



HAL
open science

Variation thermique du paramagnétisme de Pauli : carbones prégraphitiques

P. Delhaes, A. Marchand

► **To cite this version:**

P. Delhaes, A. Marchand. Variation thermique du paramagnétisme de Pauli : carbones prégraphitiques. *Journal de Physique*, 1967, 28 (1), pp.67-74. 10.1051/jphys:0196700280106700 . jpa-00206488

HAL Id: jpa-00206488

<https://hal.science/jpa-00206488>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

VARIATION THERMIQUE DU PARAMAGNÉTISME DE PAULI : CARBONES PRÉGRAPHITIQUES

Par P. DELHAES et A. MARCHAND,

Département de Chimie Physique et Institut de Magnéto-Chimie, Faculté des Sciences de Bordeaux.

Résumé. — Les carbones prégraphitiques constituent une famille de solides caractérisés par une bande de valence π presque entièrement remplie. Le niveau de Fermi étant très proche du sommet de la bande de valence, on observe, par Résonance Paramagnétique Électronique, en fonction de la température de mesure, une variation du paramagnétisme de Pauli dont l'allure dépend de la structure cristallographique du carbone considéré. L'interprétation de ce paramagnétisme, dans le cadre d'un modèle, permet d'approfondir les caractères essentiels des bandes d'énergie électronique et de suivre leur évolution au cours de la graphitisation. L'étude du paramagnétisme dû aux porteurs de charges apparaît ainsi comme une voie intéressante pour connaître la structure électronique de certains solides.

Abstract. — Pregraphitic carbons are carbons which have not undergone the complete transformation, through heat-treatment, into graphite. This class of solids, where the Fermi level is very close to the top of the π valence band, exhibits a temperature dependent Pauli paramagnetism, which can be studied by means of electron spin resonance. The variation of the Pauli paramagnetism with temperature is qualitatively and quantitatively dependent on the crystal structure of the carbons. An interpretation of the experimental data, making use of a suitable band structure model, leads to a better understanding of the main features of the electronic energy bands; their changes during the course of the graphitization process can also be studied. Investigation of the free charge carrier paramagnetism thus appears to be an interesting approach to the experimental determination of the electronic band structure of some solids.

Dès 1927, Pauli [1] avait prévu l'existence et avait étudié l'importance d'un paramagnétisme dû aux porteurs de charges libres dans les solides conducteurs. Un peu plus tard, Landau [3] montra qu'il y a toujours coexistence de contributions diamagnétique et paramagnétique dans la susceptibilité d'un gaz d'électrons libres régis par la statistique de Fermi-Dirac. Mais les méthodes habituelles de mesure du magnétisme ne permettent d'obtenir que la susceptibilité magnétique totale du solide; c'est seulement grâce à la Résonance Paramagnétique Électronique que l'on peut atteindre le paramagnétisme lié aux électrons de conduction qui, en général, est de faible importance et inférieur au diamagnétisme, ce dernier provenant simultanément des électrons liés, appartenant aux couches internes des atomes, et des électrons de conduction.

Après la première mise en évidence, par R.P.E., du paramagnétisme de Pauli (Griswold, Kip et Kittel [2]), de nombreuses investigations ont été effectuées sur divers métaux. Cependant, parmi les différentes grandeurs observables (facteur de décomposition spectrale, largeur et forme de la raie de résonance, temps de relaxation...), peu d'attention semble avoir

été portée jusqu'à présent à la connaissance de la valeur de la susceptibilité paramagnétique elle-même (déterminée par l'intensité du signal de résonance), et en particulier à sa variation en fonction de la température de mesure. Dans les métaux, le paramagnétisme « de Pauli » est, en pratique, indépendant de la température car la température de dégénérescence T_0 du gaz d'électrons est toujours extrêmement élevée; aussi, son étude présente-t-elle peu d'intérêt. Au contraire, dans les carbones et le graphite, le gaz d'électrons π n'est pas complètement dégénéré (T_0 est de l'ordre de 300 °K). Cette situation exceptionnelle, due au caractère semi-métallique du graphite, nous a permis d'observer un paramagnétisme de Pauli variant avec la température de mesure et dépendant de la structure cristallographique du carbone considéré.

L'interprétation des résultats expérimentaux exige un modèle représentant la variation de la densité des niveaux en fonction de l'énergie électronique. Dans le cas des carbones prégraphitiques, il semble malheureusement qu'aucun des modèles proposés jusqu'à présent ne soit satisfaisant [30]. Nous montrerons néanmoins, en utilisant l'un de ces modèles à titre

d'exemple, comment l'interprétation de la variation thermique du paramagnétisme de Pauli permet de préciser les caractéristiques du modèle utilisé.

Avant de présenter les faits essentiels de cette étude, nous allons rappeler quelques résultats antérieurs relatifs à la « graphitisation », c'est-à-dire à la transformation, sous l'effet de la température, d'un carbone amorphe en graphite.

I. Graphitisation d'un carbone [4]. — La pyrolyse d'un composé organique donne une substance carbonisée qui présente déjà des caractéristiques semi-conductrices. Mais par traitement à des températures supérieures à 1 000 °C, le carbone « prégraphitique », de nature amorphe, s'organise progressivement. On assiste au développement graduel de grands ensembles aromatiques où les électrons σ assurent la cohésion de l'édifice moléculaire et où chaque atome de carbone fournit un électron π délocalisé sur toute la surface graphitique. Un carbone peut alors être caractérisé par la durée du traitement thermique et par la plus haute température à laquelle il a été traité. On désigne généralement par le symbole H.T.T. cette plus haute température (mesurée en °C).

