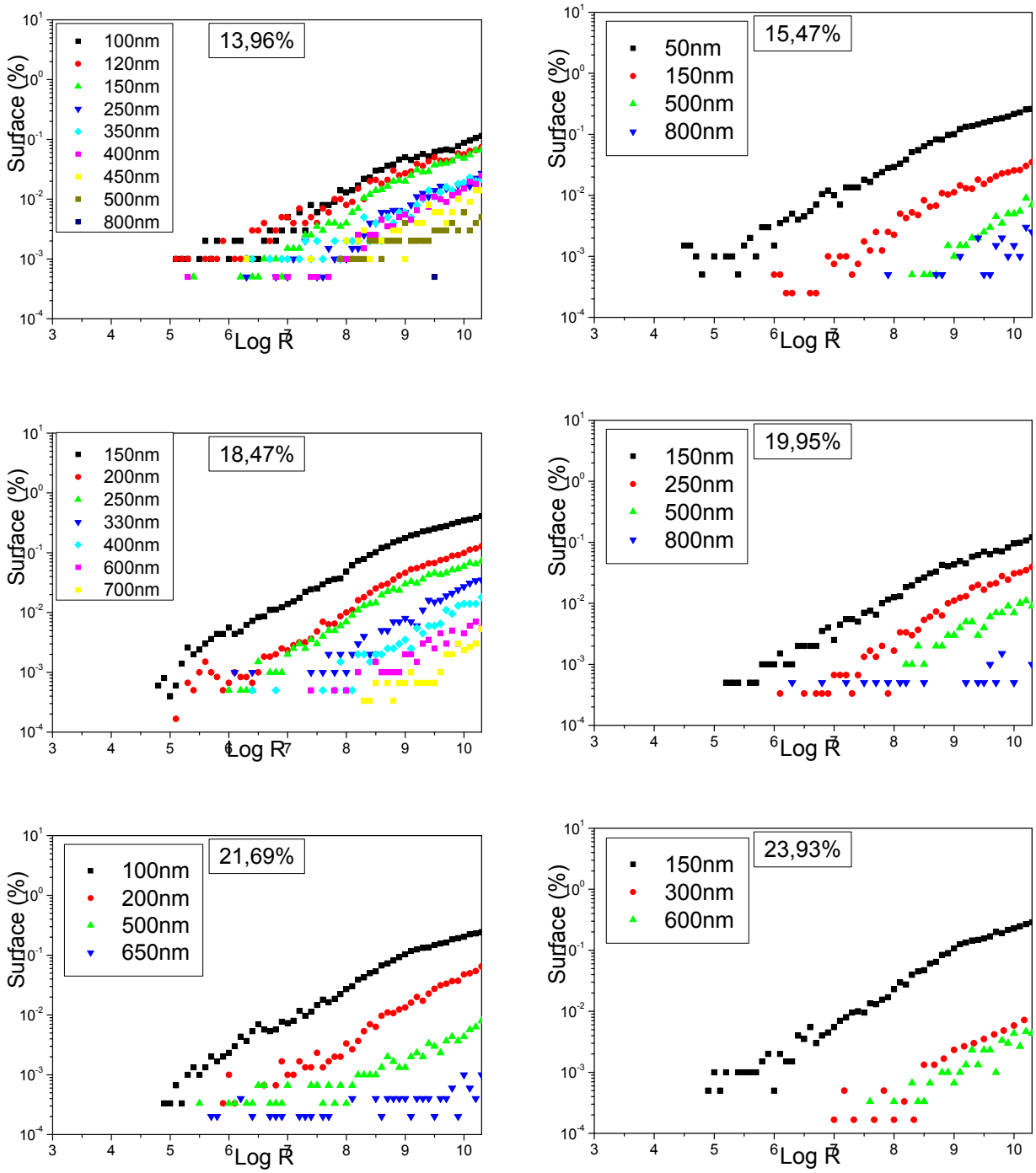
Annexe B : Exemple d'images



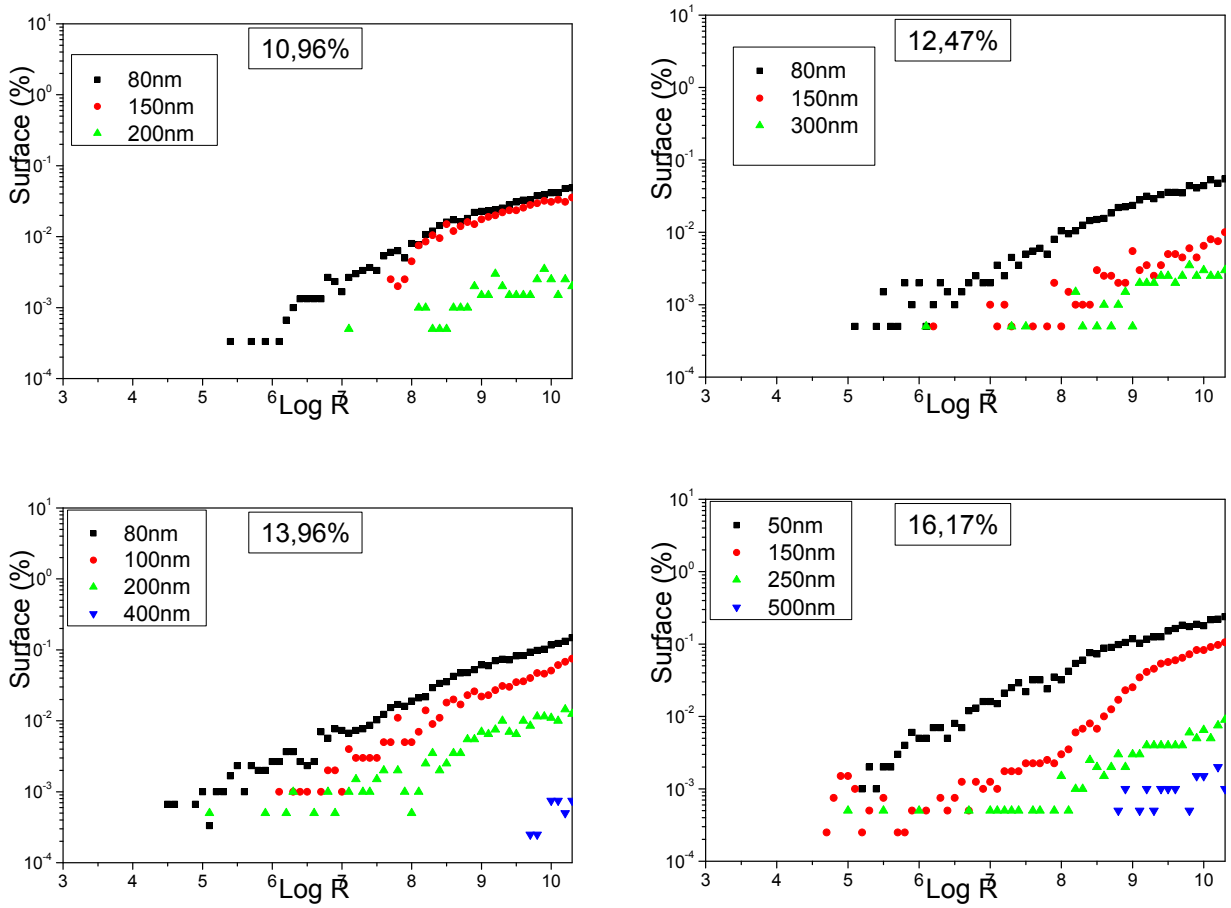
B1 - Couple d'images topographie/résistance de trois échantillons de la série A chargé à 7.97%(en haut), 12.47%(au milieu) et 21.69% (en bas) en noir à une épaisseur de 100 nm

