POLYPUBLIE

# Caractérisation raman de microfibres de carbone produites par déposition chimique en phase vapeur assistée par laser (LCVD)

Christian Fauteux

Document en libre accès dans PolyPublie
Open Access document in PolyPublie

| | |
|---|---|
| **Date** | 2003 |
| **Type** | Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis<br>Mémoire de maîtrise/Master's thesis |
| **URL de PolyPublie**<br>PolyPublie URL | https://publications.polymtl.ca/7100/ |
| **Conditions d'utilisation**<br>Terms of use | © Tous droits réservés / All rights reserved |
| **Référence**<br>Citation | Fauteux, C. (2003). Caractérisation raman de microfibres de carbone produites par déposition chimique en phase vapeur assistée par laser (LCVD) [Mémoire de maîtrise, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. https://publications.polymtl.ca/7100/ |

**Détails de la thèse**
**Thesis details**

| | |
|---|---|
| **Directeurs de recherche**<br>Advisors | Joseph Pegna |
| **Programme**<br>Program | Non spécifié |

**Ce fichier a été téléchargé à partir de PolyPublie, le dépôt institutionnel de Polytechnique Montréal**
This file has been downloaded from PolyPublie, the institutional repository of Polytechnique Montréal
https://publications.polymtl.ca

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

# CARACTÉRISATION RAMAN DE MICROFIBRES DE CARBONE PRODUITES PAR DÉPOSITION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTÉE PAR LASER (LCVD)

CHRISTIAN FAUTEUX
DÉPARTEMENT DE GÉNIE MÉCANIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE MÉCANIQUE)
DÉCEMBRE 2003

© Christian Fauteux, 2003.

National Library of Canada
Bibliothèque nationale du Canada

Acquisitions and Bibliographic Services
Acquisisitons et services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

*Your file Votre référence*
*ISBN: 0-612-89199-2*
*Our file Notre référence*
*ISBN: 0-612-89199-2*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou aturement reproduits sans son autorisation.

---

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this dissertation.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de ce manuscrit.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the dissertation.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

Canada

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

CARACTÉRISATION RAMAN DE MICROFIBRES DE CARBONE PRODUITES PAR DÉPOSITION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR ASSISTÉE PAR LASER (LCVD)

présenté par: FAUTEUX Christian

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. BALAZINSKI Marek, Ph.D., président

M. PEGNA Joseph, Ph.D., membre et directeur de recherche

M. BOMAN Mats, D.Sc,, membre et codirecteur de recherche

M. MEUNIER Michel, Ph.D., membre

# RÉSUMÉ

La fabrication en formes libres est un type de procédé de production permettant la fabrication d'objets ayant une grande variété de formes, structures et composition. La déposition chimique en phase vapeur assistée par laser (LCVD) est une technique de fabrication en formes libres permettant la déposition de microstructures avec un taux de croissance élevé et toute la flexibilité (au niveau des matériaux déposés) de la déposition chimique en phase vapeur conventionnelle (CVD). Des groupes de recherche s'intéressent au LCVD depuis plus de 20 ans, développant de nouveaux procédés de contrôle et déposant de nouveaux matériaux. Cependant, peu de travaux se sont arrêtés à la caractérisation des produits de déposition tridimensionnels (3D-LCVD). Afin de mener le procédé vers la maturité technologique et de mieux comprendre son fonctionnement, il est devenu important de caractériser la structure interne des dépôts.

Une étude de la microstructure interne de fibres de carbone déposées par LCVD en utilisant la spectroscopie Raman a été effectuée. Pendant la première partie du projet (article 1, annexe 1), une analyse Raman radiale fut faite sur une seule fibre de carbone. L'objectif était d'avoir une idée initiale de la microstructure et de développer des techniques permettant de la caractériser et de l'analyser avec les outils disponibles. Des spectres ont donc été pris à intervalles réguliers de manière à couvrir tout le diamètre de la fibre. Des paramètres clés des spectres Raman ont été étudiés (pics G, D,D' et rapport d'intensité D/G) et ont donné de l'information sur la microstructure des fibres. En effet, il fut découvert que la microstructure des fibres change radialement avec un centre bien graphitisé, une région extérieure de graphite nanocristallin et une surface de carbone amorphe.

La deuxième partie du projet (article 2, annexe 2) impliqua le même type d'analyse Raman radiale, mais plusieurs fibres, déposées à différentes puissances laser et pressions de gaz précurseur, furent étudiées. Cette étude améliora notre compréhension de la

microstructure des fibres et permit la découverte de dépendances envers les paramètres expérimentaux :

- En augmentant la pression, le taux de croissance linéaire est augmenté. Donc, en augmentant la pression, une plus faible graphitisation est obtenue;
- En augmentant la puissance laser, on obtient une plus haute température de déposition et un taux de croissance linéaire plus élevé. Donc, en augmentant la puissance laser, on augmente la graphitisation jusqu'à ce que le taux de croissance devienne assez élevé pour compenser l'effet de l'augmentation de température. À ce moment, la graphitisation de la fibre commence à diminuer.

Un point d'inflexion dans le niveau de graphitisation a donc été observé lorsque la puissance laser est augmentée. Les connaissances acquises lors de ce projet de recherche permettront la croissance de fibres de carbone avec les propriétés microstructurelles voulues et une plus grande compréhension du mécanisme de croissance et des autres phénomènes qui y sont reliés.

# ABSTRACT

Freeform fabrication is a type of manufacturing process that allows the fabrication of objects with a large variety of shapes, structure and composition. Laser-assisted chemical vapor deposition (LCVD) is a freeform fabrication technique that allows the deposition of micro-scale structures at a high growth rate with the flexibility of conventional CVD. Research on LCVD and its possibilities has been pursued for more than 20 years and it has now become important to characterize the internal structure of the deposits in order to achieve a better understanding of the process.

Investigation of the cross-sectional microstructure of carbon fibers grown by LCVD using Raman spectroscopy has been done. During the first part of the project (paper 1, appendix 1), a radial Raman analysis was done on a single fiber. Spectra were taken at regular intervals to cover the whole diameter of a fiber. Key parameters of the Raman spectra were studied (G, D, D' peaks and D/G intensity ratios) and provided insight on the microstructure of the fibers. Indeed, it was discovered that the microstructure changed radially with well-graphitized center, a nanocrystalline graphite edge and an amorphous carbon surface.

The second part of the project (paper 2, appendix 2), involved the same kind a radial Raman analysis but several fibers, grown at different laser powers and precursor gas pressures, were studied. This deepened our understanding of the fiber's microstructure and allowed the discovery of experimental parameters dependencies:

- An increase in precursor gas pressure, increasing the linear growth rate, was accompanied by a decrease in graphitization of the fiber;

- An increase in laser power, increasing the growth temperature and linear growth rate, first induced an increase in graphitization followed by a decrease in graphitization as the growth rate becomes too high.

A turning point in the graphitization level of the carbon fibers was thus observed when the laser power is increased (paper 2, appendix 2). The knowledge gathered during this research project allows the growth carbon fibers with desired microstructural properties and further comprehension of the growth process.

# TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ ..... iv
ABSTRACT ..... vi
TABLE DES MATIÈRES ..... viii
LISTE DES TABLEAUX ..... x
LISTE DES FIGURES ..... xi
LISTE DES ANNEXES ..... xii
INTRODUCTION ..... 1
CHAPITRE 1 : REVUE DE LA LITTÉRATURE ..... 4
1.1 Fibres de carbone déposées par LCVD ..... 4
1.2 Spectroscopie Raman du graphite ..... 8
1.2.1 Graphite hautement ordonné ..... 10
1.2.2 Graphite polycristallin et désordonné ..... 11
1.2.3 Taille des cristaux ..... 13
1.2.4 Trajectoire de graphitisation ..... 16
CHAPITRE 2 : PLAN DU TRAVAIL ..... 20
2.1 Organisation générale des principales étapes du travail ..... 20
2.2 Pertinence de l'incorporation des articles au mémoire ..... 20
CHAPITRE 3 : DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODOLOGIE ..... 22
3.1 Première partie du travail ..... 22
3.1.1 Croissance des fibres ..... 22
3.1.2 Préparation des échantillons ..... 22
3.1.3 Spectroscopie Raman ..... 23
3.2 Deuxième partie du travail ..... 24
3.2.1 De la déposition à la caractérisation ..... 24
3.2.2 Croissance des fibres ..... 25
3.2.3 Préparation des échantillons ..... 29
3.2.4 Spectroscopie Raman ..... 29

3.2.4 Analyse des données .....30
CHAPITRE 4 : DISCUSSION GÉNÉRALE .....32
4.1 Synthèse des résultats.....32
4.1.1 Caractérisation radiale par spectroscopie Raman de fibres de carbones déposées par 3D-LCVD .....30
4.1.2 Caractérisation Raman de microtiges de carbones fabriquées par laser en fonction des paramètres experimentaux .....35
4.2 Problèmes rencontrés lors du travail .....38
4.2.1 Problèmes lors de la déposition.....38
4.2.2 Problèmes lors de la spectroscopie Raman .....41
CONCLUSION.....43
RÉFÉRENCES.....46
ANNEXES .....50

# LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1.1: Paramètres de pics pour différentes formes de carbone ..... 15
TABLEAU 1.2: Changements dans le spectre Raman ..... 18
TABLEAU 3.1: Paramètres expérimentaux ..... 27
TABLEAU 4.1: Pics de l'analyse radiale ..... 34

# LISTE DES FIGURES

FIGURE 1.1: Modèle de croissance d'une fibre ..... 7
FIGURE 1.2 : Spectres Raman de graphite cristallin ..... 10
FIGURE 1.3: Développement du spectre Raman du carbone vitreux, les pics G et D' sont en pointillés ..... 11
FIGURE 1.4: Spectre Raman de premier ordre du graphite avec différents degrés de graphitisation ..... 15
FIGURE 1.5: Variation du rapport I(D) sur I(G) avec $L_a$ ..... 16
FIGURE 1.6: Changements dans le spectre Raman avec augmentation de la température de traitement ..... 19
FIGURE 3.1: Micrographie de l'échantillon analysé lors de la première partie du travail ..... 23
FIGURE 3.2: Système LCVD ..... 26
FIGURE 4.1: Spectre de la surface des fibres ..... 33
FIGURE 4.2: Analyse radiale d'une fibre ..... 34
FIGURE 4.3: Taille des cristaux, pression constante ..... 35
FIGURE 4.4: Taille des cristaux, puissance laser variable ..... 36
FIGURE 4.5: Micrographie de la région extérieure d'une fibre ..... 38
FIGURE 4.6: Micrographie des nodules sur la surface ..... 38

# LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : Article 1, "Radial characterization of 3D-LCVD carbon fibers by Raman spectroscopy".....50

ANNEXE 2: Article 2, "Raman characterization of laser grown carbon microrods as a function of experimental parameters"..... 67

# INTRODUCTION

De nombreuses applications technologiques utilisant une ou plusieurs formes du carbone furent développées lors des 30 dernières années. Par exemple, les couches minces de diamant ont été utilisées dans des dispositifs électroniques pour leurs propriétés thermiques et les fibres graphitiques ont été utilisées pour augmenter la résistance spécifique des structures composites. Plus récemment, on parle beaucoup de la découverte des structures macromoléculaires de carbone appelées fullerènes comme le $C_{60}$ et les nanotubes de carbone. Les propriétés récemment découvertes des nanotubes de carbone à simple paroi (SWNT) et des « Buckyballs » sont tellement extraordinaires que la communauté scientifique ne peut que spéculer de leur utilisation future. En effet, jamais auparavant l'ingénieur n'avait eu à sa disposition des matériaux aux propriétés si extrêmes. Par exemple, les SWNT un module de Young 4 fois plus élevé que l'acier, une résistance en tension de 150 GPa et des possibilités d'émission par effet de champ (« field emission »). Si l'on ajoute à cela les propriétés bien connues du diamant, il n'est pas surprenant que la synthèse et la mise en forme de tels matériaux suscite l'intérêt de nombreux groupes de recherche de par le monde. L'engouement mondial pour les nanotechnologies et la fabrication moléculaire apparu depuis le début des années 90 a renouvelé l'intérêt porté pour le carbone sous ses différentes formes.