Quand les niveaux d'énergie des électrons π deviennent assez nombreux et assez proches pour constituer une bande d'énergie, les propriétés électriques et magnétiques caractéristiques d'un solide conducteur apparaissent [4]. Le changement de comportement s'effectue pour la famille de carbones que nous avons étudiée, lorsque H.T.T. est voisin de 1 500 °C. C'est à ce moment que l'on constate, par exemple, la disparition d'un paramagnétisme obéissant à la loi de Curie et l'apparition d'un paramagnétisme de Pauli [5].

Différentes études [6], [7], [8] ont montré que la graphitisation d'un carbone (dans le cas présent coke de brai [6]) s'effectue en deux stades principaux. On observe d'abord la croissance des plans graphitiques constitués de noyaux aromatiques polycondensés, puis quand H.T.T. dépasse 1 900 °C, les plans graphitiques s'orientent mutuellement et se rapprochent les uns des autres. Le carbone tend alors vers la structure tri périodique du graphite parfait. Il a également été montré que plusieurs facteurs peuvent influencer le processus et qu'en particulier la durée D du traitement thermique joue un rôle considérable [9]. C'est pourquoi nous avons étudié les variations thermiques du paramagnétisme de divers échantillons caractérisés par des températures et des durées de traitement variables. Après avoir présenté les résultats expérimentaux obtenus, nous montrerons quel genre de renseignements ils peuvent fournir quant à la nature des bandes d'énergie et à leur évolution au cours du processus de graphitisation.

II. Études expérimentale et théorique. — 1. RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX. — Au cours d'un travail précédent [8], on avait mesuré le paramagnétisme

à 295 °K d'un ensemble d'échantillons de cokes de brai ⁽¹⁾ traités à des H.T.T. s'échelonnant de 1 420° à 2 850 °C durant des temps D variant de 10 mn à 10 jours. Nous avons effectué nos études en fonction de la température sur les échantillons les plus intéressants de cette série grâce à un spectromètre Varian 4 500 équipé d'une double cavité de résonance et d'un dispositif de variation thermique. Signalons que la susceptibilité paramagnétique des échantillons a été de nouveau mesurée à température ordinaire ⁽²⁾.

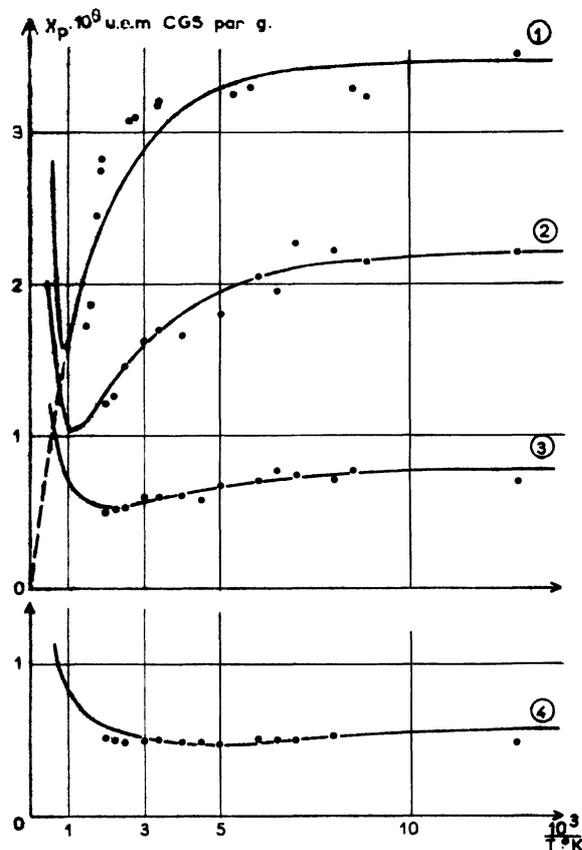


FIG. 1. — Variation thermique de la susceptibilité paramagnétique des cokes traités à 1 620 °C pendant 1 h 30 (n° 1), 3 h (n° 2), 6 h (n° 3) et 24 h (n° 4).

Le tableau I indique dans quelles conditions (valeurs de H.T.T. et de D) ont été préparés les échantillons numérotés de 1 à 16. Les résultats obtenus

⁽¹⁾ Cokes de brai « G.F.E.C. » sélectionnés par le Groupe Français d'Études des Carbones.

⁽²⁾ La substance de référence est du DPPH parfaitement pur et stable [10]. La précision des mesures de susceptibilité paramagnétique varie de 20 % dans les meilleurs cas, à 100 % dans les cas les moins favorables. Les valeurs données ici diffèrent parfois légèrement de celles déjà publiées [8].

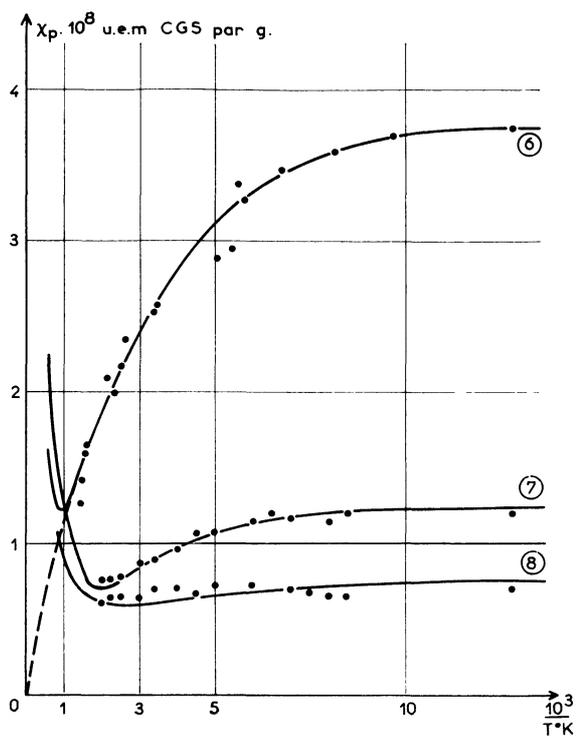


FIG. 2. — Variation thermique de la susceptibilité paramagnétique des coques traités à 1 720 °C pendant 1 h 30 (n° 6), 3 h (n° 7) et 6 h (n° 8).