Annexe C : Séries B et C

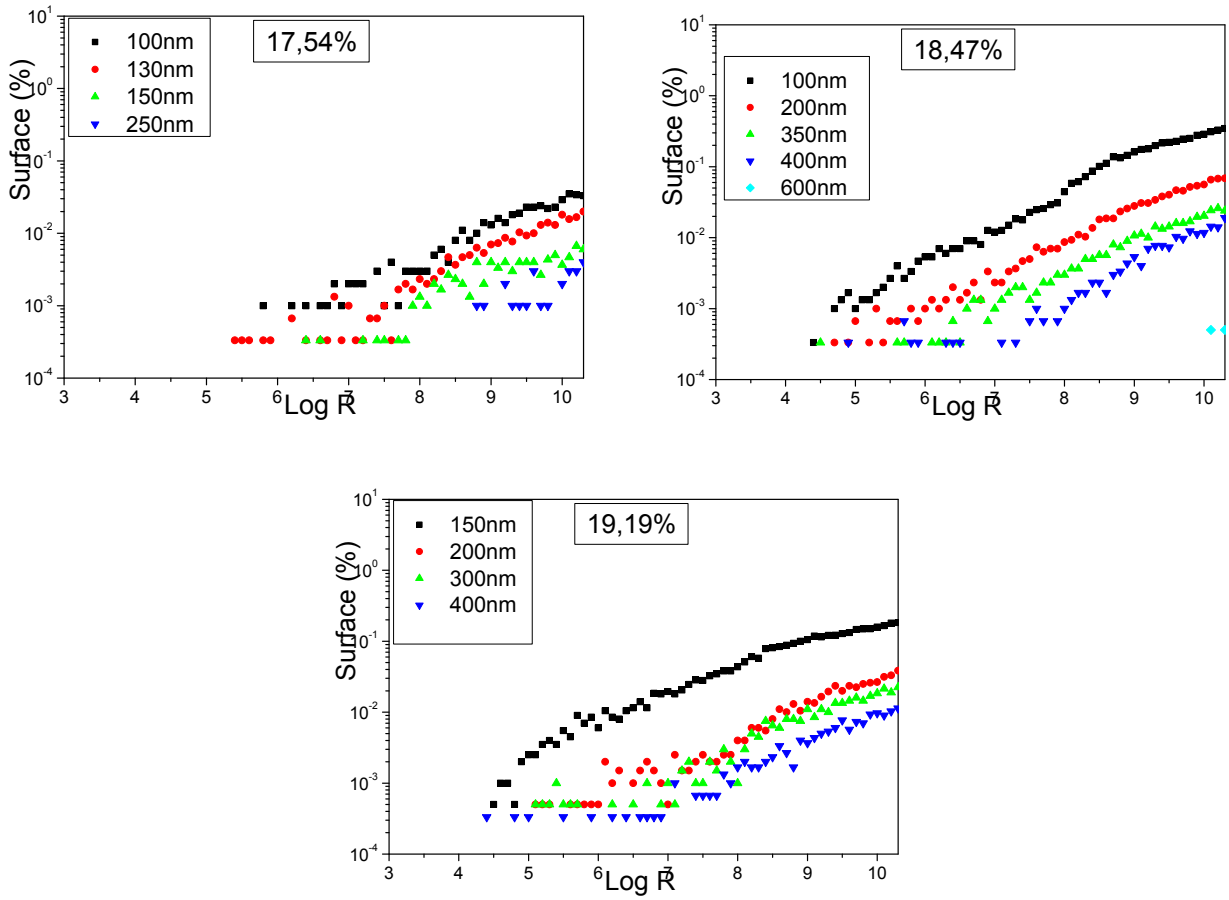
Distributions des résistances de pixels



C1 - Distributions moyennes des résistances de pixels de six concentrations de la série B. Un graphique par concentration, une série par épaisseur.