De nombreuses méthodes sont utilisées pour fabriquer des micro- et nanostructures à base de carbone. On pense tout de suite à la déposition chimique en phase vapeur (CVD) de gaz contenant du carbone (hydrocarbures, CO, $CO_2$, molécules aromatiques ou alcools) assisté par plasma RF ou par décharge électrique [1,2], à la déposition par laser pulsé [3], et à l'ablation laser de cibles de carbone [4]. Plusieurs autres méthodes plus exotiques ont aussi été utilisées. Pour ce projet de maîtrise, l'attention sera portée sur une méthode spécifique permettant de produire des structures carbonées en trois dimensions : la déposition chimique tridimensionnelle en phase vapeur assistée par laser (3D-LCVD). Ce procédé de déposition est particulièrement intéressant pour son

potentiel en tant que procédé de fabrication en formes libres. En effet, il rend possible la croissance de microfibres de carbone à différents angles avec le substrat et permet leur jonction ou « soudure » de façon à produire des treillis.

Le carbone pyrolytique, type de carbone déposé par LCVD, est un matériau thermiquement et mécaniquement très stable. C'est aussi un matériau adéquat pour les dispositifs biocompatibles de par les propriétés chimiques et physiques de sa surface. Plusieurs utilisations des microstructures en carbone déposées par LCVD sont envisagées. Par exemple, la construction d'un « squelette » ou d'une infrastructure en fibres de carbone et l'utilisation de fibres sous différentes formes pour des dispositifs MEMS [5,6].

Bien que le procédé de 3D-LCVD soit connu depuis près de 20 ans, la physique sous-jacente n'est toutefois pas encore comprise. Alors que de nombreux chercheurs ont entrepris de mesurer directement les températures et taux de croissance, nous avons saisi une avenue de recherche différente qui nous permettra en premier lieu de caractériser les propriétés locales des matériaux déposés. Ces résultats, concernant les formes ou phases du carbone présentes au sein de la fibre, devraient fournir, si ce n'est un modèle, au moins une indication des conditions de formation. Les températures étant très difficiles à estimer et les gradients de température présents à proximité de la pointe de la fibre étant de l'ordre de $10^5$ K/cm, les données sur la composition devraient être une ressource unique pour la communauté scientifique travaillant sur le LCVD.

Au début de ce projet de maîtrise, les fibres de carbone produites par 3D-LCVD n'avaient jamais été caractérisées par une méthode de spectroscopie vibrationnelle. Leur composition exacte reste donc inconnue. L'objectif de ce projet fut donc de caractériser adéquatement la microstructure des fibres et de déterminer comment les deux plus importants paramètres expérimentaux de déposition, la puissance laser utilisée (reliée à la température) et la pression (reliée au taux de croissance), affectent la dite

microstructure. Cette expérience fut facilitée par la grande disponibilité des gaz précurseurs de carbone et leur facilité d'utilisation. De plus, il fut choisi d'étudier les fibres de carbone car c'est la structure la plus facile à déposer et à manipuler (contrairement à des ressorts hélicoïdaux par exemple). La spectroscopie Raman est aussi beaucoup utilisée pour caractériser les différentes formes du carbone et est l'outil parfait pour faire ressortir les différentes configurations moléculaires possibles.

# CHAPITRE 1
# REVUE DE LA LITTÉRATURE

## 1.1 Fibres de carbone déposées par LCVD

Lors de la déposition chimique en phase vapeur (CVD), de l'énergie est donnée à un gaz (le gaz précurseur) contenant l'atome que l'on veut déposer. Cette énergie sert à dissocier les molécules du gaz précurseur (à l'aide d'une série de réactions chimiques) de façon à éventuellement obtenir un produit solide sur une surface où l'on veut effectuer la déposition (substrat). L'énergie peut être fournie au gaz de différentes façon (chauffage du substrat, plasma, lampes, laser, etc.). Des réactions chimiques sont possibles dans le gaz lui-même (réactions homogènes) et à la surface du substrat (réactions hétérogènes). Les deux paramètres les plus importants dans un procédé de CVD sont la température et la pression car ils influencent fortement le taux de croissance. Deux situations sont possibles, dépendamment de la température et de la pression : la croissance peut être contrôlée par des réactions de surface (régime cinétique, le taux de croissance augmente avec la température) ou par la diffusion (régime contrôlé par la masse des réactifs, le taux de croissance augmente avec la pression).

Le LCVD a été utilisé pour produire une grande quantité de produits différents (fibres, couches minces, microressorts, structures à bandes interdites, etc.) faits aussi d'une grande variété de matériaux (C, B, BN, W, WC, Si, $SiO_2$, Ti, TiN, etc.)[5,7,8,9]. Comme pour le CVD conventionnel, l'avantage de cette méthode sur les autres procédés de microfabrication réside en son aptitude à utiliser de nombreux gaz précurseurs sans trop de modifications au système de déposition. Il réside aussi en sa capacité à atteindre des taux de croissance très élevés comparés aux autres procédés. En effet, bien que la surface de déposition soit petite, des taux de croissance linéaires allant jusqu'à 0,3 mm/s

ont été rapportés pour la croissance de fibres de carbone par LCVD[10]. C'est aussi un procédé de fabrication en formes libres qui permet la génération directe de structures en 2 ou 3 dimensions sans devoir passer par des étapes d'usinage. Les deux techniques de LCVD les plus utilisées sont l'écriture directe, où le faisceau laser est déplacé en 2 dimensions à la surface du substrat, et le 3D-LCVD, où, évidemment, le laser est déplacé dans les 3 dimensions au dessus du substrat après le début de la croissance à sa surface. Il est aussi possible de focaliser le laser un peu plus haut que la surface du substrat de manière à induire une déposition homogène dans le gaz.

L'utilisation du LCVD pour déposer des tiges de carbone cylindriques à partir du méthane et de l'éthane a été rapportée pour la première fois en 1972 par Nelson et Richardson[11]. Leyendecker et Bäuerle ont ensuite amélioré le procédé en utilisant un laser à ions d'argon au lieu d'un laser $CO_2$ et en utilisant des gaz comme l'éthylène et l'acétylène[12]. Ils observèrent alors que le fort gradient de température induit à l'extrémité de la structure en croissance influence la forme et la structure des dépôts. En effet, le taux de croissance normal est maximisé au centre de la section de la fibre et diminue lorsque l'on s'éloigne de ce point[13]. Ce phénomène crée des conditions de croissance qui varient de façon radiale. Il fut ensuite suggéré, d'après des observations de la surface des fibres et de sections longitudinalement polies avec un microscope électronique, que les fibres étaient faites de graphite pyrolytique avec une structure colonnaire en couches [13]. De plus, l'étude de lignes de carbones déposées par LCVD (procédé d'écriture directe) à l'aide de la spectroscopie Raman a montré que la surface des lignes de carbone était constituée de carbone vitreux (glassy carbon) et que l'intérieur était constitué de graphite pyrolytique ordonné [8].

Dans le cas du CVD assisté par laser (LCVD) tel qu'utilisé lors de ce travail, le faisceau laser est focalisé (largeur de faisceau $w$) sur le substrat et orienté perpendiculairement à la surface du substrat. Il induit un gradient de température $\Delta T(r)$ de la forme suivante :

$$\Delta T(r) = \Delta T_0 e^{\left(\frac{r^2}{\pi w^2}\right)} \qquad (1)^{14}$$

où $\Delta T_0$ est une constante dépendant des paramètres du faisceau laser. Comme les pressions utilisées lors de ce projet étaient atmosphériques et sub-atmosphériques, nous étions théoriquement en régime cinétique et le taux de croissance linéaire $R$ peut-être exprimé de la façon suivante :

$$R(r) \approx e^{[-E_a / k_B T(r)]} \tag{2}$$

où $E_a$ est l'énergie d'activation globale de la réaction de déposition et $k_B$ la constante de Boltzmann. Lorsque la pression ou la température augmentent, des réactions homogènes commencent à avoir lieu dans le gaz et cette approximation ne tient plus.

D'après les résultats expérimentaux et calculs théoriques publiés précédemment sur la croissance de fibres de carbone par LCVD [12,13,15], le taux de croissance augmente avec la puissance laser et la pression tandis que le diamètre des fibres augmente avec la puissance laser mais est indépendant de la pression. Ces relations sont valides pour des pressions atmosphériques et sub-atmosphériques. Lorsque la pression est supérieure (HP-LCVD), il fut rapporté que le diamètre des fibres diminue en augmentant la pression [10]. Ceci est dû au phénomène de refroidissement de la fibre par un déplacement rapide du gaz à sa proximité. En effet, comme le taux de croissance devient très élevé à haute pression, un phénomène de convection se produit à proximité du dépôt; le gaz doit rapidement remplir l'espace qui a été vidé par la déposition. Une bonne partie de la chaleur fournie par le laser est donc évacuée dans le gaz avant que la déposition ne soit complète, ce qui diminue la taille de la zone de réaction.

Peu de modèles théoriques sont disponibles pour la croissance de fibres par LCVD. La plupart des modèles sont très complexes, limités à des conditions de déposition spécifiques et ne permettent pas vraiment de tirer des conclusions claires et s'approchant des résultats expérimentaux [7,15]. Cependant, on peut retenir du modèle de Arnold[15] que la déposition des fibres se produit par l'accumulation de couches à la pointe de la fibre et qu'une fois la réaction démarrée, elle ne dépend plus du substrat. Les couches ont une

forme elliptique ou parabolique qui est observable avec un microscope électronique lorsqu'une fibre est brisée (figure 2, article 2). Sur la figure 1.1, on peut observer le modèle de déposition venant d'être décrit. L'équation (3) est la réaction chimique de déposition de l'espèce gazeuse $AB_{\mu}$.

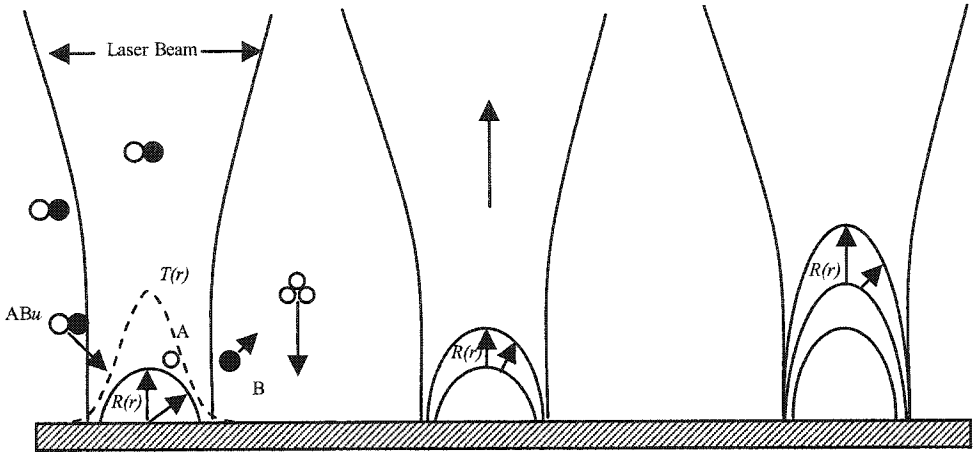



**Figure 1.1 : Modèle de croissance d'une fibre**

$$AB_u \leftrightarrow A(\downarrow) + uB(\uparrow) \tag{3}$$

## 1.2 Spectroscopie Raman du graphite

Quand une onde électromagnétique irradie une molécule, l'énergie hν du faisceau incident peut être transmise, absorbée ou dispersée par la molécule. L'effet Raman est un changement de longueur d'onde de la lumière lorsque celle-ci est absorbée et retransmise par la molécule. Ce phénomène est nommé diffusion Raman d'après Sir Chandrassekhara Venkata Raman qui l'a découvert en 1928.