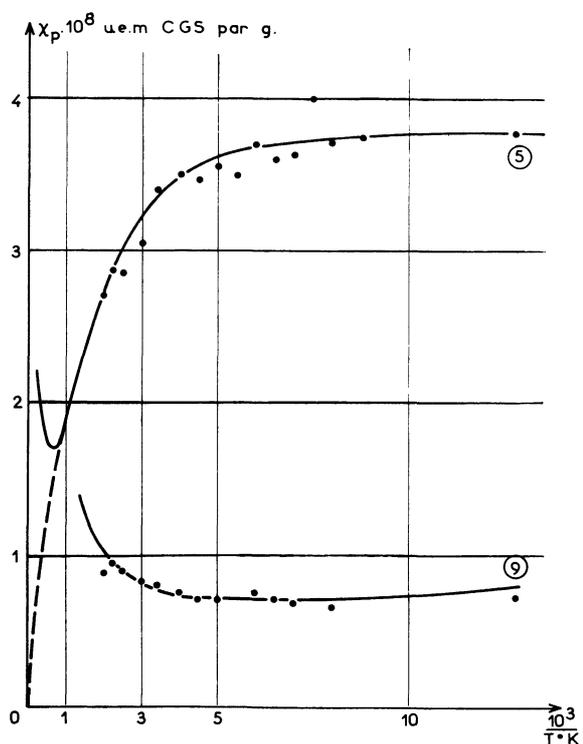


FIG. 3. — Variation thermique de la susceptibilité paramagnétique des coques traités à 1 720 °C pendant 10 mn (n° 5) et 24 h (n° 9).

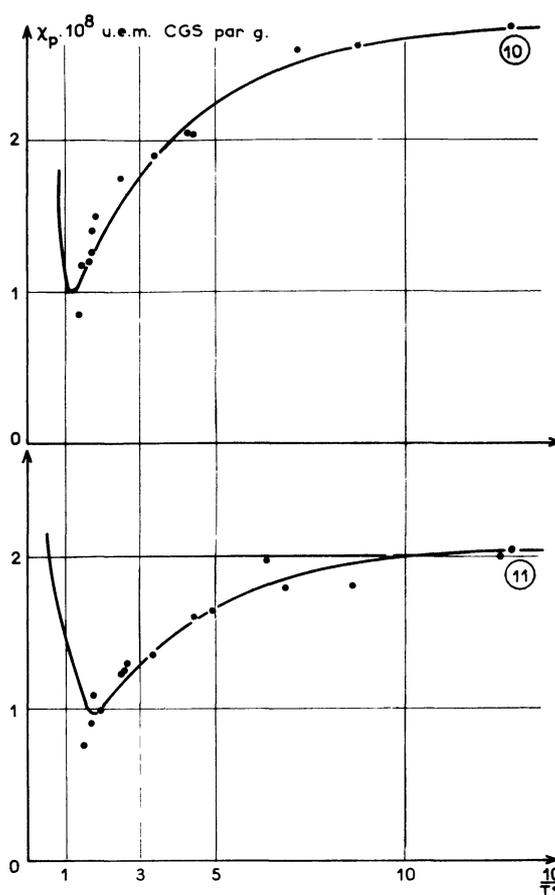


FIG. 4. — Variation thermique de la susceptibilité paramagnétique des coques traités pendant 1 h 30 à 1 820 °C (n° 10) et 1 920 °C (n° 11).

sont classés en deux groupes correspondant aux deux phases essentielles du processus de graphitisation :
— Le groupe A ($1\,620^\circ \leq H.T.T. \leq 1\,920^\circ C$) constitué par les carbones prégraphitiques ne possédant qu'une organisation bidimensionnelle [9] [31].

Les points portés sur les figures 1, 2, 3 et 4 montrent les résultats relatifs à des échantillons appartenant à ce groupe. En examinant ces figures, nous pouvons constater l'influence importante de la durée D sur la valeur du paramagnétisme et l'allure de la variation thermique.

— Le groupe B ($H.T.T. > 1\,920^\circ C$) auquel appartiennent les échantillons dont la structure est partiellement tridimensionnelle [7]. Le paramagnétisme observé (points indiqués sur les figures 5 et 6) est beaucoup moins sensible à l'effet de la durée de traitement. La valeur de la susceptibilité paramagnétique est voisine de celle du graphite; on n'observe cependant pas, en fonction de la température de mesure, la légère croissance mise en évidence par Singer et Wagoner [11] sur un échantillon de graphite polycristallin.