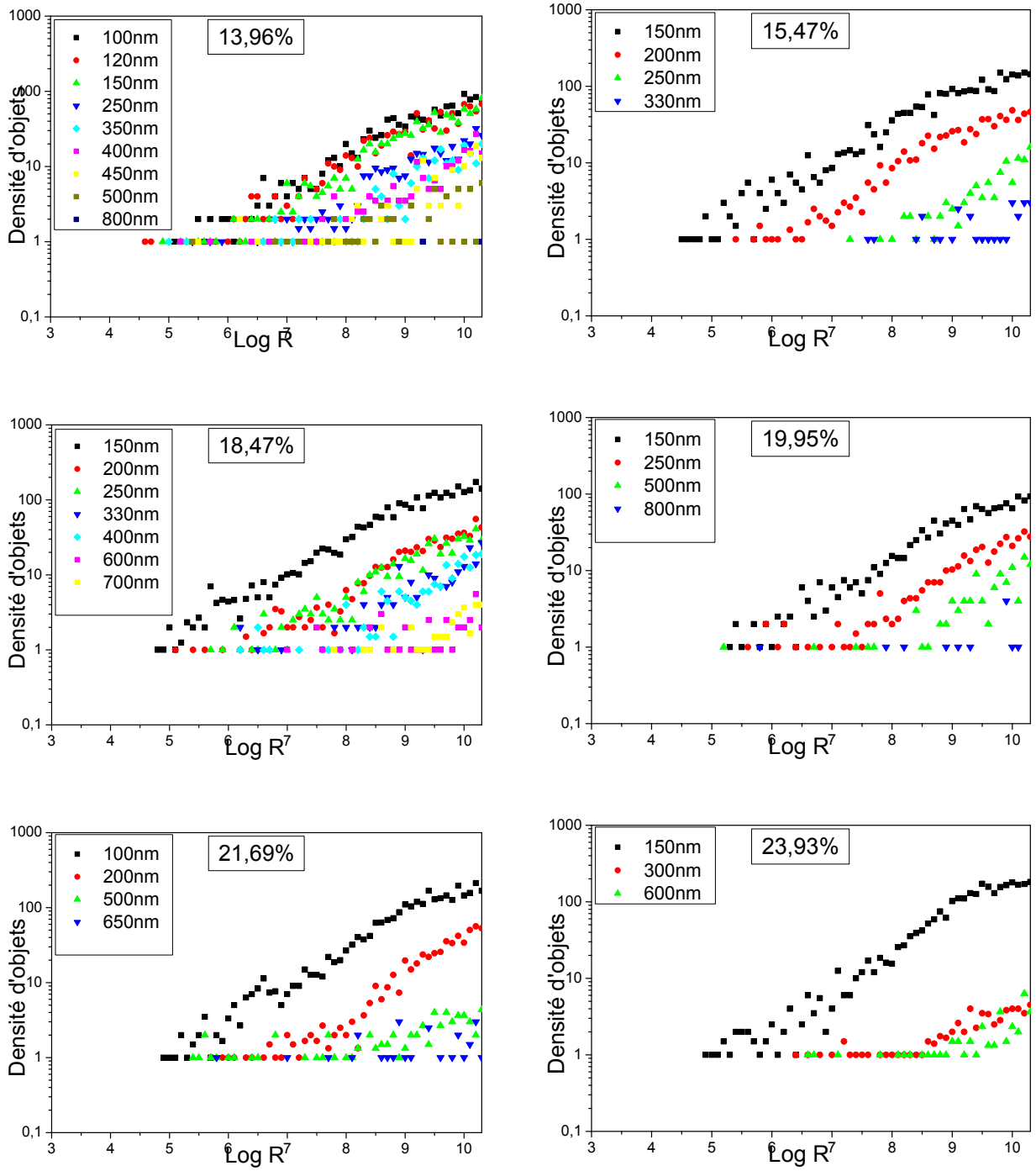


C2 -Distributions moyennes des résistances de pixels de quatre concentrations de la série C. Une série par épaisseur.

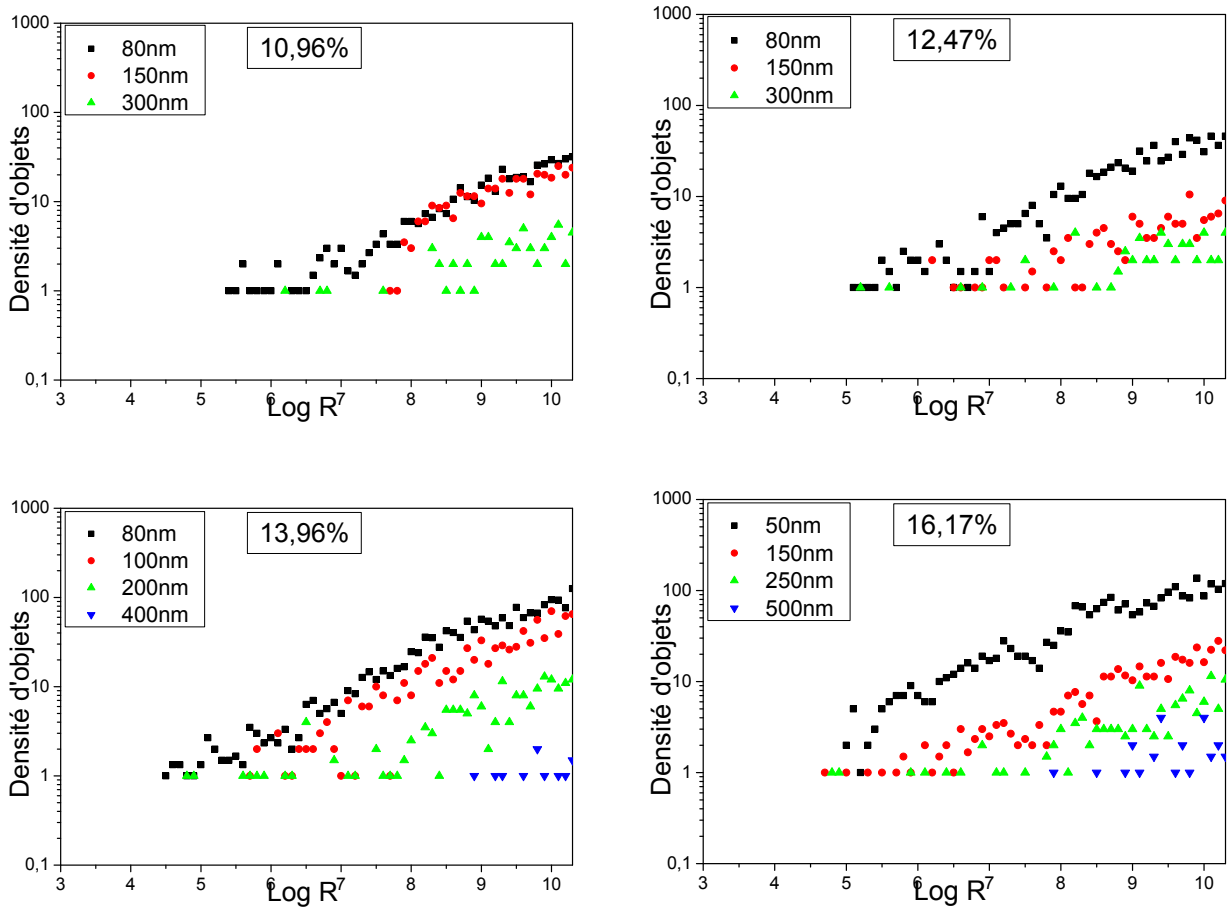


C3 - Distributions moyennes des résistances de pixels de trois concentrations de la série C. Une série par épaisseur.