Dans un spectroscope Raman, l'échantillon est irradié par une source très intense de lumière monochromatique, habituellement dans le domaine du visible. Généralement, l'onde électromagnétique a une fréquence très supérieure aux fréquences de vibration de la molécule mais plus basse que les fréquences d'excitation électronique. Pour bien visualiser la diffusion Raman, on considère l'aspect corpusculaire de la lumière en imaginant que des photons frappent les molécules d'un échantillon. La plupart des rencontres seront des collisions élastiques et les photons seront dispersés avec une fréquence et une énergie qui reste inchangée; on appelle ce type de diffusion, diffusion Rayleigh. Cependant, certaines collisions seront inélastiques et la molécule prendra de l'énergie au photon ou lui en donnera. Le photon sera donc dispersé avec une fréquence inférieure ou supérieure au photon incident, ce qui permettra de mesurer le changement d'énergie impliqué dans la transition entre l'état initial et final de la molécule dispersant le photon.

Toutefois, l'intensité de l'effet Raman est très faible. Par exemple, pour un composé liquide, l'intensité de la lumière dispersée sera seulement le 1/100000 de l'intensité de la lumière incidente. C'est pourquoi les sources lumineuses utilisées dans la spectroscopie Raman doivent être d'intensité très élevée. Chaque espèce de molécule possède son spectre Raman caractéristique et l'intensité des pics est proportionnelle au nombre de molécules présentes sur le chemin du faisceau lumineux. Ainsi, on peut utiliser la spectroscopie Raman pour faire une analyse qualitative et quantitative d'un échantillon.

Les énergies correspondantes aux variations de fréquence dues à l'effet Raman sont les énergies associées aux transitions entre les différents états de rotation ou de vibration de la molécule qui disperse la lumière. Les transitions de rotation pures ont des énergies très faibles et sont difficiles à observer sauf pour des molécules gazeuses simples. Les mouvements de rotation des molécules sont absents dans les liquides; on n'y trouve donc pas de pics dus aux rotations. Donc, la plupart des transitions observées lors de la spectroscopie Raman sont dues à des transitions de vibration car ce sont elles qui donnent les plus grandes variations de fréquence pour les gaz, les liquides et les solides. Cependant, les gaz ont des concentrations moléculaires plutôt faibles aux pressions habituelles et l'intensité de l'effet Raman qu'ils produisent est lui aussi faible. Les liquides et les solides seront alors le plus couramment étudiés par la spectroscopie Raman.

Comme il sera montré plus tard, les fibres de carbone déposées par LCVD sont essentiellement de nature graphitique. Quoique complexe et jusqu'à récemment encore sujet de débats, le spectre Raman du graphite polycristallin et des autres formes du carbone est très bien documenté [2,16,17,18,19,20,21]. De plus, l'article de Lespade [22] s'est avéré essentiel à ce travail car il décrit très bien les changements dans le spectre Raman pour les conditions expérimentales utilisées dans ce travail. Différentes fibres de carbone (sauf celles déposées par LCVD) ont aussi analysées par spectroscopie Raman par Chieu[23]. Un résumé de ce qu'on peut trouver dans la littérature concernant la spectroscopie Raman du carbone avec un laser à 514.5 nm suit.

### 1.2.1 Graphite hautement ordonné

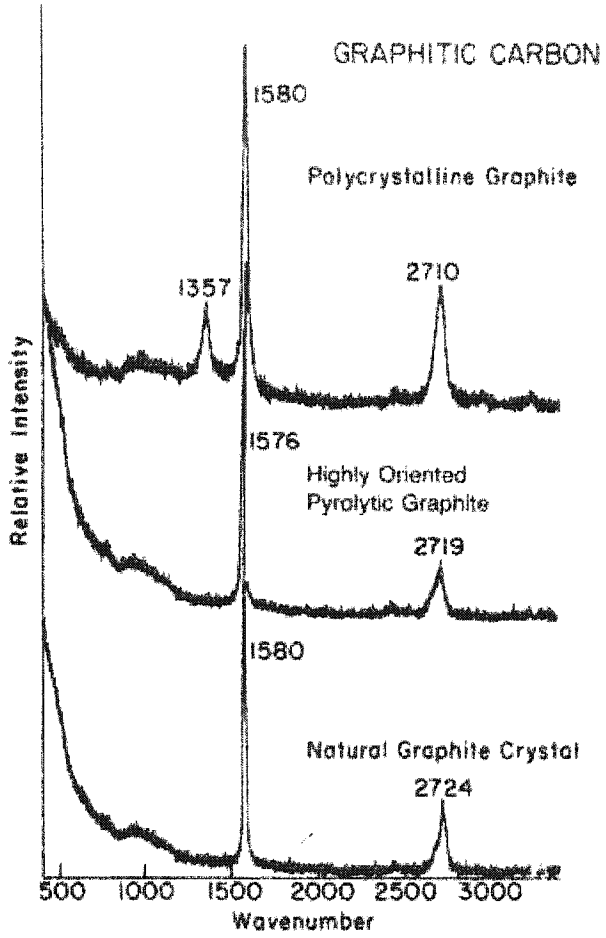



**Figure 1.2 : Spectres Raman de graphite cristallin**[2]

On peut voir des spectres de graphite bien cristallisé sur la figure 1.2. Le spectre Raman de premier ordre du graphite monocrystallin (ou très ordonné) est dominé par un pic très intense et étroit autour de 1580 $cm^{-1}$. Ce pic, associé au mode vibrationnel $E_{2G}$, est appelé le pic G et est un trait caractéristique de l'ordre cristallin en deux dimensions (ordre dans le plan des couches graphitiques). Une autre caractéristique principale du spectre du graphite monocrystallin est la présence d'un pic très fort autour de 2720 $cm^{-1}$, le pic G'. Lorsque le graphite est bien cristallisé, le pic G' est asymétrique et est

composé d'au moins deux pics rapprochés et relativement larges: le pic $G_1$' à 2700 $cm^{-1}$ et le pic $G_2$' à 2730 $cm^{-1}$, beaucoup plus intense et large que le pic $G_1$'. Ce pic est appelé G' car, comme le pic G, il représente l'ordre cristallin. On peut dire que lorsque le pic est dédoublé, on est en présence d'ordre cristallin tridimensionnel (sur l'axe c des coordonnées cristallographiques) [22].

### 1.2.2 Graphite polycristallin et désordonné

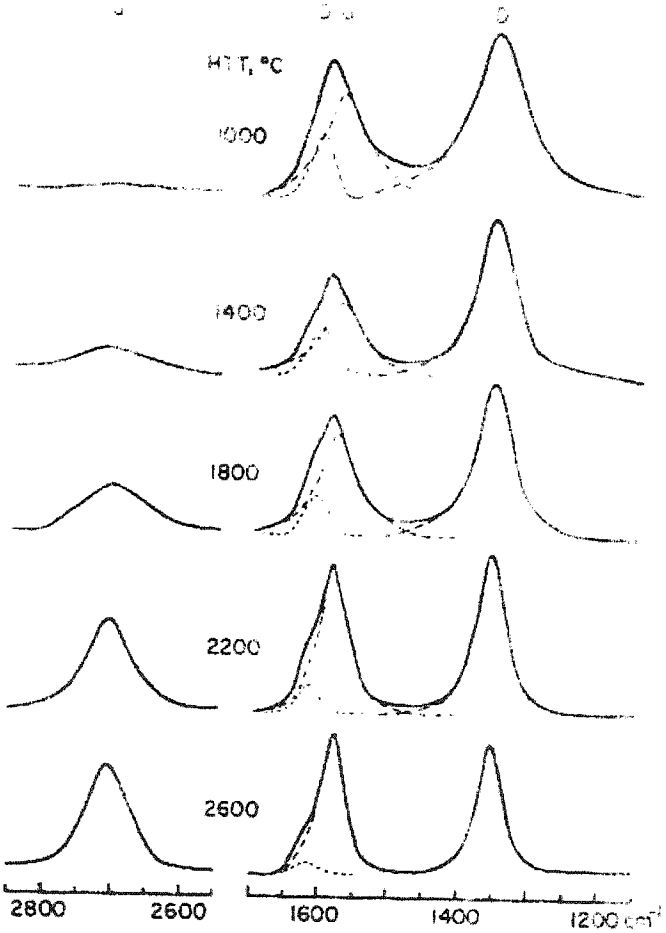



**Figure 1.3 : Développement du spectre Raman du carbone vitreux, les pics G et D' sont en pointillés [20]**

Sur la figure 1.3, on peut voir les changements apportés au spectre Raman du carbone vitreux par une augmentation de la température de traitement thermique (HTT). Un pic additionnel apparaît autour de 1355 $cm^{-1}$ dans le spectre Raman du graphite polycristallin et de tous les autres matériaux graphitiques ou désordonnés à base de carbone. Ce pic, le pic D pour désordre, est un bon indicateur du désordre cristallin. Son intensité et sa largeur augmentent avec le désordre du réseau cristallin. Pour des matériaux carbonés hautement désordonnés (DLC et autres formes de carbone amorphe), la largeur du pic peut atteindre 150 $cm^{-1}$. Si un traitement thermique est effectué sur ces matériaux, on assiste à la recristallisation et la largeur du pic D diminue. Par exemple, on trouve une largeur de 40 $cm^{-1}$ pour le graphite polycristallin et le pic disparaît pour le graphite monocristallin.

Le pic G est encore bien présent dans le spectre Raman du graphite polycristallin où il peut être vu entre 1581 $cm^{-1}$ et 1600 $cm^{-1}$. Le pic G se déplace vers 1980 $cm^{-1}$ lorsque la graphitisation ou la température de traitement thermique augmente. Pour les matériaux hautement désordonnés et comportant des hybridations $sp^3$ (comme les différentes formes de DLC), le pic G est très large et peut se trouver à 1575 $cm^{-1}$ ou plus bas. Cependant, cela n'indique pas que le matériau est plus graphitisé (ce sujet sera abordé plus loin). À titre d'exemple, le pic G est situé très près de 1580 $cm^{-1}$ pour le graphite pyrolytique hautement orienté (HOPG, anneaux aromatiques de taille infinie) et est déplacé vers de plus hautes fréquences pour le graphite pyrolytique et le carbone vitreux. La largeur du pic G varie généralement de 100 à 20 $cm^{-1}$. Elle diminue en fonction de la graphitisation.

Un autre pic introduit par le désordre cristallin apparaît vers 1620 $cm^{-1}$ dans le spectre Raman du graphite. Il tire son origine d'un phonon de l'extrémité de la première zone de Brillouin et est habituellement appelé D' car il se comporte de façon similaire au pic D. Sa présence, à proximité du pic G (souvent une bosse sur le côté du pic G), a pour conséquence un déplacement du pic G vers les plus hautes fréquences s'il n'est pas bien

déconvolué. L'intensité de ce pic semble être proportionnelle au désordre. Ainsi, pour des matériaux carbonés hautement désordonnés, on observe $I_{D'}/I_G$ = 0.3 à 0.4 et ce rapport peut atteindre 0 pour des matériaux bien graphitisés. La largeur de ce pic est habituellement entre 30 et 55 $cm^{-1}$. Il est possible que le pic D et le pic D' soient sensibles à différents aspects de désordre structurel puisque le rapport $I_{D'}/I_D$ semble être fonction de la température de traitement thermique. Certains auteurs ont aussi rapporté la présence du pic D' à de plus basses fréquences que 1620 $cm^{-1}$.

Comme pour le graphite monocristallin, un grand nombre de pics en plus du pic G' sont visibles dans le domaine de fréquences de 2450 à 3250 $cm^{-1}$. Certains de ces pics peuvent être associés au spectre de second ordre (combinaison de 2 phonons) et d'autres, comme le pic près de 2950 $cm^{-1}$, n'apparaissent que quand la taille des cristaux diminue suffisamment. En effet, tout le spectre de second ordre du graphite est très sensible aux variations de la taille des cristaux (graphitisation). Le spectre s'élargit substantiellement lorsque la taille des cristaux diminue. Cet effet est attribué à la relaxation progressive de la règle de sélection pour l'activité Raman des modes de vibration ayant lieu lorsque la taille des domaines cristallins diminue.