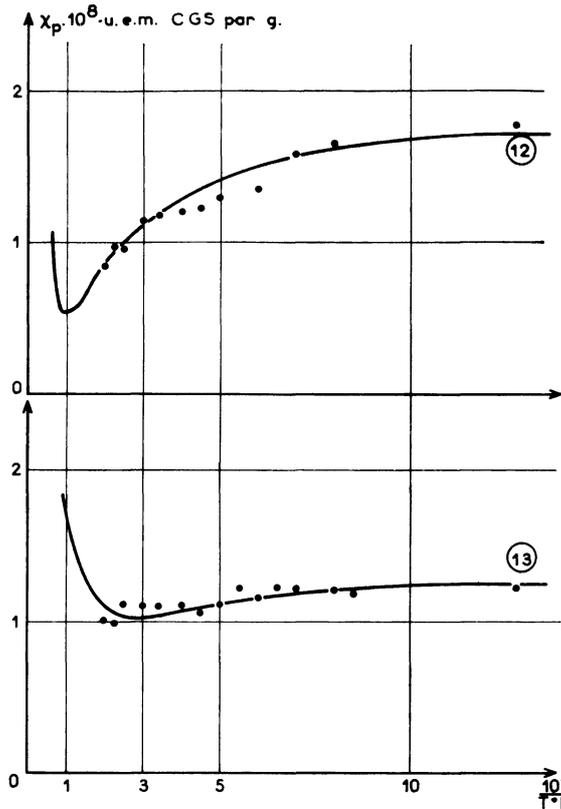


FIG. 5. — Variation thermique de la susceptibilité paramagnétique des cokes traités à 2 030 °C pendant 1 h 30 (n° 12) et 48 h (n° 13).

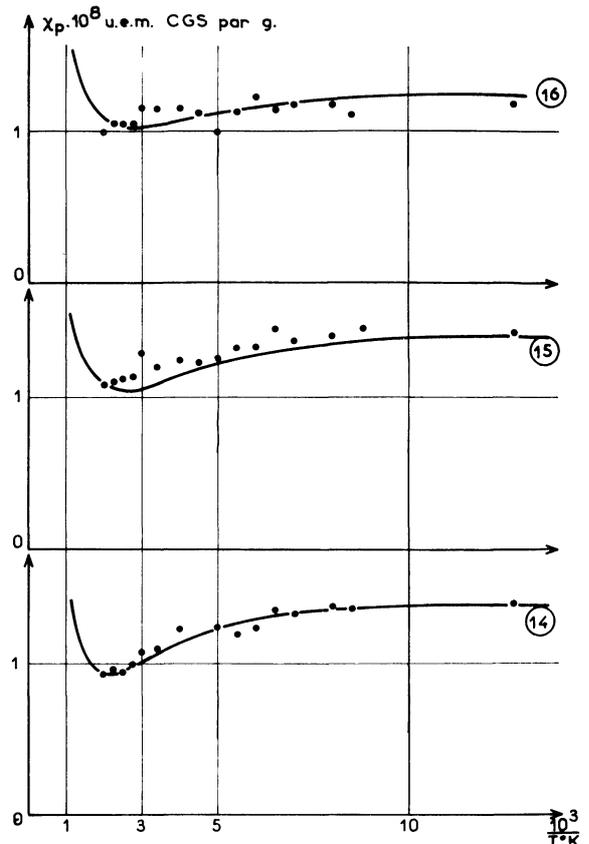


FIG. 6. — Variation thermique de la susceptibilité paramagnétique des cokes traités à 2 230 °C pendant 1 h 30 (n° 14), 24 h (n° 15) et à 2 850 °C pendant 1 h 30 (n° 16).

2. PARAMAGNÉTISME THÉORIQUE DES CARBONES PRÉGRAPHITIQUES. — L'expression de la susceptibilité paramagnétique d'un gaz de porteurs de charges libres dans un solide est [12] :

$$K_p = -\mu_B^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial f(E)}{\partial E} N(E) dE \quad (1)$$

où K_p est la susceptibilité paramagnétique par unité de volume,

μ_B le magnéton de Bohr,

$f(E)$ la fonction de distribution de Fermi-Dirac,

$N(E)$ la densité des niveaux d'énergie électronique et E l'énergie des porteurs.

Nous constatons immédiatement que l'application de cette relation nécessite la connaissance de la densité des niveaux d'énergie du solide considéré. Pour interpréter les résultats expérimentaux précédents, il est donc nécessaire de connaître la forme des bandes d'énergie dans les carbones prégraphitiques.

Il y a quelques années, Mrozowski [13] a proposé un modèle qualitatif dans lequel les carbones appa-

raissent comme des semi-conducteurs intrinsèques dont l'énergie d'activation diminue quand le degré de graphitisation augmente. En reprenant cette hypothèse, et en se basant sur un modèle établi pour le graphite par Slonczewski et Weiss [14] et repris notamment par McClure [15], Marchand [16] a proposé un modèle phénoménologique pouvant rendre compte de la structure électronique de ces corps.

Nous allons rappeler les hypothèses fondamentales sur lesquelles ce modèle repose :

1° Il existe un déficit électronique dans la bande de valence provenant des imperfections et des dimensions limitées du réseau graphitique. Le niveau de Fermi (à 0 °K) est situé à une distance ε_0 au-dessous du sommet de la bande de valence (fig. 7). En outre, le bas de la bande de conduction et le haut de la bande de valence sont séparés par une bande d'énergie interdite de largeur ΔE (fig. 7). Ces hypothèses sont essentiellement celles de Mrozowski [13].

2° Pour connaître la densité des niveaux d'énergie, il faut tenir compte des interactions existant entre les différents atomes de carbone.