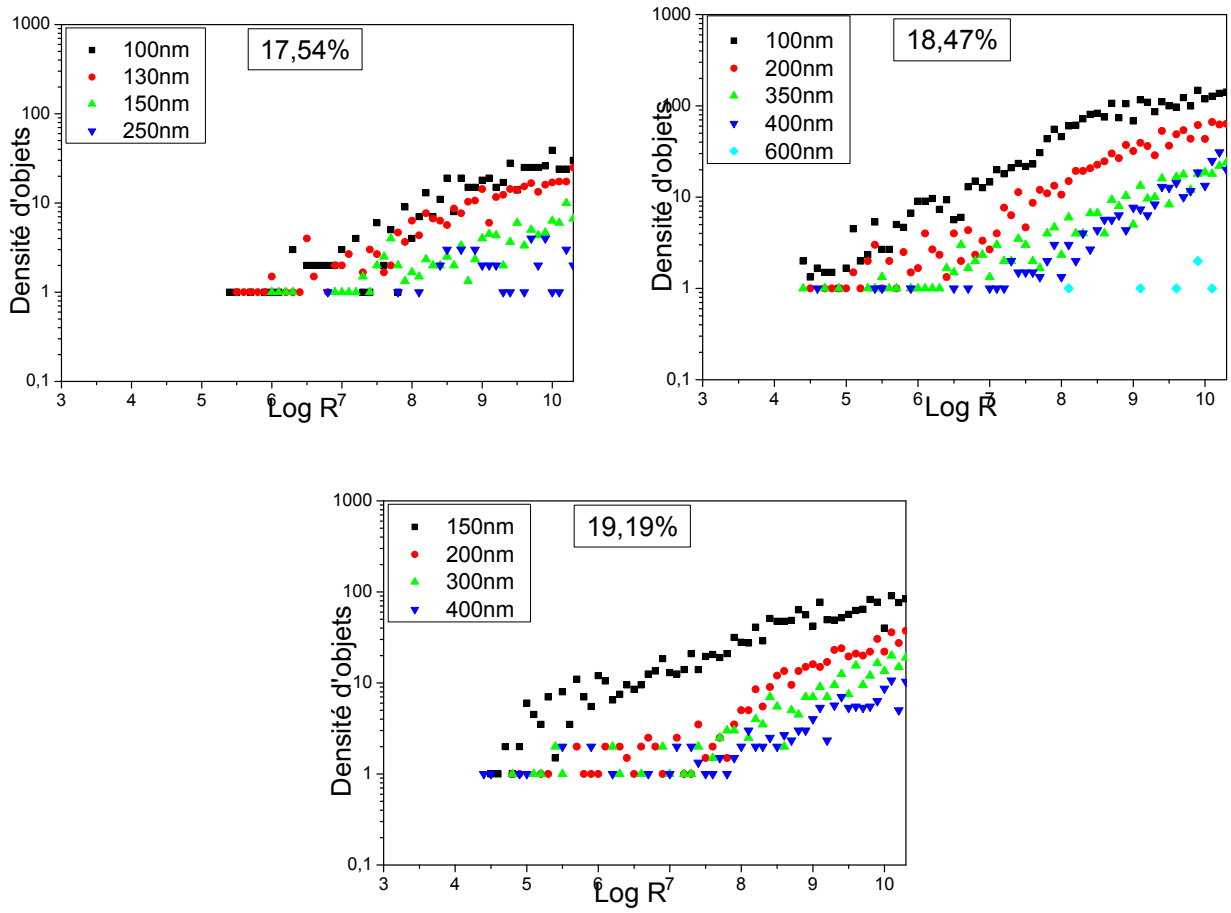
Distributions des résistances d'objets



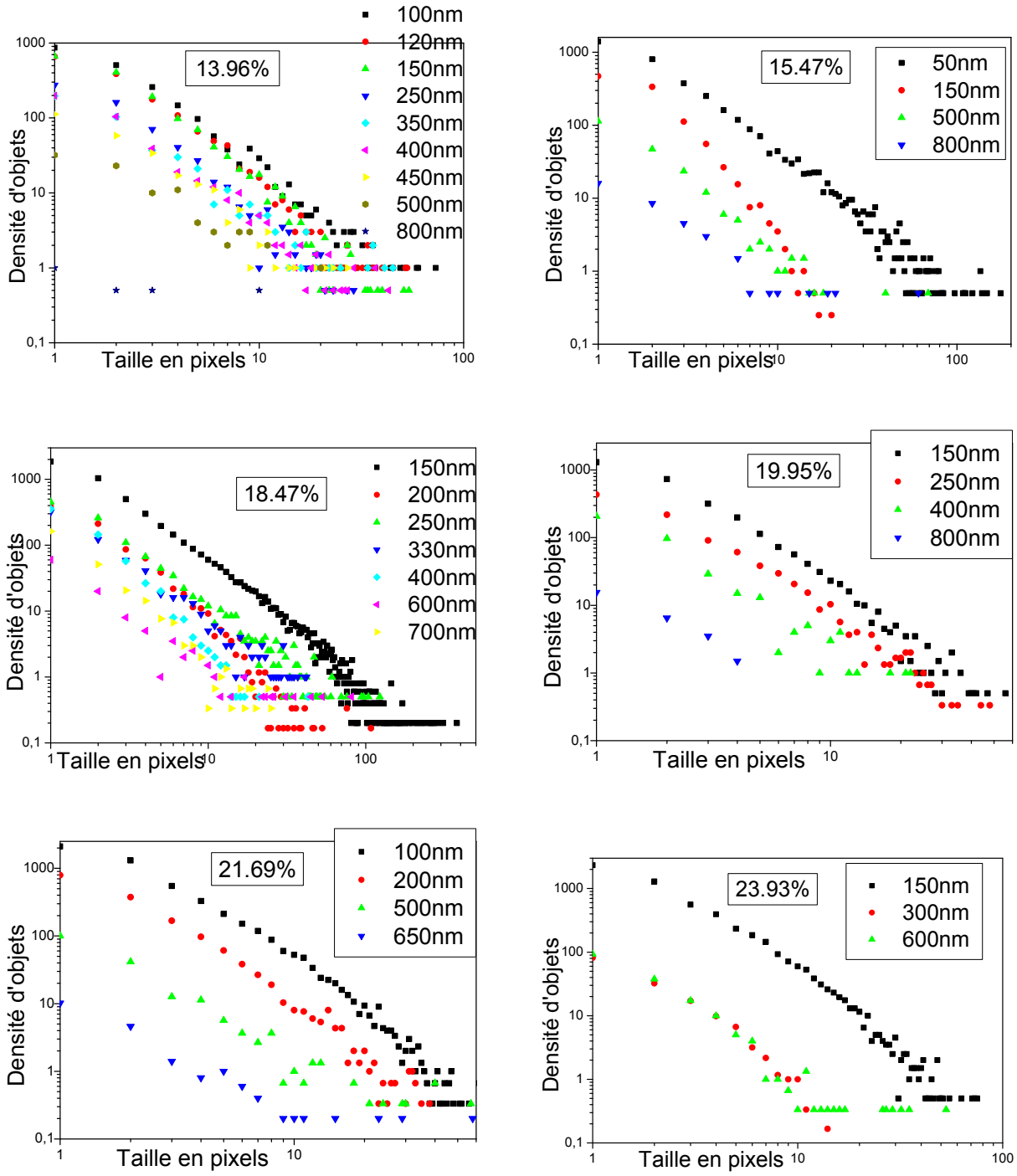
C4 - Distributions moyennes des résistances d'objets de six concentrations de la série B. Un graphique par concentration, une série par épaisseur.