Le pic G', que l'on retrouve près de 2710 $cm^{-1}$, est aussi présent dans les réseaux graphitiques imparfaits. Il apparaît comme un seul pic large dont la position dépend de la microstructure. L'intensité de ce pic est souvent comparable à celle du pic G.

### 1.2.3 Taille des cristaux

L'intensité du pic D augmente avec une diminution de la taille effective des cristaux $L_a$ dans la direction du plan basal du graphite (ou une augmentation du pourcentage de frontières cristallines dans l'échantillon) et avec une augmentation de la quantité de carbone désorganisé dans l'échantillon étudié. Par exemple, l'intensité du pic D augmente lorsque l'on passe du graphite pyrolytique traité thermiquement au charbon en

passant par le graphite commercial. Le pic D devient aussi le pic le plus intense du spectre Raman du graphite microcristallin lorsque $L_a$ devient plus petit que 25 nm.

La taille des cristaux de graphite se manifeste directement dans le spectre Raman par l'intermédiaire du rapport d'intensité $I_D/I_G$. Dans leur article de 1970 [16], Tuinstra et Koenig ont corrélé des données provenant de la diffraction par rayons X avec des spectres Raman de différents échantillons de graphite pour obtenir une relation linéaire entre la taille des cristaux $L_a$ et le rapport $I_D/I_G$. La relation suivante est maintenant utilisée :

$$R = \frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \text{ avec } C(514.5\,\text{nm}) \cong 44\,\text{Å} \qquad (3)$$

où *I(D)* et *I(G)* sont les intensités des pics D et G, $L_a$ la longueur basale des cristaux et *C* une fonction de la longueur d'onde du laser utilisé pour la spectroscopie. Cette équation est habituellement appelée équation TK. Elle a été vérifiée jusqu'à un $L_a$ minimal d'approximativement 20 Å. Cependant, cette relation empirique doit être utilisée avec attention car elle a tendance à sous-estimer la taille des cristaux. En effet, les petits domaines cristallins ont plus d'effets sur le spectre Raman que les grands domaines[24].

Pour avoir une meilleure idée de l'évolution de *R*, voici un tableau de $I_D/I_G$ et la largeur du pic G, $\Delta\nu_G$, pour différentes variétés de carbone (tableau 1.1) et un graphique sur lequel on trouve des spectres Raman avec différentes tailles de cristaux (figure 1.4) :

**Tableau 1.1: Paramètres de pics pour différentes formes de carbone**[17]

| Specimen | $I_D/I_G$ | $\Delta\nu_G(cm^{-1})$ |
|---|---|---|
| Natural graphite crystal | 0 | 13 |
| HOPG | 0 | 13 |
| Pyrolytic graphite | 0.07 | 23 |
| High purity, fine-grained graphite | 0.11 | 18 |
| Polycrystalline graphite | 0.20 | 28 |
| Glassy carbon | 1.32 | 61 |
| Burnt wood | 0.77 | 107 |
| Coke | 0.76 | 99 |
| Diamond film (2% $CH_4$) | 1.45 | 115 |
| Diamond film (1.5% $CH_4$) | 1.23 | 141 |
| Diamond film (1.0% $CH_4$) | 1.13 | 187 |

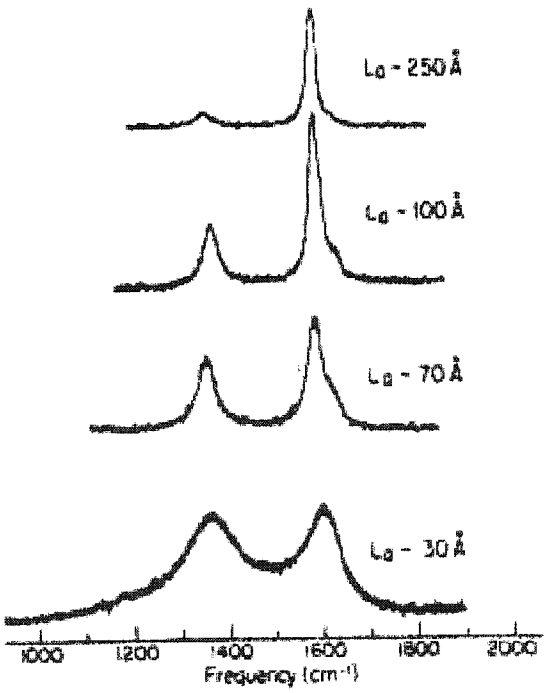



**Figure 1.4 : Spectre Raman de premier ordre du graphite avec différents degrés de graphitisation** [2]

Il est important de noter le détail suivant : lorsque $L_a$ devient plus bas que 20 Å, l'équation 3 n'est plus applicable. D'après Ferrari [25], si $L_a$ diminue encore, la quantité de domaines graphitiques va diminuer, ils vont devenir distordus et éventuellement perdre totalement leur cohésion. Ce phénomène marque un changement de phase du graphite nanocristallin au carbone amorphe où une augmentation du rapport $R$ s'interprète comme une augmentation de l'ordre cristallin (voir figure 1.5).

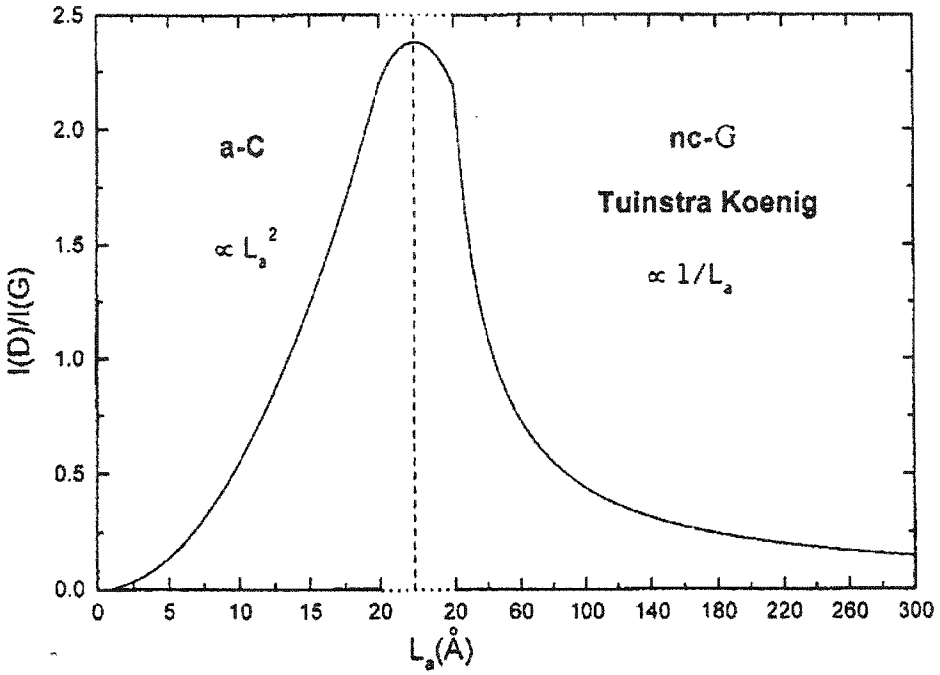



**Figure 1.5: Variation du rapport I(D) sur I(G) avec $L_a$ [25]**

## 1.2.4 Trajectoire de graphitisation

Le traitement thermique ou, tout simplement, une plus grande température de formation augmente le niveau de graphitisation d'un échantillon. Ce changement de la microstructure suit une tendance pouvant être observée à l'aide de la spectroscopie Raman, la « trajectoire de graphitisation » [22,25]. Les paramètres du spectre Raman, comme le rapport $R$, vont suivre une évolution lorsque la microstructure s'approche de

plus en plus de la structure du graphite monocristallin. Certains paramètres seront de meilleurs indicateurs que d'autres.

D'après Lespade [22], la trajectoire de graphitisation peut être divisée en deux phases. Lors de la première phase, l'ordre en 2 dimensions est établi avec la croissance des domaines cristallins hexagonaux dans le plan graphitique. Les changements du spectre Raman pendant cette phase sont le plus facilement vus en observant l'évolution de la position et de la largeur du pic G.

Lors de la deuxième phase de graphitisation, l'ordre tridimensionnel sera instauré alors que la distance entre les plans graphitiques est réduite à la distance interplanaire du graphite monocristallin (3.354 Å). La position et la largeur du pic G sont presque constantes pendant cette deuxième phase et c'est la largeur du pic G' qui indique l'évolution vers un plus haut niveau de graphitisation. Après avoir atteint un minimum durant la première phase, la largeur du pic G' commence à augmenter de nouveau. Si un niveau de graphitisation tridimensionnel suffisant est atteint, il sera possible de distinguer les deux composantes de ce pic. Il est important de noter que durant les deux phases de graphitisation, $R$ va diminuer mais les changements seront moins marqués lors de la seconde phase.

Les changements attendus dans le spectre Raman du graphite polycristallin lorsque l'on passe du graphite nanocristallin au graphite monocristallin en suivant la trajectoire de graphitisation sont résumés dans le tableau 1.2 et montrés sur la figure 1.6 (où THT est la température du traitement thermique).

**Tableau 1.2: Changements dans le spectre Raman**

| Paramètre | Résultat prévu | Information sur la graphitisation |
|---|---|---|
| Position pic G | Diminue de 1600 $cm^{-1}$ à 1581 $cm^{-1}$ lorsque la graphitisation augmente | Bon indicateur d'ordre 2D |
| Largeur pic G | Diminue avec une augmentation de la graphitisation | Bon indicateur d'ordre 2D |
| Position pic G' | Se déplace vers des fréquences supérieures avec l'augmentation de la graphitisation jusqu'à ce que le pic se dédouble | Indicateur d'ordre 2D et 3D |
| Largeur pic G' | Diminue lorsque la graphitisation augmente jusqu'à ce qu'un minimum soit atteint. Après, augmente avec la graphitisation | Indicateur d'ordre 2D et 3D |
| Rapport de $I_D$ et $I_G$ | Diminue avec l'augmentation de la graphitisation. La diminution est moins intense lorsqu'un haut niveau de graphitisation est atteint. Passe de 2 à 0 | Très bon indicateur d'ordre 2D |

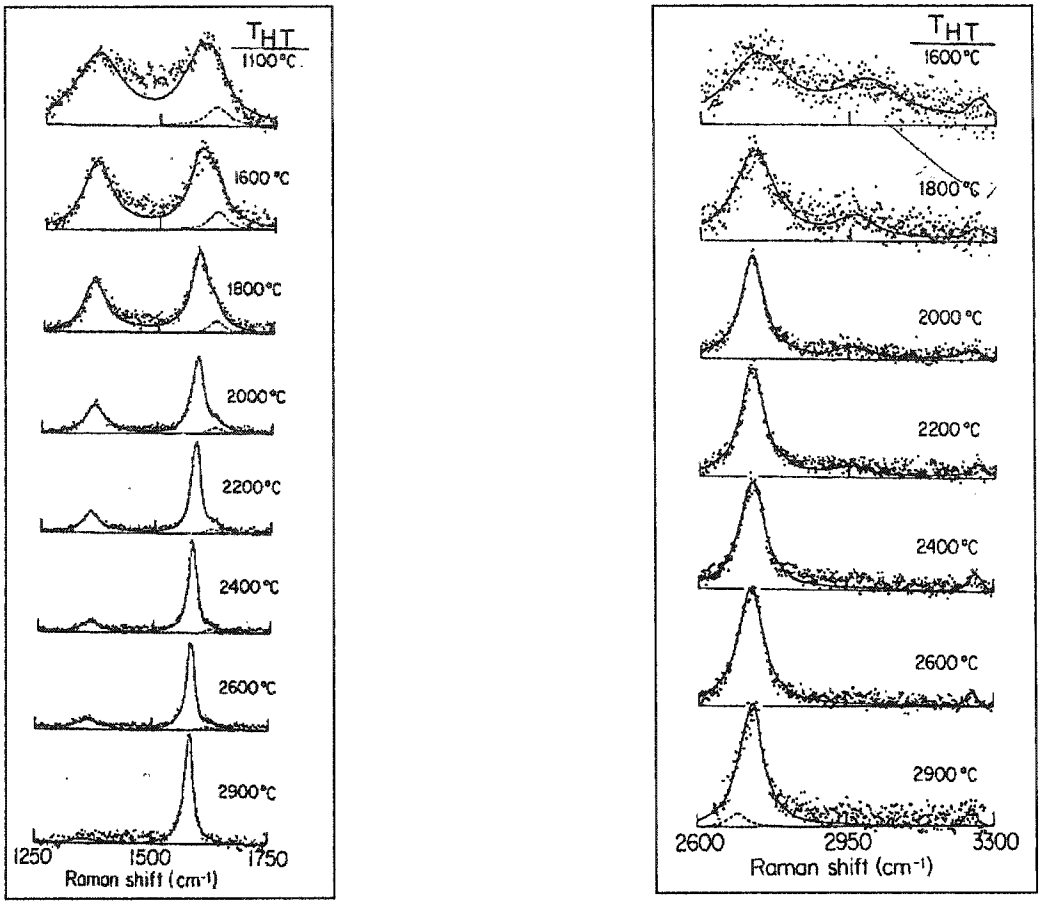



**Figure 1.6: Changements dans le spectre Raman de fibres de carbone avec augmentation de la température de traitement** [23]