Ces interactions sont représentées par les deux prin-

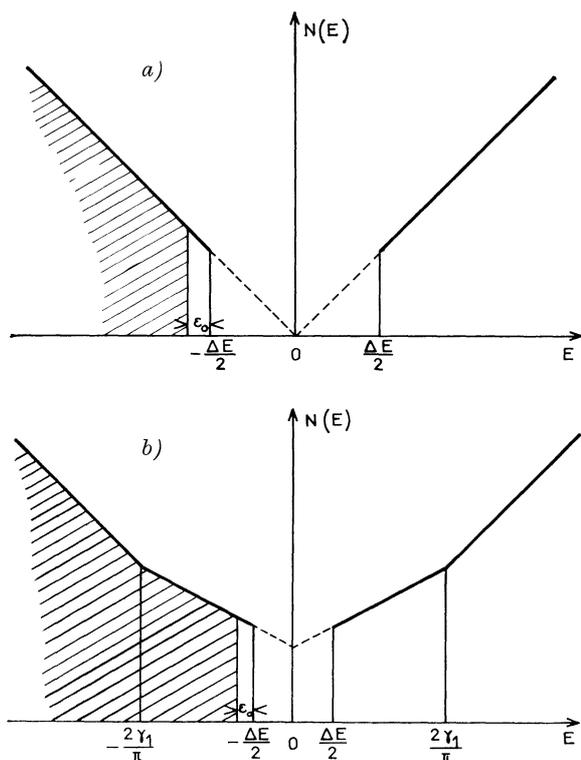


FIG. 7. — Variation théorique de la densité des niveaux en fonction de l'énergie électronique, dans le modèle du carbone turbostratique (C.T.).

a) Cas où $\gamma_1 = 0$. b) Cas où $\gamma_1 \neq 0$.

La partie de la bande de valence occupée à 0°K est hachurée.

cipaux paramètres suivants qui, seuls, dans cette étude ont été pris en considération [17] :

γ_0 : caractérisant les interactions entre atomes de carbone voisins dans un même plan (fig. 8).

γ_1 : caractérisant les interactions entre atomes de carbone voisins dans deux plans adjacents (fig. 8).

La longueur des liaisons C—C dans un plan graphitique étant pratiquement invariante au cours de

la graphitation, le paramètre γ_0 demeure constant. Nous l'avons pris égal à 2,8 eV [15] ⁽³⁾.

Nous savons que le processus de graphitation s'effectue en deux étapes : durant la première étape, les plans graphitiques s'organisent individuellement; γ_1 demeure voisin de zéro et peut être négligé [18]. Ensuite, quand H.T.T. dépasse 1 900 °C, les plans graphitiques se rapprochent en s'orientant mutuellement : le spectre de diffraction aux rayons X montre l'apparition de la structure tridimensionnelle [7]; il est alors nécessaire de tenir compte de γ_1 pour calculer la densité des niveaux d'énergie électronique [17].

Ces considérations permettent de concevoir un modèle qui fournit la répartition de la densité des niveaux d'énergie dans les deux bandes de valence et de conduction [16]. Dans ce modèle du « Carbone turbostratique » (C.T.), nous distinguerons deux cas :

1° $\gamma_1 = 0$: modèle C.T. bidimensionnel.

La densité des niveaux est proportionnelle à l'énergie (fig. 7 a), soit :

$$N(E) = B \cdot |E| \quad (2)$$

où B est une constante dépendant de γ_0 et des dimensions de la maille cristalline et égale à $B = 53,4 \times 10^{20} \text{ cm}^3 \text{ eV}^{-2}$ en prenant $\gamma_0 = 2,80 \text{ eV}$.

2° $\gamma_1 \neq 0$: modèle C.T. tridimensionnel.

On montre qu'une relation linéaire entre $N(E)$ et E (fig. 7 b) constitue dans ce cas une approximation satisfaisante qui permet de calculer d'une manière simple [19] l'expression de la susceptibilité paramagnétique grâce à la formule (1).

A une température T quelconque, la susceptibilité paramagnétique ainsi calculée est fonction des paramètres ΔE , ε_0 , γ_0 et éventuellement γ_1 . En choisissant *a priori* des valeurs pour ces différents paramètres, on peut évaluer théoriquement le paramagnétisme et sa variation thermique [19], [20].

⁽³⁾ Certains travaux récents [29] tendraient à faire penser que des valeurs de γ_0 de l'ordre de 3,2 eV seraient plus satisfaisantes. Un tel changement ne modifierait guère les résultats présentés ici.

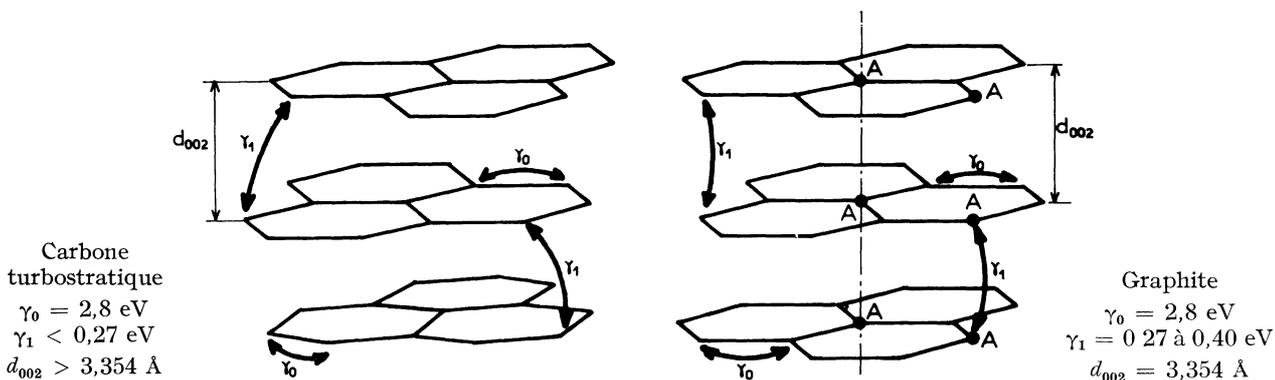


FIG. 8. — Principaux paramètres d'interaction intervenant dans les carbonés graphitiques.