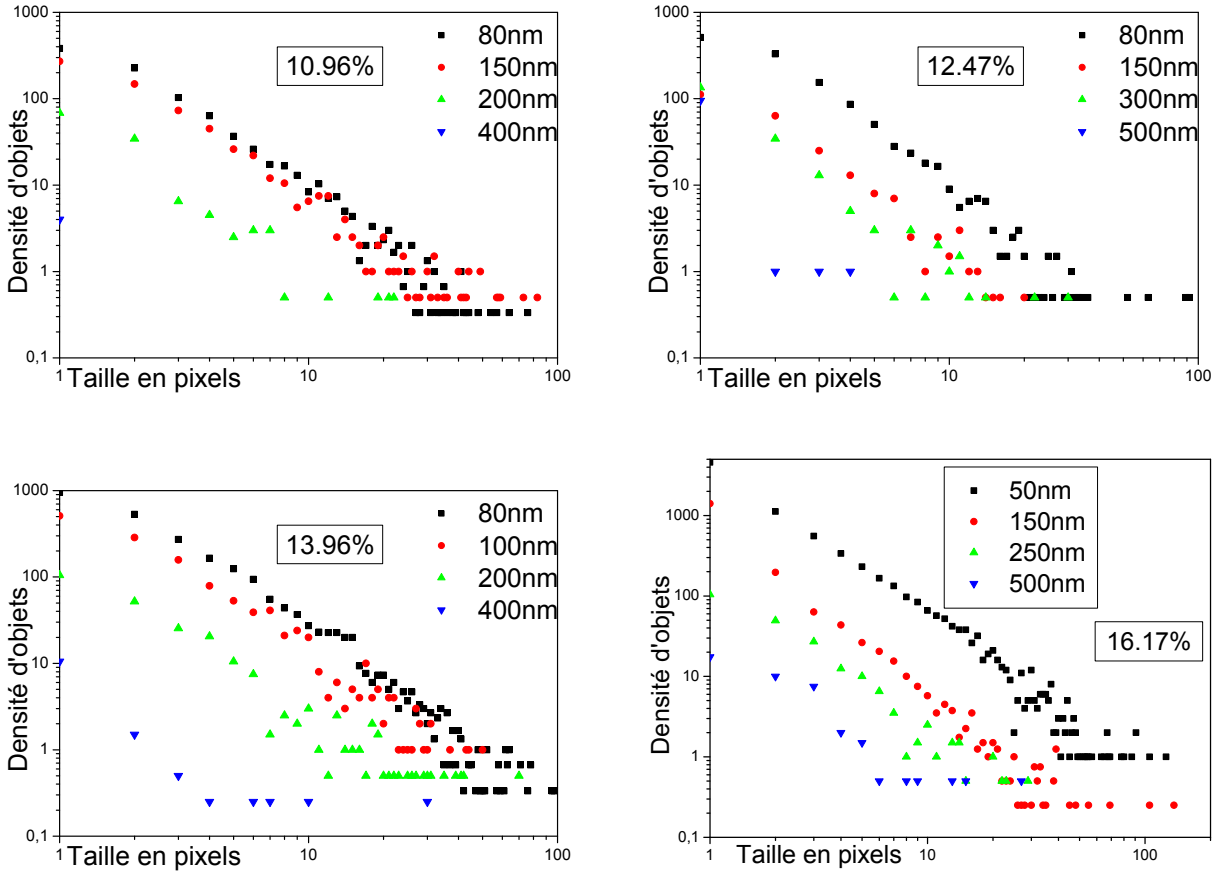
C5 -Distributions moyennes des résistances d'objets de quatre concentrations de la série C. Une série par épaisseur.



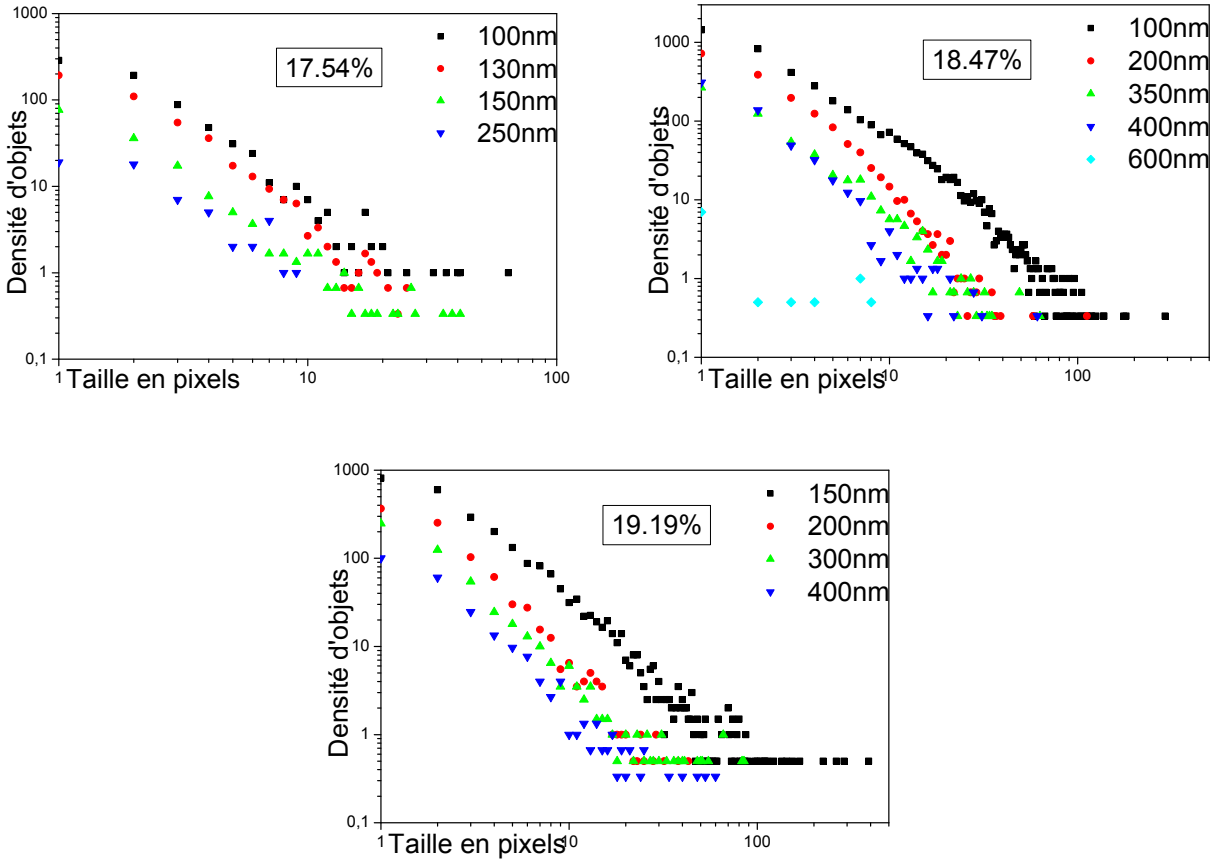
C6 - Distributions moyennes des résistances d'objets de trois concentrations de la série C. Une série par épaisseur.



C7 - Distributions des objets suivant leur taille de six concentrations de la série B. Un graphique par concentration, une série par épaisseur.



C8 - Distributions des objets suivant leur taille de quatre concentrations de la série C. Un graphique par concentration, une série par épaisseur.



C9 -Distributions des objets suivant leur taille de trois concentrations de la série C. Une série par épaisseur.

Annexe D : Définitions et glossaire

Symboles utiles

Symboles mathématiques	
$\cap$	intersection
$\cup$	union
$\oplus$	dilatation
$\ominus$	érosion
$\in$	appartient à
$\subset$	inclus dans
μ_n	mesure de Lebesgue dans R^n

D1 - Symboles mathématiques

Transformations

Erosion et Dilatation

$X \oplus B$ peut être défini par l'ensemble des points x de l'image tels que le transposé de B translaté en x intersecte X.