# CHAPITRE 2

# PLAN DU TRAVAIL

## 2.1 Organisation générale des principales étapes du travail

La première partie du projet consistait à déterminer la microstructure de fibres de carbones déjà déposées. L'objectif était de déterminer s'il était possible d'utiliser un spectroscope Raman pour caractériser les fibres. Ainsi, la surface et l'intérieur de différents échantillons (provenant d'expériences faites aux Etats-Unis) ont été étudiées. Une analyse radiale de la microstructure d'un échantillon fut effectuée. Cette partie du projet a permis de se familiariser avec l'équipement de spectroscopie Raman et l'analyse et le traitement des spectres Raman de matériaux carbonés.

La deuxième partie du projet s'est réalisée au laboratoire Ångström (Uppsala, Suède). Sachant à quoi s'attendre de l'analyse des fibres de carbone, plusieurs échantillons ont été déposés à différentes pressions et puissances laser. Ce travail a permis d'acquérir des compétences en ce qui a trait à l'assemblage et à l'utilisation d'un système de LCVD. Les échantillons ont été analysés avec des techniques similaires à celles de la première partie du projet mais de façon plus complète. Il a donc été possible d'établir des relations qualitatives entre les paramètres expérimentaux utilisés et les résultats de la spectroscopie Raman.

## 2.2 Pertinence de l'incorporation des articles au mémoire

Le premier article écrit dans le cadre de ce projet de maîtrise (annexe 1, publié dans Applied Physics A), est un compte rendu de la première partie du projet. Il rapporte donc la première détermination de la microstructure des fibres de carbone déposées par

LCVD avec la spectroscopie Raman. Puisqu'il s'agissait d'une première, l'article fut très rapidement accepté pour publication après sa soumission et très peu de corrections ont été demandées. Cet article fut très important pour le projet car il constitue la base de connaissances nécessaire au deuxième article et à l'avancement des connaissances reliées au mécanisme de croissance des fibres de carbone et au développement des systèmes de déposition par LCVD.

Le deuxième article (annexe 2), soumis à Journal of Applied Physics, est la suite directe du premier. Après avoir déterminé qu'il était possible de caractériser radialement les fibres lors de la première partie, il était devenu nécessaire de déterminer comment les paramètres expérimentaux de déposition modifient la microstructure. Cet article présente les résultats les plus importants concernant les variations détectées dans les spectres Raman lorsque les paramètres expérimentaux sont changés. L'analyse effectuée pour le deuxième article est beaucoup plus poussée que celle présentée dans le premier article. En effet, la quantité de spectres traités est environ dix fois plus élevée et plus de paramètres des spectres sont étudiés. Le résultat est un article plus rigoureux et plus précis. Cet article permettra d'interpréter les résultats d'autres types de tests (propriétés mécaniques, électriques, etc.) en fonction de la microstructure.

# CHAPITRE 3

# DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX ET MÉTHODOLOGIE

## 3.1 Première partie du travail

### 3.1.1 Croissance des fibres

Les fibres de carbone étudiées lors de ce travail ont été produites au Rensselaer Polytechnic Institue (RPI) dans l'état de New York par l'équipe de Pegna, Messia et Maxwell [26, 27]. Les fibres furent déposées en utilisant de l'éthylène à pression sub-atmosphérique et un laser à ions d'argon ($\lambda$ = 514.5 nm). La puissance laser a été contrôlée en temps réel de manière à garder le taux de croissance volumétrique constant avec une boucle de contrôle.

### 3.1.2 Préparation des échantillons

La plupart des échantillons étudiés lors de cette phase du travail ont été analysés sans préparation particulière. Certaines fibres ont été broyées ou coupées avec des pinces de façon à exposer l'intérieur de celles-ci mais les résultats ne furent pas concluants. L'échantillon choisi pour l'étude radiale fut une structure en forme de Y composée de deux fibres jointes (voir figure 3.1). L'échantillon a été couvert de résine Epoxy et poli avec du cuir de manière à révéler une coupe axiale. Ce type de polissage minimise les dégâts qui pourraient être occasionnés à la structure de la surface. Si la structure est endommagée, le caractère graphitique du spectre Raman sera détruit. La coupe longitudinale des fibres est donc exposée et permet une analyse du plan diamétral des fibres. L'epoxy a un spectre Raman dont les pics sont beaucoup plus nombreux que le

graphite. Il est donc facile d'identifier la présence d'epoxy sur l'échantillon d'après le spectre obtenu. Si les pics d'epoxy étaient présents, le spectre a été rejeté.

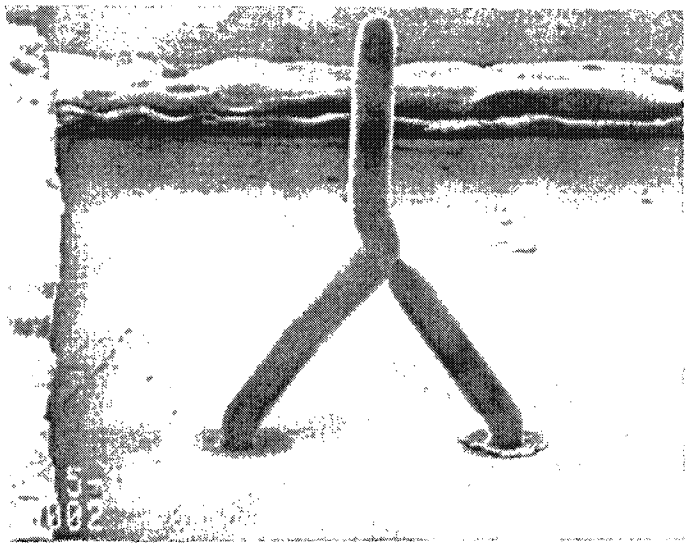


**Figure 3.1 : Micrographe de l'échantillon analysé lors de la première partie du travail**

### 3.1.3 Spectroscopie Raman

Le spectroscope micro-Raman Renishaw 3000 de l'Université de Montréal fut utilisé pour acquérir les données. Tous les spectres ont été pris avec un laser à ions d'argon à la longueur d'onde de 514.5 nm et une lentille de microscope 50 X. Ce système permet d'atteindre une résolution spatiale de 2 $\mu m^2$ et une résolution spectrale de 1 $cm^{-1}$. La déconvolution des pics et la détermination de leurs paramètres fut réalisé à l'aide du programme GRAMS/AI. Ce programme utilise un algorithme itératif Levenberg-Marquardt qui accomode un mélange de fonctions Gaussiennes et Lorentzienne avec les données spectroscopiques en minimisant le $X^2$ de la solution.

Environ 50 spectres ont été pris durant cette phase du travail. Des spectres de la surface, de la base, de la pointe, de fibres broyées en poudre et de fibre polies et coulées dans l'epoxy ont été pris. Puisqu'il s'agissait de découvrir la composition des fibres, différentes régions du spectre ont été étudiées, de 50 $cm^{-1}$ à 5000 $cm^{-1}$. La plupart des spectres avaient des pics se trouvant dans la région de 1300 $cm^{-1}$ à 3500 $cm^{-1}$. Les spectres furent analysés en déconvoluant les pics D, D', G, D' et leurs combinaisons de second ordre. Par la suite, les différents paramètres des pics furent traçés en fonction de la distance depuis le centre et les variations radiales furent étudiées.

## 3.2 Deuxième partie du travail

### 3.2.1 De la déposition à la caractérisation

Voici le cheminement suivi pour la caractérisation radiale d'une fibre de carbone, de la déposition à l'obtention des résultats finaux :

1. Sélection de la pression et de la puissance laser voulue;
2. Déposition de 5 fibres avec les mêmes paramètres expérimentaux. La longueur des fibres obtenues est habituellement entre 3 et 4 mm. Leur diamètre varie de 25 à 200 μm en fonction des paramètres expérimentaux;
3. Sélection d'une fibre pour l'analyse. Les autres seront conservées pour d'autres types d'analyses et pour servir de remplacement si une fibre analysée est perdue (leur manipulation est très difficile);
4. La résine epoxy est préparée et versée dans un petit contenant de plastique. La fibre est déposée à la surface de la résine alors qu'elle est encore molle. Elle coule généralement au fond du contenant;
5. Une fois la résine solidifiée, elle est enlevée du contenant et le bloc est taillé autour de la fibre à l'aide d'une scie. L'échantillon est par la suite poli de manière à exposer une section diamétrale de la fibre;

6. L'échantillon poli est examiné au microscope de manière à déterminer le diamètre de la fibre exposé à la surface de l'échantillon;
7. Le spectroscope Raman est calibré à l'aide d'un échantillon de silicium. Un spectre de l'epoxy est pris et la fibre est localisée sur l'échantillon;
8. Des spectres sont pris à intervalles d'environ 5 μm de façon à couvrir tout le diamètre de la fibre;
9. Les spectres sont « fittés » avec le programme GRAMS/AI et les résultats sont entrés dans un tableau excel. Les pics « fittés » sont habituellement les suivant : D, G, D', G' et 5 pics de second ordre;
10. Les différents paramètres (position, largeur, intensité, aire) des pics (D, G, G') ainsi que leur rapports d'intensité et d'aire sont traçés sur des graphiques en fonction de la distance les séparant du premier spectre pris. D'après les courbes obtenues, le centre des fibres est fixé ($r = 0$).

### 3.2.2 Croissance des fibres

Plusieurs fibres de carbone ont été déposées à partir de l'éthylène à différentes pressions et puissances laser en utilisant le système LCVD du Ångström Laboratory en Suède. On peut voir un schéma du système à la figure 3.2:

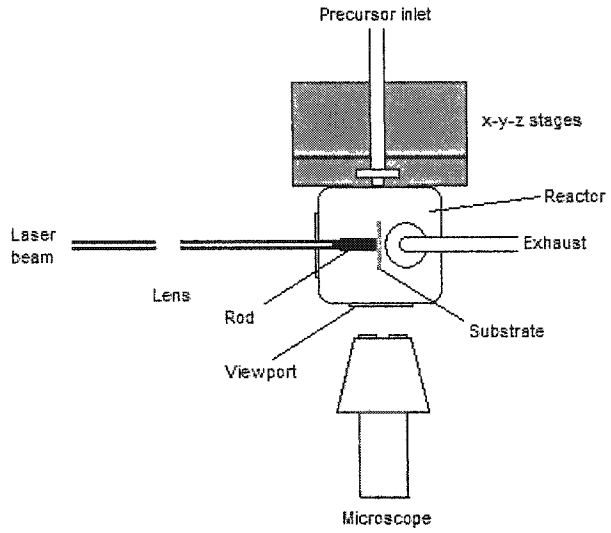



**Figure 3.2 : Système LCVD**

Un petit réacteur (environ 64 $cm^3$) à parois non-chauffées en acier, percé de deux ouvertures avec des fenêtres en quartz, à été utilisé. Le réacteur était attaché à un système de positionnement à trois axes Burleigh 6000 à haute résolution (environ 0.1 μm) qui était contrôlé par un ordinateur avec un programme LabView. Après des essais avec des substrats en cuivre et en HOPG, une plaque de carbone vitreux poreuse fut choisie comme substrat. Ce type de substrat fut choisi car il présente de nombreux sites de déposition naturels où la chaleur se concentre. Sa surface spéculaire admet aussi une localisation relativement précise du foyer de la lentille avec la méthode de la tache (« speckle method ») tout en permettant de très bien voir l'endroit où touche le faisceau laser. Le substrat reposait sur un goniomètre permettant des rotations autour de l'axe des *z* et sa surface était perpendiculaire au faisceau laser. Une caméra CCD Sony était attachée à un microscope stéréo pour observer et enregistrer la déposition.