3. COMPARAISON DES VARIATIONS THERMIQUES THÉORIQUES ET EXPÉRIMENTALES DU PARAMAGNÉTISME. — Les courbes (en trait plein) des figures 1 à 6 sont des courbes théoriques correspondant à diverses valeurs de ces paramètres ΔE , ε_0 et γ_1 . On constate immédiatement que la variation thermique théorique du paramagnétisme de Pauli peut prendre des allures très variées. Dans les modèles considérés ici, il apparaît un minimum du paramagnétisme en fonction de la température.

Ces divers types de variation thermique théorique du paramagnétisme du Pauli peuvent d'ailleurs être confrontés à nos résultats expérimentaux (points noirs sur les figures 1 à 6). Il est possible, pour chaque échantillon, de déterminer des valeurs des paramètres conduisant à un accord satisfaisant entre les points expérimentaux et la courbe théorique (fig. 1 à 6). Pour les échantillons du groupe A, nous avons appliqué le modèle C.T. bidimensionnel et avons déterminé ΔE et ε_0 (tableau I). L'interprétation des résultats expé-

TABLEAU I

ECH. n°	H.T.T. (°C)	D(h)	ΔE (eV)	ε_0 (eV)	γ_1 (eV)
1	1 620°	1 h 30 mn	0,440	0,050	0
2	1 620°	3 h	0,274	0,037	0
3	1 620°	6 h	0,116	0,038	0
4	1 620°	24 h	0,040	0,038	0
5	1 720°	10 mn	0,480	0,056	0
6	1 720°	1 h 30 mn	0,530	0,030	0
7	1 720°	3 h	0,134	0,032	0
8	1 720°	6 h	0,070	0,034	0
9	1 720°	24 h	0,030	0,030	0
10	1 820°	1 h 30 mn	0,380	0,030	0
11	1 920°	1 h 30 mn	0,265	0,0275	0
12	2 030°	1 h 30 mn	> 0,180	0,030	< 0,21
13	2 030°	48 h	0,046	0,035	0,22
14	2 230°	1 h 30 mn	0,105	0,035	0,21
15	2 230°	24 h	0,070	0,035	0,23
16	2 850°	1 h 30 mn	0,046	0,035	0,22

mentaux est plus délicate pour les échantillons faisant partie du groupe B : nous avons réussi à obtenir un bon accord en utilisant les valeurs des paramètres ΔE , ε_0 et γ_1 , présentées dans le tableau I, mais il faut noter que ces valeurs sont déterminées avec une assez grande incertitude et présentent un caractère essentiellement indicatif.

III. Analyse des résultats. — La variation de ces paramètres permet de caractériser, en fonction de D et de H.T.T., l'évolution de la forme des bandes d'énergie au cours du processus de graphitisation.

On peut confronter ces valeurs de ε_0 , ΔE et γ_1 avec les données cristallographiques d_{002} et L_a [7], d_{002} représentant la distance moyenne entre les plans graphitiques (fig. 8) et L_a la « dimension apparente » [4] de ces plans.

1. POSITION DU NIVEAU DE FERMII; ÉVOLUTION DU DÉFICIT ÉLECTRONIQUE AU COURS DE LA GRAPHITATION. — L'examen du tableau I permet de voir que le niveau de Fermi à 0 °K défini par ε_0 se rapproche du sommet de la bande de valence quand la température (H.T.T.) et la durée (D) du traitement augmentent. Nous avons calculé, à partir des valeurs des paramètres données ici, le déficit électronique N_0 de la bande de valence pour l'ensemble de nos carbones (fig. 9 et 10). L'examen de ces courbes montre que le déficit en électrons est maximum, à durée de trai-

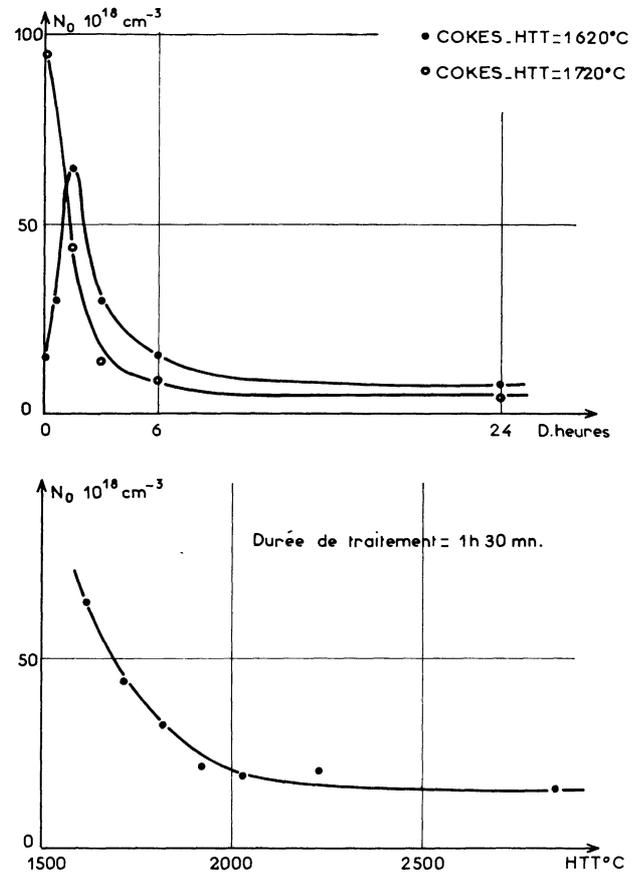


FIG. 9 et 10. — Évolutions du déficit électronique de la bande π de valence en fonction de la durée (D) (fig. 9) et de la température (H.T.T.) de traitement (fig. 10).

tement constante, pour H.T.T. de l'ordre de 1 600°-1 700 °C : ce maximum correspond sans doute au départ massif des hétéroatomes présents initialement dans le carbone, les liaisons rompues entre ces hétéroatomes et le carbone constituant autant de pièges à électrons qui tendent à vider la bande de valence [21]. Lorsque la durée de traitement augmente à H.T.T. constante (fig. 9), les défauts de réseau sont progressivement éliminés; le carbone turbostratique tend vers une structure bidimensionnelle parfaite pour laquelle ΔE doit être nul (tableau I). Son paramagnétisme diminue

et n'est plus détectable par R.P.E. ($D > 24$ h) [8] (fig. 9). De même, quand H.T.T. dépasse 2 000 °C, le nombre de trous dans la bande de valence diminue régulièrement, mais ne disparaît pas totalement (fig. 10).