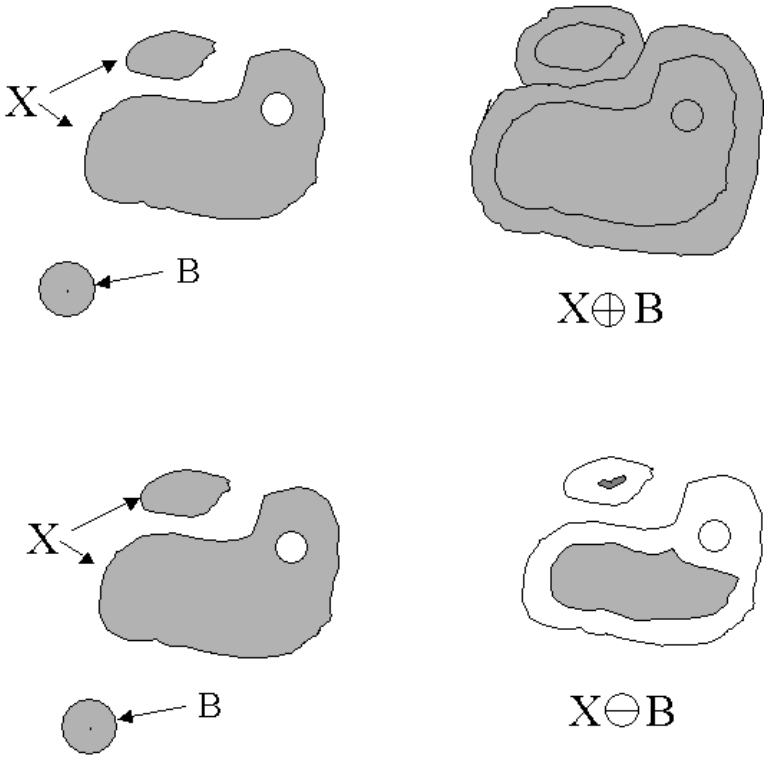
Les effets :

- Ajouter une « couche » de pixels du fond à X
- Progressivement boucher les trous
- Réduire les concavités dans B
- Faire se rencontrer deux formes voisines

Pour $X \ominus B$: les points enlevés à X sont ceux pour lesquels B translaté en x intersecte le complémentaire de X.

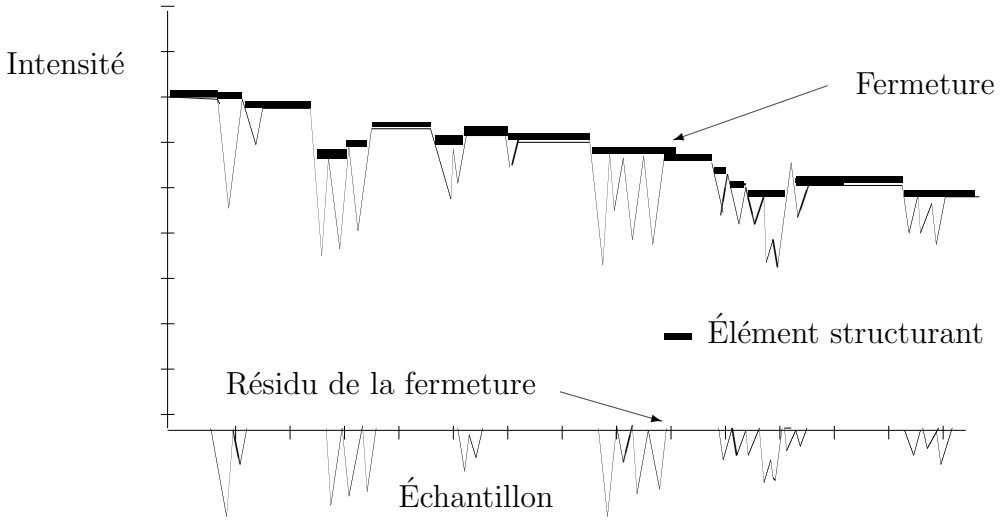
Les effets :

- Supprimer une couche de pixels du bord de X
- Progressivement creuser les trous
- Augmenter les concavités dans B
- Supprimer les « isthmes » et les « caps »
- Déconnecter les objets en contact « fin »



D2 - Dilatation de l'ensemble X par un élément structurant B noté $X \oplus B$ et érosion de l'ensemble X par un élément structurant B noté $X \ominus B$

La fermeture correspond à une dilatation suivie d'une érosion noté $(X \oplus B) \ominus B$



D3 - Transformation chapeau haut de forme noir (Résidu de la fermeture) permettant d'extaire les zones sombres de l'image en niveau de gris.

Transformation « chapeau haut de forme » .

La transformation chapeau haut de forme peut se diviser en « chapeau haut de forme noir » (« black top hat » pour les anglo-saxons) et en « chapeau haut de forme blanc » (« white top hat » pour les anglo-saxons).

Le chapeau haut de forme noir (BTH) permet la détection des zones foncées des images. Cette transformation correspond à la différence, seuillée à une valeur t, de l'image fermée (voir fermeture) et de l'image initiale. La fermeture agit tel un filtre de taille, dont la largeur est déterminée par la taille de la fermeture.

Le seuil t, ensuite, retient uniquement des objets dont l'intensité en niveaux de gris est supérieure à ce seuil : on attribue, en effet, aux pixels de l'image qui le dépassent la valeur 1 et aux autres, la valeur 0.

Bibliographie

[1] Carmona F. *Ann. Chim. Fr.*, 13 :395, 1988.

[2] Norman R.H. *Conductive rubbers and plastics*. Elsevier Publishing Company Ltd, London, 1970.

[3] Rivin D. *Rubber Chem. Technol*, 44 :307, 1971.

[4] Les Carbones G.F.E.C. Masson, Paris, 1964.

[5] Verheslt W.F., Wolthuis K.G., Voet A., Ehrburger P. and Donnet J.B. *Rubber Chem. Technol.*, 50 :735, 1977.

[6] Stoeckli H.F. and Currit L. *Carbon*, 33 :338–340, 1995.

[7] Medalia A.I. and Heckman F.A. *J. Colloid Interf. Sci*, 36 :173, 1971.

[8] Donnet J.B. and Voet A. *Carbon Black*. Dekker, New york, 1976.

[9] Medalia A.I. *J. Colloid Interf. Sci.*, 24 :393, 1967.

[10] Medalia A.I. and Heckman F.A. *Carbon*, 7 :567, 1969.

[11] Hess W.M., Ban L.L. and Mc Donald G.C. *Rubber Chem. Technol.*, 42 :1209, 1969.

[12] norme ASTM D. 2414, 1976.

[13] Flook A.G. *Powder Technol.*, 21 :295, 1978.