La source d'énergie était un laser continu Coherent Innova 90 à ions d'argon ayant un profil d'intensité gaussien. La longueur d'onde sélectionnée était de 514,5 nm (vert). Le faisceau était focalisé à l'aide d'une lentille achromatique ayant une distance focale de 80 mm; ce qui nous donne une largeur de faisceau théorique de 88 μm. Le système

d'arrivée des gaz consistait en un controlleur de flux et un appareil de mesure du flux massique couplé à un manomètre capacitif.

Une première série de fibres furent produites à une pression moyenne de 984 mbar avec des puissances laser allant de 0.2 W à 1.25 W. Cette puissance laser maximum fut sélectionnée pour éviter la nucléation homogène. La pression ne fut pas totalement constante, elle a varié de 972 à 999 mbar. Ce phénomène est dû à des imprécisions du système d'amenée des gaz. La pression augmentait aussi légèrement à chaque fois qu'une fibre était déposée à cause d'une élévation de la température du gaz et du relâchement de produits de réaction (hydrogène dans notre cas). Ces variations de pression sont faibles et n'ont probablement pas modifié les résultats.

Une deuxième série de fibres a été produite à une puissance laser de 0.75 W avec des pressions variant de 200 mbar à 1000 mbar. Cette gamme de pression fut sélectionnée car elle donnait des taux de croissance adéquat. Le design du réacteur et le manomètre limitaient la pression à 1000 mbar. Comme il a été mentionné plus tôt, le diamètre des fibres fut déterminé à l'aide d'un microscope optique à haute résolution. Le taux de croissance fut déterminé avec un chronomètre et une grille calibrée sur la surface de l'écran de télévision relié à la caméra CCD. Le tableau 3.1 résume les paramètres expérimentaux :

**Tableau 3.1: Paramètres expérimentaux**

| Pression constante, puissance laser variable | | | | Puissance laser = 0.75 W, pression variable | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Puissance laser (W) | Pression moyenne (mbar) | Taux de croissance (μm/s) | Diamètre (μm) | Pression moyenne (mbar) | Taux de croissance (μm/s) | Diamètre (μm) |
| 0.2 | 999 | 8 | 32 | 233 | 3 | 103 |
| 0.3 | 987 | 10 | 46 | 411 | 6 | 115 |
| 0.5 | 985 | 15 | 87 | 605 | 8 | 105 |
| 0.75 | 982 | 22 | 115 | 813 | 13 | 106 |
| 1.25 | 972 | 17 | 98 | 1004 | 12 | 67 |

Voici une liste précise des étapes de la déposition d'une fibre:

1. Les différents appareils sont allumés, le système de micropositionnement est initialisé;
2. Le substrat est placé sur le porte-échantillon et maintenu en place avec de la gommette bleue. Comme la déposition se produit loin de la base du substrat, la gommette ne contamine pas les fibres;
3. Le substrat est positionné au foyer de la lentille avec la méthode de la tache. Pour ce faire, on sélectionne une faible puissance laser, on projette les franges d'interférence sur un mur ou un carton et on déplace le substrat selon l'axe des $x$ avec le système de micropositionnement. Le point focal se trouve à l'endroit ou le défilement des fragres change de sens. Le 0 de l'axe des $x$ est fixé au point focal déterminé;
4. Le réacteur est refermé avec attention et la pompe est actionnée pour vider le réacteur et purger le système d'arrivée des gaz. La pression de base obtenue est généralement autour de 0,01 mbar;
5. On ouvre les valves de manière à obtenir la pression désirée d'éthylène;
6. Pour démarrer la réaction, la puissance laser est augmentée jusqu'à environ 1.5 W. Lorsque la température est suffisamment haute pour initier la réaction de déposition et que celle-ci s'est stabilisée (temps de « gestation » de quelques secondes), la puissance laser est diminuée jusqu'à la puissance voulue;
7. Le substrat est ensuite déplacé en sens inverse de la croissance de la fibre (axe des $x$) de façon à maintenir la pointe de la fibre au foyer de la lentille et assurer l'homogénéité de la fibre. Cette tâche est effectuée par un contrôle visuel attentif avec l'écran de télévision et des ajustements de la vitesse de défilement du système de micropositionement.
8. Une fois la longueur de fibre voulue atteinte, le faisceau laser est bloqué et le système de micropositionnement est ramené à 0.

9. Un déplacement d'environ 100 μm est effectué sur l'axe des *z* et les étapes 6 à 8 sont répétées jusqu'à l'obtention du nombre de fibres voulues;
10. L'éthylène et les produits de réaction sont pompés hors du réacteur. De l'argon est ensuite envoyé dans le réacteur jusqu'à ce que la pression atmosphérique soit atteinte;
11. Le réacteur est lentement ouvert et les fibres déposées dans un petit contenant étiqueté. Il faut faire très attention pour ne pas perdre les fibres lors de l'ouverture du réacteur ou lors du transport des fibres.

### 3.2.3 Préparation des échantillons

Une fois les fibres retirées du réacteur, elles furent moulées dans une résine epoxy transparente et à cure lente (Epofix de Struers). Une fois encastrées dans l'epoxy, les fibres furent polies pour réveler une coupe transversale. Le polissage fut effectué avec des papiers de carbure de silicium. Il fut envisagé d'utiliser de la poudre de diamant pour le polissage mais les particules de diamant restaient prises dans la surface de la coupe, ce qui posait des problème lors de la spectroscopie Raman. Les échantillons ont par la suite été nettoyés avec de l'éthanol, plongés dans un bain ultra-sonique et sechés avec un jet d'azote. Cette série d'opérations assure la propreté des échantillons. Ainsi, aucun pic relié au SiC ne fut trouvé lors de la caractérisation Raman. Il est possible que le polissage ait altéré la surface des fibres. Ceci pourrait affecter le spectre Raman mais il est impossible d'accomplir une analyse de coupe sans affecter l'échantillon. Toutefois, comme il fut mentionné plus haut, le polissage a pour effet de détruire le caractère cristallin du graphite, ce qui n'a pas été détecté par spectroscopie Raman.

### 3.2.4 Spectroscopie Raman

Un spectromètre micro-Raman Renishaw 2000 avec une lentille de 50x a été utilisé pour cette partie du projet. Avec cet équipement, on peut obtenir une résolution spatiale de 5

$\mu m^2$ et une résolution spectrale de 1 $cm^{-1}$. L'étude a d'abord été réalisée avec un laser diode rouge à 785 nm car la fluorescence (bruit de fond fonction de la fréquence) était moins grande qu'avec le laser vert (514.5 nm). Cependant, une fois que tous les échantillons eurent été analysés, il fut découvert que certains pics n'étaient pas au bon endroit et que leur intensité était plus élevée que prévu. En effet, le pic D et son pic de second ordre (G') sont des pics ayant des propriétés de double résonance optique et électronique très complexes dont la description dépasse le cadre de ce travail[28]. Le résulat est que, dépendamment de la longueur d'onde de la lumière utilisée pour exciter l'échantillon, la position et l'intensité de ces pics est différente; ce qui est très inhabituel pour la spectroscopie Raman. Donc, dans le but de comparer les résultats avec la littérature scientifique où, dans la majorité des cas, on utilise un laser à 514.5 nm pour caractériser les échantillons de graphite, l'analyse fut reprise du début avec le laser vert.

La prise de spectre le long de la coupe transversale a permis de déterminer comment la microstructure des fibres varie en fonction du rayon. L'analyse des spectres et la déconvolution ont été faits avec le programme GRAMS/AI. Les spectres ont été emboîtés avec les pics suivants quand c'était possible : D (~1355 $cm^{-1}$), G (~1581 $cm^{-1}$), D' (~1620 $cm^{-1}$), G' (~2710 $cm^{-1}$) et différents pics du second ordre. ,

### 3.2.4 Analyse des données

Le centre des fibres pour l'analyse ($r$ = 0) a été placé où le plus haut niveau de graphitisation a été enregistré. Ce point se trouve généralement au centre des coupes mais certaines fibres ont une microstructure asymétrique. Toutes les courbes reliées aux spectres que l'on peut trouver dans l'analyse ont été tracées avec un polynôme de $6^e$ ordre. Ces courbes ne sont que des aides visuels permettant de suivre les tendances. L'analyse a constitué en quelque sorte en une comparaison de tous les paramètres des spectres (voir section 3.2.1) entre les différents échantillons de manière à déceler des

tendances reliées aux paramètres expérimentaux. Seule l'analyse des paramètres les plus importants pour la graphitisation a été présentée dans le deuxième article.

# CHAPITRE 4

# DISCUSSION GÉNÉRALE

La majorité des résultats obtenus lors de ce travail est présentée et discutée dans les 2 articles (annexes 1 et 2). Dans le but d'éviter la redondance, ces résultats ne seront pas ici analysés en détail. Cependant, les problèmes rencontrés lors du travail et les résultats additionnels seront discutés dans les prochaines sections.

## 4.1 Synthèse des résultats

### 4.1.1 Caractérisation radiale par spectroscopie Raman de fibres de carbones déposées par 3D-LCVD

La première partie du travail a permis de déterminer certaines notions fondamentales sur la microstructure des fibres. Tout d'abord, il fut déterminé que la surface des fibres était composée de carbone amorphe. On peut voir à la figure 4.1 un exemple de spectre Raman de la surface.

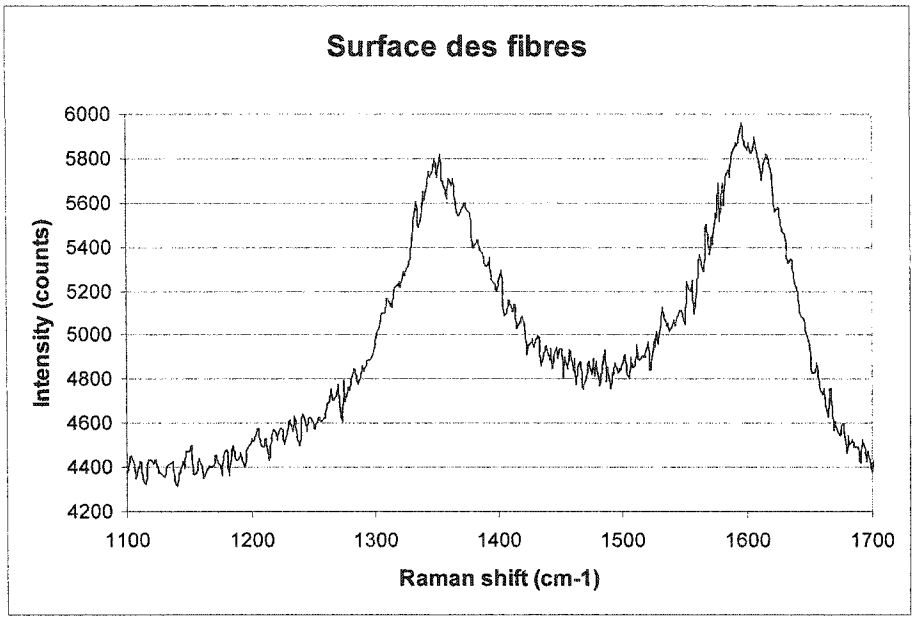



**Figure 4.1 : Spectre de la surface des fibres**

Sur la figure 4.1, on voit que les pics D (à gauche) et G (à droite) sont très larges, peu définis et que le pic G a une forme Lorentzienne asymétrique, ce qui est caractéristique du carbone amorphe. Leur intensité est aussi comparable bien que le pic D soit légèrement moins intense que le pic G, ce qui montre que l'on est du côté gauche de la courbe de la figure 1.4, discutée en section 1.1.3. Il fut aussi déterminé que le spectre Raman variait beaucoup à l'intérieur de la fibre. Sur la figure 4.2, on peut voir des spectres de différentes parties de la fibre, du centre (haut, courbe 1) à la région juste sous la surface (bas, courbe 7). On trouve des informations sur les pics de la figure 4.2 en tableau 4.1. L'analyse radiale effectuée montre que l'on passe du graphite microcristallin au centre à du graphite nanocristallin juste sous la surface (courbe 6) et finalement à du carbone amorphe en surface (courbe 7).