2. VALEURS DE γ_1 EN FONCTION DE LA DISTANCE MOYENNE ENTRE LES PLANS GRAPHITIQUES. — Les résultats relatifs au paramagnétisme des échantillons du groupe B conduisent à des valeurs de γ_1 de l'ordre de 0,20 à 0,25 eV; la distance d_{002} entre les plans graphitiques de ces carbones varie de 3,38 à 3,36 Å [7]. Ces valeurs de γ_1 sont donc inférieures aux valeurs déterminées dans le cas du graphite (0,27 à 0,40 eV) [15] [22] pour lequel $d_{002} = 3,354$ Å : comme il fallait s'y attendre, l'interaction γ_1 entre les plans graphitiques décroît quand la distance d_{002} entre ces plans augmente.

3. ÉVOLUTION DE ΔE EN FONCTION DE LA DIMENSION DES PLANS GRAPHITIQUES. — Ainsi que l'avait prévu Mrozowski [13], la largeur de la bande d'énergie inter-

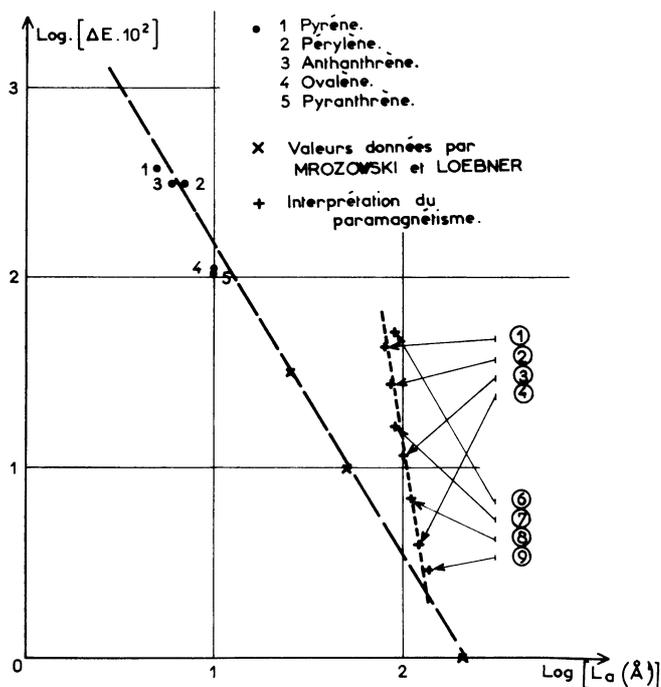


FIG. 11. — Largeur de la bande d'énergie interdite ΔE en fonction du diamètre moyen L_a des surfaces graphitiques.

dite ΔE diminue et tend vers zéro au fur et à mesure que les carbones tendent vers la structure du graphite. Il est intéressant de comparer les valeurs obtenues sur les échantillons appartenant au groupe A avec celles déjà publiées pour différents semi-conducteurs organiques composés de noyaux aromatiques condensés. En effet, ces molécules aromatiques sont des semi-conducteurs intrinsèques dont la largeur de la bande d'énergie interdite est, semble-t-il, inversement pro-

portionnelle à la taille de la molécule [23]. Les carbones prégraphitiques du groupe A dont l'organisation est seulement bidimensionnelle (pas d'interactions entre plans graphitiques puisque $\gamma_1 = 0$) peuvent être considérés comme des molécules aromatiques géantes dont le diamètre est le paramètre cristallographique L_a . Sur un même diagramme (fig. 11), nous avons porté en coordonnées logarithmiques la valeur de ΔE en fonction du diamètre moyen des molécules aromatiques [23], et en fonction de L_a .

Une relation empirique entre ΔE et L_a a également été déterminée par Loebner [24], à partir des variations thermiques de la résistivité des carbones. Sur la figure 11, les résultats obtenus par Mrozowski et Loebner [24] sur les carbones d'une part, Inokuchi et Akamatu [23] sur les molécules aromatiques d'autre part, se placent sur une même droite de pente 2 environ. Ce résultat vérifie les calculs de Platt [25] qui a montré, à partir d'un modèle de gaz d'électrons libres, que dans les molécules aromatiques les distances entre les niveaux d'énergie électronique sont inversement proportionnelles aux surfaces des molécules. Cependant, nos résultats, excepté ceux relatifs aux échantillons traités durant 24 h, ne semblent pas vérifier cette relation. Ce désaccord peut être dû à la définition du paramètre L_a , qu'il est probablement erroné, d'après Mering et Maire [26], de considérer comme représentant réellement le diamètre moyen des ensembles aromatiques où les électrons π sont délocalisés. Malgré cette remarque, les grandes valeurs de ΔE déterminées pour les échantillons de courtes durées de traitement apparaissent excessives et une cause d'erreur plus fondamentale doit être sans doute recherchée.