[14] Salome L. and Carmona F. *Carbon*, 29 :599–604, 1991.

[15] Helsen J.A. and Texeira J. *Coll. Polym. Sci.*, 264 :619, 1986.

[16] Richter R., Sander L.M. and Chieng Z. *J. Colloid Interf. Sci.*, 100 :203, 1984.

[17] Witten T.A. and Sander L.M. *Phys. Rev. Lett.*, 47 :1400, 1981.

[18] Witten T.A. and Sander L.M. *Phys. Rev. B*, 27 :5686, 1983.

[19] Medalia A.I. *Carbon-black-polymer composites : the physics of electrically conducting composites. Nature of carbon black and its morphology on composites.* New York : M. Dekker, 1982.

[20] Voet A. *Rubber Age*, 95 :746, 1964.

[21] Guyon E. and Roux S. *La Recherche*, 191 :1050, 1987.

[22] Miyasaka K., Watanabe K., Jojima E., Aida H., Sumita M. and Ishikawa K. *J. Mater. Sci.*, 17 :1610, 1982.

[23] Broadbent S.R. and Hammersley J.M. *Proc. Camb. Phys. Soc.*, 53 :629, 1956.

[24] Flory P.J. *J. Am. Chem. Soc.*, 63 :3083, 3091, 3096, 1941.

[25] Stockmayer W. *J. Chem. Phys.*, 11, 45, 1943.

[26] De Gennes P.G. *La Recherche*, 72 :919, 1976.

[27] Stauffer D. *Physics Reports*, 54, 1, 1979.

[28] Kirkpatrick S. *Rev. Mod. Phys.*, 45 :574 –588, 1973.

[29] Clerc J.P., Giraud G., Roussenq J., Blanc R., Carton J.P., Guyon E., Ottavi H. and Stauffer D. *Annales de Physique*, 8 :1, 1983.

[30] Stanley H.E. and Coniglio A. *Phys. Rev. B*, 29 :522, 1984.

[31] Essam J.W. *Rep. Prog. Phys.*, 43 :833, 1980.

[32] Toulouse G. *Il Nuovo Cimento*, 23B :234, 1974.

[33] Batchelor G.K. *Ann. Rev. Fluid Mech.*, 227, 1974.

[34] Landauer R. *in Electrical transport and optical properties of inhomogeneous media*, volume 40. AIP Conf. Proc. Garland J.C. and Tanner D.B., 1978.

[35] Last B.J. and Thouless D.J. *Phys. Rev. Lett*, 27 :1719, 1971.

[36] Mouney C. Contribution à l'étude de la structure des matèriaux composites polymère-fibres courtes de carbone et des mécanismes de conduction. Thèse de 3ème cycle de l'Université Bordeaux I, 1987.

[37] Straley J. *J. Phys. C, Solid State Phys.*, 12 :3711, 1979.

[38] Alexander S. and Orbach R. *J. Phys. Lett.*, 43, L625, 1982.

[39] Grannan D.M., Garland J.C. and Tanner D.B. *Phys. Rev. Lett.*, 46, 375, 1981.

[40] Bergman D.J. and Imry Y. *Phys. Rev. Lett.*, 39 :1222, 1977.

[41] Gefen Y., Aharony A. and Alexander S. *Phys. Rev. Lett.*, 50, 77, 1983.

[42] Skal A.S. and Shklovskii B.I. *Sov. Phys. Semicond.*, 8 :1029, 1975.

[43] De Gennes P.G. *J. Phys. Lett.*, 37, 1976.

[44] Stanley H.E. *J. Phys. A*, 10 :1211, 1977.

[45] Conoglio A. *Phys. Rev. Lett.*, 46 :250, 1981.

[46] Kirkpatrick S. La matière condensée. North - Holland, 1978. Ecole d'été des Houches.

[47] Hong D.C., Stanley H.E., Coniglio A. and Bunde A. *Phys. Rev. B*, 33 :4564, 1986.

[48] Kogut P.M. and Straley J. *J. Phys. C*, 12 :2151, 1979.

[49] Halperin B.I., Feng S. and Sen P.N. *Phys. Rev. Lett.*, (54) :2391, 1985.

[50] Pike G.E. *in Electrical transport and optical properties of inhomogeneous media*. AIP Conf. Proc. Garland J.C. and Tanner D.B., 1978.

[51] Feng G.S., Halperin B.I. and Sen P.N. *Phys. Rev. B*, 35 :197, 1987.

[52] Mantese J.V. and Webb W.W. *Phys. Rev. Lett.*, 55 :2212, 1985.

[53] Balberg I. *Phys. Rev. Lett.*, 59 :1305, 1987.

[54] Heaney M.B. *Phys. Rev. B*, 52 :12477, 1995.

[55] Carmona F., Valot E., Servant L. and Ricci M. *J. Phys. I France*, 2 :503–510, 1992.

[56] Carmona F. and Mouney C. *J. Mater. Sci.*, 27 :1322, 1992.

[57] Balberg I. *Phys. Rev. B*, 57 :13351–54, 1998.

[58] Balberg I. *in Trends in Statistical Physics*. 2 : 39-68, Research Trends, 1998.

[59] Mamunya E.P., Davidenko V.V. and Lebedev E.V. *Compos. Interf.*, 4 :169, 1997.

[60] Fowkes F.M. *Ind. Eng. Chem.*, 12 :40–52, 1964.

[61] Clingerman M.L., King J.A. Schulz K.H. and Meyers J.D. *J. Appl. Polymer Sci.*, 83 :1341–1356, 2002.

[62] Weber E.H., Clingerman M.L. and King J.A. *J. Appl. Polymer Sci.*, 88 :112–122, 2003.

[63] Huang J.C. *Adv. Polym. Technol.*, 4, 21 :299–313, 2002.

[64] Meraoumia T. Contribution à l'étude des polymères chargés conducteurs : relations entre mésostructure et propriétés électriques. Thèse de 3ème cycle de l'Université Bordeaux I, 1994.

[65] Medalia A.I. *Rubber Chem. Technol.*, 59 :432, 1985.

[66] Pike G.E. and Seager C.H. *J. Appl. Phys.*, 48 :5152, 1977.

[67] Sheng P., Sichel E.K. and Gittleman J.J. *Phys. Rev. Lett.*, 40 :1197, 1978.

[68] Sichel E.K., Gittleman J.J. and Sheng P. *Phys. Rev. B*, 18 :5712, 1978.

[69] Sheng P. *Phys. Rev. B*, 21 :2180, 1980.

[70] Barreau F. Contribution à l'étude des milieux aléatoires macroscopiques : conductivité électrique de matériaux composites fibres courtes de carbone/résine époxy et simulation numérique de la percolation de bâtonnets. Thèse de 3ème cycle de l'Université de Bordeaux I, 1983.

[71] Bellamy A. Contribution à l'étude et à la simulation numérique des propriétés diélectriques des polymères chargés de noir de carbone conducteur, au voisinage du seuil de percolation. Thèse de 3ème cycle de l'Université de Paris-Sud, 1983.