**Tableau 4.1 : Pics de l'analyse radiale**

| Pic | Position moyenne | Identification |
|---|---|---|
| | $cm^{-1}$ | |
| A | 1353 | D |
| B | 1585 | G et D' |
| C | 2475 | |
| D | 2705 | G' ou D2 |
| F | 2944 | D + G |
| G | 3190 | G2 |
| H | 3235 | D'2 |

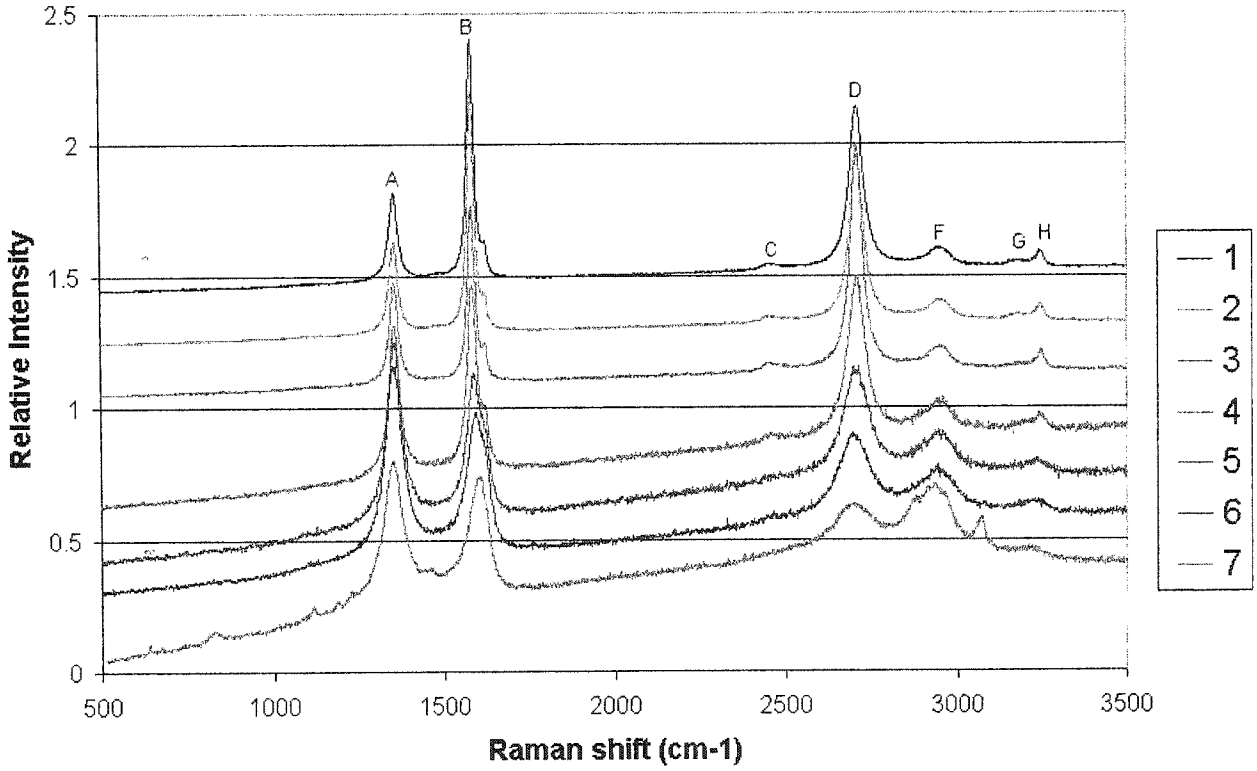



**Figure 4.2 : Analyse radiale d'une fibre**

### 4.1.2 Caractérisation Raman de microtiges de carbones fabriquées par laser en fonction des paramètres experimentaux

Lors de la deuxième partie du travail, les résultats les plus importants concernent la détermination des tendances reliées aux paramètres expérimentaux. Les différents indicateurs (voir tableau 1.2) ont été traçés en fonction du rayon et des paramètres expérimentaux. Voici les deux plus importants graphiques :

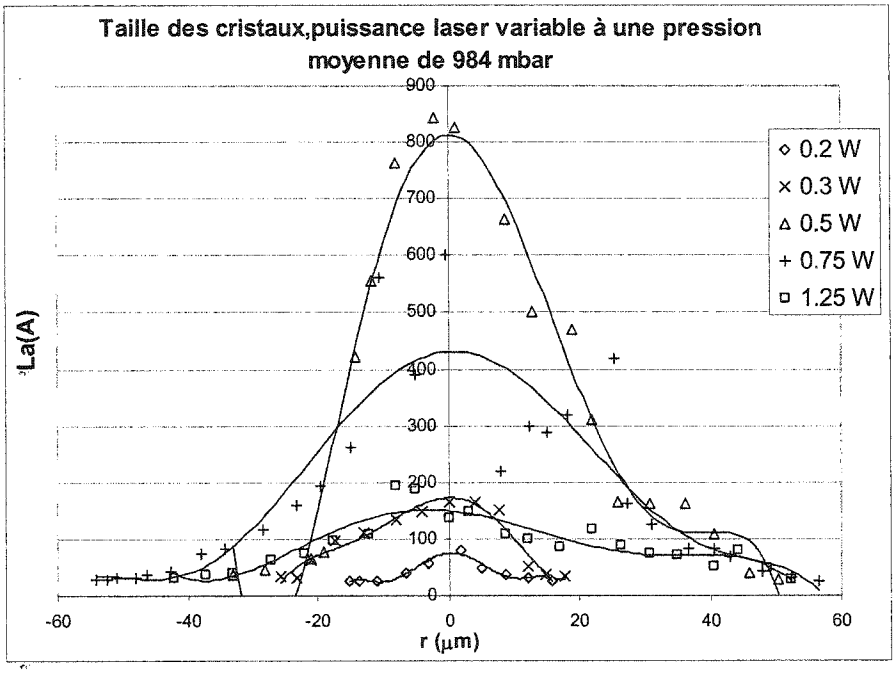



**Figure 4.3 : Taille des cristaux, pression constante**

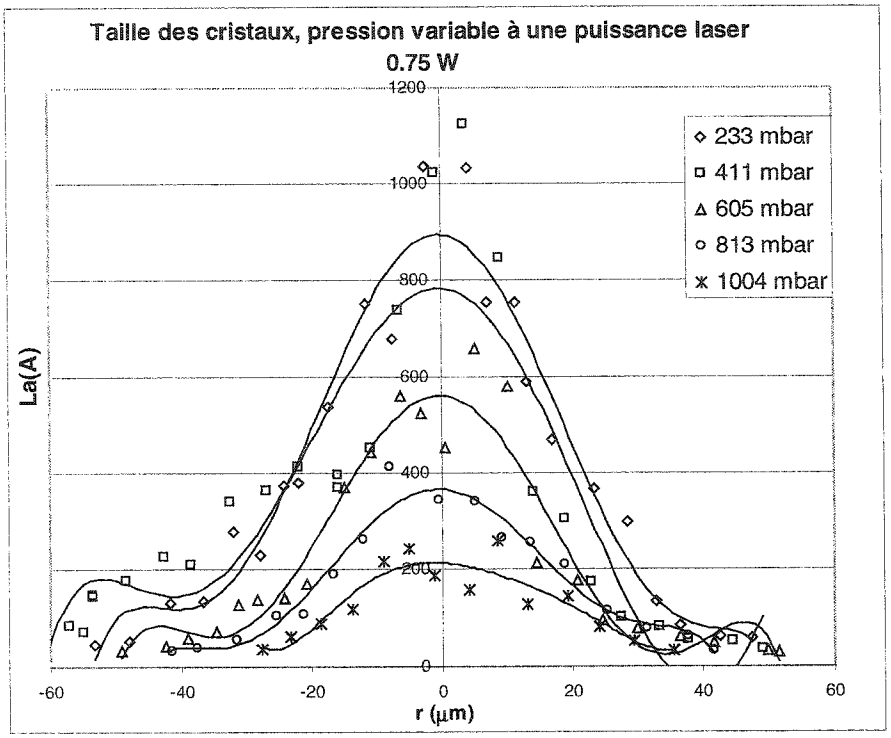



**Figure 4.4 : Taille des cristaux, pression variable**

Sur la figure 4.3, où l'on trouve $L_a$ déduit de l'équation 3 en fonction du rayon pour différentes puissances laser à pression constante, on peut voir que pour un |r| élevé (région extérieure), la taille des cristaux est basse et inférieure à 10 nm pour toutes les puissances laser. Par contre, au centre, la taille des cristaux augmente beaucoup et dépend de la puissance laser. Ainsi, la puissance laser détermine le niveau de graphitisation de la région centrale des fibres. De 0.2 W à 0.5 W, la taille des cristaux augmente. De 0.5 à 1.25 W, la taille des cristaux diminue.

Ce changement de comportement après 0.5 W est expliqué par l'action de deux phénomènes. Premièrement, lorsque l'on augmente la puissance laser, la température au centre de la distribution de température induite par le laser augmente. On a donc augmentation de la graphitisation avec la puissance laser. Deuxièmement, le taux de

croissance augmente aussi avec la puissance laser. Comme l'endroit où a lieu la déposition se « déplace » rapidement, les couches de graphite déposées sont moins longtemps sous l'influence de la température de déposition maximale que si la croissance était plus lente. Le réseau d'atomes de carbone a moins de temps pour se cristalliser lorsque le taux de croissance est élevée. Il est donc possible de dire qu'après 0.5 W à pression atmosphérique, l'augmentation du taux de croissance fait en sorte que le degré plus élevé de cristallisation atteint à plus haute température est contrebalancé.

Sur la figure 4.4, où est tracé $L_a$ en fonction du rayon pour différentes pressions à puissance laser constante, on peut directement observer l'action d'une augmentation du taux de croissance. En effet, la taille des cristaux (ou graphitisation) au centre diminue avec une augmentation de la pression.

De plus, des spectres de la surface de fibres déposées avec un large éventail de conditions expérimentales ont été pris. Comme ils étaient tous très semblables (carbone amorphe comme dans la première partie du travail), il fut déterminé que la microstructure de la surface des fibres n'est pas affectée par la puissance laser et la pression. La surface, composée de l'extrémité des couches déposées, ne reçoit donc pas assez de chaleur pour se cristalliser. Néanmoins, les surfaces n'ont pas toutes une apparence semblable. Lorsque la pression et la puissance laser augmentent, des nodules (petites bosses) apparaîssent sur la surface. Il est possible que ces nodules soient dus à la nucléation homogène. Des particules de carbone se formant dans le gaz autour de la fibre seraient projetées contre la surface, s'y imbriquant. Sur la figure 4.5, on peut voir une micrographie de la région extérieure de la fibre (edge) et de la surface (skin). Sur la figure 4.6, on peut voir un agrandissement d'une région où il y a des nodules.