4. REMARQUES SUR LA VALIDITÉ DU MODÈLE UTILISÉ. — Le modèle du carbone turbostratique [16] suppose implicitement la structure des carbones prégraphitiques assez semblable à celle du graphite. Or, les plans graphitiques sont de dimensions finies, désorientés les uns par rapport aux autres, et possèdent un grand nombre de défauts de réseau : une structure périodique n'existe que sur de courtes distances. Barriol [27] pense que, certes, les carbones prégraphitiques possèdent des bandes d'énergie formées statistiquement par un ensemble serré de niveaux d'énergie électronique, mais qu'il est possible, sinon probable, que la forme des bandes d'énergie soit assez différente de celle du graphite, cette différence étant d'autant plus importante que le carbone est peu organisé. Cette hypothèse semble confirmée par la publication récente de Fischer et Baun [28]. Par spectrographie d'absorption des rayons X mous, ces auteurs ont montré que les formes des bandes de valence π d'un graphite et d'un carbone « Lampback » sont assez différentes. Il n'est malheureusement pas possible, à partir de leurs résultats, d'obtenir des renseignements précis sur la forme et la densité de la bande d'énergie au voisinage du niveau de Fermi.

C'est donc la nature même du modèle phénoméno-

logique utilisé qui est peut-être en cause et qui pourrait expliquer les grandes valeurs trouvées pour la largeur de la bande d'énergie interdite.

IV. Conclusion. — Dans la famille des solides constituée par des carbones en cours de graphitisation, nous avons donc pu montrer que l'étude du paramagnétisme de Pauli en fonction de la température de mesure donne des renseignements sur la structure électronique. Un modèle représentant les bandes d'énergie des électrons permet d'interpréter les résul-

tats expérimentaux, de déterminer les caractéristiques « électroniques » de ces carbones, d'étudier leur variation au cours de la graphitisation, et de les relier aux caractéristiques structurales. Même si la validité du modèle utilisé ici peut être mise en doute sur certains points, nous pensons avoir mis en évidence l'intérêt de cette méthode d'étude, fondée sur la variation thermique du paramagnétisme de Pauli.

Manuscrit reçu le 20 juin 1966.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PAULI (W.), *Z. Physik*, 1927, **41**, 81.
 [2] GRISWOLD (T. W.), KIP (A. F.) et KITTEL (C.), *Phys. Rev.*, 1952, **88**, 951.
 [3] LANDAU (L.), *Z. Physik*, 1930, **64**, 629.
 [4] Les Carbones (t. I et II), par le Groupe Français d'Études des Carbones, Éd. Masson, Paris, 1965.
 [5] MARCHAND (A.) et DELHAES (P.), Proceedings of the XIIth Colloque Ampère, p. 135, 1963.
 [6] MAZZA (M.), *J. Chim. Physique*, 1964, **61**, 721.
 [7] MAZZA (M.), GASPAROUX (H.) et AMIELL (J.), *J. Chim. Physique*, 1964, **61**, 729.
 [8] FORCHIONI (A.), BOISARD (F.) et DELHAES (P.), *J. Chim. Physique*, 1964, **61**, 1289.
 [9] PACAULT (A.), MARCHAND (A.) et MAZZA (M.), *J. Chim. Physique*, 1962, **59**, 657.
 [10] ZANCHETTA (J. V.), MARCHAND (A.) et PACAULT (A.), *C.R. Acad. Sc.*, 1964, **258**, 1426.
 [11] SINGER (L. S.) et WAGONER (G.), Proc. Vth Carbon Conference Penn State, t. II, p. 65, 1961.
 [12] KITTEL (C.), Introduction to Solid State Physics, p. 260.
 [13] MROZOWSKI (S.), *Phys. Rev.*, 1950, **77**, 888, et 1952, **85**, 609.
 [14] SLONCZEWSKI (J. C.) et WEISS (P. R.), *Phys. Rev.*, 1958, **109**, 272.
 [15] MCCLURE (J. W.), *Phys. Rev.*, 1957, **108**, 612.
 [16] MARCHAND (A.), *C.R. Acad. Sc.*, 1963, **256**, 3078.
 [17] MARCHAND (A.), Les Carbones, tome I, chap. VI, Éd. Masson, 1965.
 [18] MARCHAND (A.), *Carbon*, 1963, **1**, 75.
 [19] MARCHAND (A.) et DELHAES (P.), *C.R. Acad. Sc.*, 1963, **256**, 3296.
 [20] DELHAES (P.), Thèse, Bordeaux, 1965.
 [21] CERUTTI (M.), UEBERSFELD (J.), MILLET (J.) et PARISOT (J.), *J. Chim. Physique*, 1960, **57**, 907.
 [22] WAGONER (G.), VIIth Biennial Conference on Carbon, Communication 23, Cleveland, 1965.
 [23] AKAMATU (H.) et INOKUCHI (H.), Proc. IIIrd Carbon Conference, p. 51, Buffalo, 1959.
 [24] LOEBNER (E. E.), *Phys. Rev.*, 1956, **102**, 46.
 [25] PLATT (J. R.), *J. Chem. Physics*, 1954, **22**, 1448.
 [26] MERING (J.) et MAIRE (J.), Les Carbones, t. I, p. 129, Éd. Masson, 1965.
 [27] BARRIOL (J.), Les Carbones, t. I, p. 197, Éd. Masson, 1965.
 [28] FISCHER (D. W.) et BAUN (W. L.), *J. Chem. Physics*, 1965, **43**, 2075.
 [29] DRESSELHAUS (M. S.) et MAVROIDES (J. G.), VIIth Carbon Conf., Cleveland, 1965, Communication n° 18.
 [30] BOY (F.), Thèse de Doctorat, Bordeaux, 1966.
 [31] GASPAROUX (H.), Thèse de Doctorat, Bordeaux, 1965.