[72] Salome L. *J. Phys. I France*, 2 :3, 1993.

[73] Viswanathan R. and Heaney M.B. *Phys. Rev. Lett.*, 75 :4433–4436, 1995.

[74] Viswanathan R. and Heaney M.B. *Phys. Rev. Lett.*, 76 :3661, 1996.

[75] Luo E.Z., Wilson I.H., Yan X. and Xu J.B. *Phys. Rev. B*, 57 :R15120–23, 1998.

[76] Mélé P., Marceau S., Brown D., De Puybt Y. and Albérola N.D. *Polymer*, 43 :5576–5586, 2002.

[77] Ravier J., Houzé F., Carmona F., Schneegans O. and Saadaoui H. *Carbon*, 39 :314–318, 2001.

[78] Houzé F., Meyer R., Schneegans O. and Boyer L. *App. Phys. L.*, 69 :1975, 1996.

[79] Ezquerra T.A., Martinez-Salazar J. and Balta-Calleja F.J. *J. Mater. Sci.*, 5 :1065, 1986.

[80] Jeulin D. and Savary L. *J. Phys. I France*, 7 :1123–42, 1997.

[81] Savary L., Jeulin D. and Thorel A. *Acta Stereologica*, 3 :297–203, 1999.

[82] Feller J. F. *J. Appl. Polymer Sci.*, 91, 4 :2151–2157, 2004.

[83] E.K. Sichel, J.I Gittlemann and P. Sheng. *J. Electr. Mater.*, 11 :699, 1982.

[84] Valot E. Contribution à l'étude des milieux aléatoires macroscopiques : composites conducteurs de l'éléctricité à coefficient de température positif. Thèse de 3ème cycle de l'Université de Bordeaux I, 1990.

[85] Binnig G., Rohrer H., Gerber C. and Weibel E. *Phys. Rev. Lett.*, 49 :57–60, 1982.

[86] Binnig G. and Rohrer H. *IBM J. Res. Dev.*, 30 :355–369, 1986.

[87] Binnig G.and Quate C.F. and Gerber C. *Phys. Rev. Lett.*, 56 :930–933, 1986.

[88] image d'un site internet (http ://www.accurion.com/afm/1_afm.php).

[89] Nabhan W. *Développement d'un microscope en champ proche basé sur le principe de la sonde de Kelvin ; caractérisation et première application.* PhD thesis, Université de Paris XI, 1996.

[90] Nobuyuki Nakagiri, Takuma Yamamoto, Hiroyuki Sugimura, Yoshihiko Suzuki, Masayuki Miyashita and Shunji Watanabe. *Nanotechnology*, 8 :A32–A37, 1997.

[91] Ehrburger-Dolle F. and Tence M. *Carbon*, 28 :448, 1990.

[92] Kapitulnik A., Aharony A., Deutscher G. and Stauffer D. *J. Phys. A*, 16 :269, 1983.

[93] Schneegans O. Développement d'une technique d'imagerie de résistance locale à l'aide d'un microscope à force atomique à pointe conductrice. Thèse de 3ème cycle de l'Université Paris VI, 1998.

[94] Morita S., Sugawara Y. and Fukano Y. *Japanese J. Appl. Physics*, 32 :2983, 1993.

[95] Shafai C., Thomson D.J. and Simard-Normandin M. *J. Vacuum Sci. Technol. B*, 12 :378, 1994.

[96] Schneegans O., Houzé F., Meyer R. and Boyer L. *IEEE Trans. Comp. Packaging Manuf. Technol*, 21 :76, 1998.

[97] Ravier J. Observation de la mésostructure de composites polymère-noir de carbone par microscopie en champ proche. Thèse de 3ème cycle de l'Université de Bordeaux I, 2001.

[98] Jeulin D. *Image Anal. Stereol.*, S21 :S31–S40, 2002.

[99] Matheron G. *Eléments de théorie sur les milieux poreux.* Masson et C^{ie} ed. Paris, 1967.

[100] Delarue A. Prévision du comportement électromagnétique de matériaux composites à partir de leur mode d'élaboration et de leur morphologie. Thèse de 3ème cycle de l'Ecole des Mines de Paris, 2001.

[101] Hanchett V.E. and Geiss R.H. *IBM Journal of Research and Development*, 27, 4 :348–355, 1983.

[102] Matheron G. *J. Appl. Prob.*, 13 :707–713, 1976.

[103] Serra J. *Image Analysis and Mathematical Morphological.* Academic Press London, 1982.

[104] Jeulin D. and Moreaud M. « Multi-scale simulation of random spheres aggregates - Application to nanocomposites ». *In proceedings of the 9th European Congress for Stereology and Image Analysis, 11-13 may 2005, Zakopane (Poland).*

Résumé

Les propriétés physiques des matériaux hétérogènes polymère/noir de carbone sont étroitement liées à l'arrangement des particules conductrices dans la matrice, c'est-à-dire à leur mésostructure. Afin d'étudier celle-ci, nous avons utilisé une extension de la microscopie à champ proche appelée Résiscope qui permet grâce aux propriétés électriques locales de ces matériaux de révéler les connexions électriques entre particules. L'analyse comparative de trois séries de matériaux ayant subi des mélangeages différents a permis de montrer qu'un modèle de percolation ne représente que très imparfaitement la mésostructure des matériaux réels et qu'une analyse numérique appropriée des images fournit des renseignements sur la mésostructure à courte et à grande échelles. Enfin, nous avons entrepris l'élaboration de modèles de structures alternatifs fondés sur des données de microscopie électronique en transmission.

Mots clés

Composites	Conduction électrique	Chemins conducteurs
Polymère	Microscopie en Champ Proche	Résistance locale
Noir de carbone	AFM	Modélisation
Percolation	Résiscope	Schémas booléens
Mésostructure	Microscopie Électronique en Transmission	Simulations

Abstract

The physical properties of heterogeneous materials, polymer/carbon black composites, depend closely on the arrangement of the particles in the matrix which is called the mesostructure. In order to study it, we have used an extension of the AFM microscope that takes advantage of the local electrical properties of the materials for characterizing the electrical connections among particles. The comparative study of three series of samples processed with different mixing conditions allowed us to show that percolation models do not represent adequately the actual mesostructure. Besides, appropriate numerical analysis of the images allowed us to deduce distinct information on the mesostructure at short and long scales. In a last part, we have initiated the construction of new mathematical models for the mesostructure based on transmission electronic micrographs of the materials.

Key words

Composites	Electric conduction	Conducting paths
Polymer	Scanning Probe Microscopy	Local resistance
Carbon black	AFM	Modelization
Percolation	Résiscope	Random sets
Mesostructure	Transmission Electronic Microscopy	Simulations

Spécialité : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIÈRE CONDENSÉE
Centre de Recherche Paul Pascal, CNRS UPR 8641, AV. A Schweitzer, 33600 PESSAC