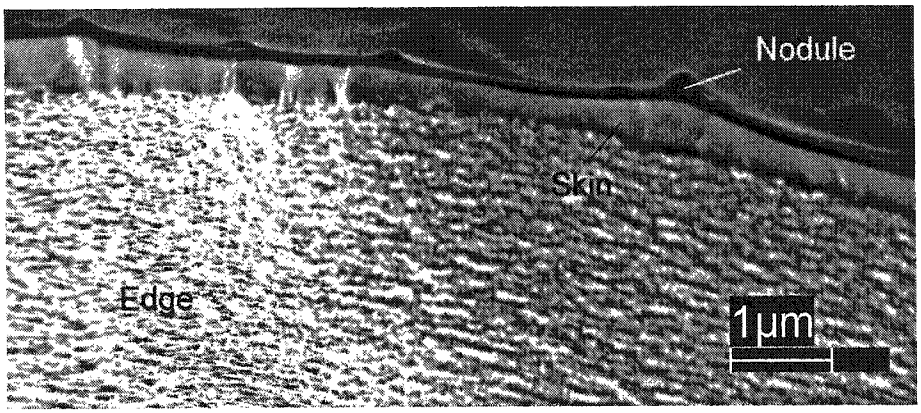



**Figure 4.5 : Micrographie de la région extérieure d'une fibre**

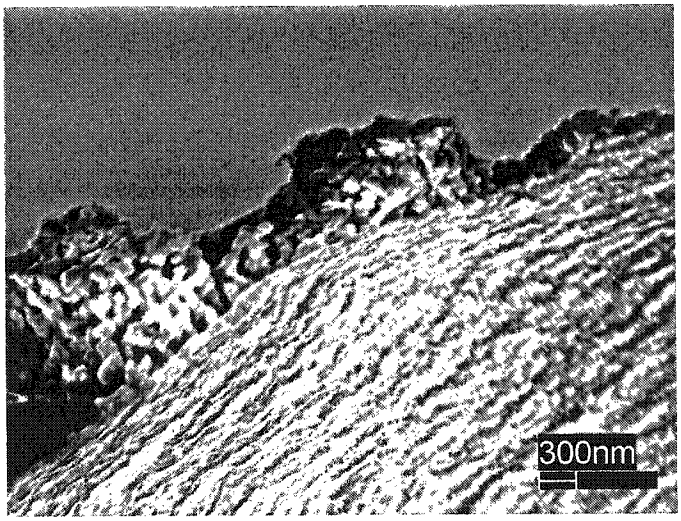



**Figure 4.6 : Micrographie des nodules sur la surface**

## 4.2 Problèmes rencontrés lors du travail

### 4.2.1 Problèmes lors de la déposition

Différents phénomènes problématiques peuvent survenir lors de la déposition des fibres de carbone. La plupart des problèmes lors de la déposition sont reliés au maintien du

point focal de la lentille à la pointe de la fibre déposée. Si le point focal n'est pas exactement au bon endroit, la densité de puissance laser ne sera pas maximisée pour la puissance laser sélectionnée et la fibre sera différente car elle n'est alors pas déposée à la température escomptée.

Le premier problème rencontré est qu'il est difficile de placer la surface du substrat exactement au point focal de la lentille avec la méthode de la tache. En effet, dépendamment de la rugosité ou de la texture de la surface du substrat à l'endroit où le faisceau l'atteint, il se peut qu'il soit très difficile d'observer le changement d'orientation du défilement des franges avec précision. Parfois, on ne peut localiser le point focal qu'avec une incertitude de 0.5 mm, ce qui est considérable lorsque l'on fait croître des fibres de 3 mm de longueur. Lorsque le substrat n'est pas exactement au point focal lors de la focalisation initiale, c'est-à-dire la plupart du temps, il est nécessaire d'utiliser une méthode approximative pour obtenir une meilleure focalisation : Une fois le réacteur fermé, une faible puissance laser est sélectionnée pour ne pas démarrer la réaction, le grossissement du microscope est augmenté et il est focalisé sur la tache du laser sur le substrat. Le substrat est ensuite déplacé sur l'axe des $x$ avec la manette de commande et l'on tente de fixer le 0 de l'axe des $x$ à l'endroit où la tache est la plus petite. Cette méthode peut apparaître un peu grossière mais les résulats obtenus sont généralement bons.

Pour remédier à ce problème, il faudrait disposer d'une photodiode mesurant l'intensité laser et la placer exactement à l'endroit où la surface du substrat sera. De cette manière, il sera possible de déterminer exactement l'endroit où le point focal se trouve. Il serait aussi possible d'utiliser un pyromètre ou une caméra thermique[29] pour déterminer l'endroit où la température est maximale sur le substrat mais l'équipement est plus difficile à mettre en œuvre. Il est à noter que la méthode de la tache est la méthode la plus utilisée pour déterminer le point focal dans la littérature scientifique et il est souvent mentionné que cette méthode est très précise. Ce fait met donc en perspective la

précision des résultats obtenus par les équipes de recherche ayant utilisé cette méthode de focalisation.

Une deuxième catégorie de problèmes est rencontrée lorsque le taux de croissance des fibres devient élevé (plus de 20 μm/s). Généralement, ce phénomène s'est produit à des puissances laser supérieures à 1 W avec notre lentille de 8 cm de distance focale mais, comme le taux de croissance dépend de la puissance laser et de la pression, il peut se produire à plus basse puissance. Premièrement, si la focalisation n'a pas été parfaite avec la méthode de la tache et qu'il faut effectuer une focalisation approximative avec la manette, la croissance de la fibre va démarrer même si la surface du substrat n'est pas au point focal. On obtient alors une fibre produite à plus basse température que celle désirée. Ceci explique pourquoi des fibres produites à plus haute puissance ont un plus petit diamètre ou un plus faible taux de croissance et que leur microstructure correspond à une fibre produite à plus basse puissance laser (voir tableau 3.1). Pour résoudre ce problème, il serait nécessaire d'avoir un moyen de mesurer la densité de puissance laser ou la température à la surface du substrat.

Deuxièmement, lorsque le taux de croissance est élevé, il est difficile de suivre la croissance de la fibre avec le système de micropositionnement en ayant pour seules indications les images observées sur l'écran de télévision. La focalisation peut-être perdue et engendre la croissance de fibres inhomogènes : des parties de fibres auront été déposées à des densités de puissance plus élevées que d'autres. Le même problème peut se produire lorsque le taux de croissance est si bas que ce que l'on voit dans l'écran ne semble pas changer. Toutefois, dans ce cas, les effets négatifs sur le diamètre seront moins prononcés. Ce problème pourrait être résolu si on disposait d'un système de contrôle en boucle permettant le maintient du taux de croissance. Un tel système a déjà été utilisé avec la détection des émissions de produits de réaction [26].

### 4.2.2 Problèmes lors de la spectroscopie Raman

L'attrait principal de la spectroscopie Raman est le peu de préparation d'échantillon nécessaire pour la prise de mesure (par rapport à microscopie électronique en transmission par exemple). Cette affirmation est valide pour la plupart des types d'échantillons, des couches minces aux liquides, spécialement si les échantillons sont homogènes et planaires. Cependant, lorsque l'échantillon est tridimensionnel, inhomogène et extrêmement petit comme les fibres de carbone produites par LCVD, une certaine préparation est nécessaire. Afin d'examiner l'intérieur des fibres, le plus simple moyen serait de les briser en deux parties à l'aide de micropinces. Ce moyen est adéquat pour les étudier avec un microscope électronique (profondeur de champ élevée), comme en témoignent les images dans les articles, mais lorsqu'un microscope optique est utilisé (faible profondeur de champ), comme dans le spectroscope microRaman, il devient très difficile d'obtenir une bonne image. En effet, lorsqu'elles sont brisées, la fracture se fait selon les couches de carbone déposées et on se trouve en présence d'un dôme pour une des partie et d'une cavité pour l'autre partie. Ainsi, le microscope ne peut focaliser que sur une petite partie de la fibre à la fois (correspondant à la profondeur de champ) et le reste de la fibre est invisible. Cela pose un problème lors d'une analyse radiale car il devient très difficile de connaître la position où un spectre est pris. De plus, lorsque la surface de l'échantillon n'est pas plane, les photons provenant du laser servant à la spectroscopie sont réfléchis à des angles différents de l'angle normal, ce qui cause beaucoup de « bruit » dans le spectre Raman résultant. La fracture d'une fibre a aussi pour effet de produire des tensions mécaniques assez élevées à la surface de la fibre (on peut le voir avec un MEB), ce qui modifie la microstructure à la surface et donc le spectre Raman.

Pour contrer ces effets négatifs sur la qualité du spectre et de l'analyse, il fut nécessaire de polir la surface exposée des fibres de carbone. Malheureusement, le polissage reste une technique macroscopique assez grossière pour des échantillons de quelques

micromètres de diamètre et de quelques millimètres de longueur. Il a donc fallu encastrer les fibres dans de l'epoxy pour pouvoir mieux les polir. Ainsi, les problèmes reliés à la courbure de la surface ont pu être en partie réglés. Cependant, la résine utilisée était arrachée beaucoup plus facilement que le carbone de la fibre par la polisseuse et une certaine quantité de résine était entraînée sur la surface de la fibre. Ceci eu pour résultat qu'une partie des fibres était couverte par l'epoxy et que l'analyse radiale ne pouvait être complétée entièrement. La mesure du diamètre des fibres était aussi faussée par ce phénomène mais, comme d'autres fibres avaient été déposées avec les même paramètres de déposition, il fut possible d'en avoir une certaine idée. Après coup, il fut découvert que le fait de couler les fibres dans de l'acrylique (Acryfix) plutôt que l'epoxy permet d'obtenir des échantillons beaucoup plus propres et lisses. Il serait donc plus indiqué d'utiliser ce matériau si une autre analyse du même type devait être effectuée.

Finalement, un des problèmes majeurs rencontré lors de toutes les analyses Raman est relié au « peak fitting », c'est-à-dire l'étape d'analyse permettant de déterminer la position, la hauteur, la largeur et la forme des pics présents dans le spectre. En effet, cette tâche est effectuée à l'aide d'un logiciel qui exécute des itérations de différents paramètres pour déterminer quelle est la configuration se rapprochant le plus de la courbe du spectre mais il faut absolumment fournir au programme un « fit » initial en plaçant des pics sur le spectre. Le résultat obtenu est totalement dépendant de ce « fit » initial et le « peak fitting » est donc une processus très subjectif. Heureusement, une bonne revue de littérature permet de bien choisir les données initiales et de déterminer si les résultats obtenus sont plausibles. Toutefois, ce processus de traitement de données rend impossible la détermination d'une erreur ou incertitude sur les résulats finaux. De plus, comme il s'agit d'un processus itératif, le résultat obtenu peut être différent à chaque tentative si le spectre est difficile à traiter. Tout le processus de « peak fitting » fut pris très au sérieux lors du traitement des données et plusieurs « fits » possibles ont été considérés de manière à sélectionner le meilleur. Cette étape déterminante du travail a donc été la plus longue et la plus difficile.

# Conclusion

Ce mémoire rapporte pour la première fois la caractérisation de la microstructure de fibres de carbone produites par déposition chimique en phase vapeur assistée par laser. Même si un certain nombre de problèmes ont été rencontrés, les résultats obtenus suivent bien ce qui était attendu. En effet, le gradient de température gaussien induit par le laser utilisé pour la déposition engendre une microstructure variant radialement, en accord avec la trajectoire de graphitisation observable par le spectre Raman. Des tailles de cristaux de 30 Å ont été mesurées dans la région extérieure des fibres et des tailles de cristaux variant entre 80 et 1125 Å ont été mesurées dans la région centrale.

La microstructure des fibres de carbone produites par LCVD est donc maintenant connue avec certitude, c'est-à-dire que l'intérieur des fibres a la structure du graphite polycristallin et la surface des fibres est composée de carbone amorphe. Les spectres Raman nous permettent même de dire que la surface ressemble au DLC (diamon-like carbon) ou au carbone vitreux de par sa microstructure.

Le plus important résultat obtenu lors de ce travail est de loin la détermination des tendances reliant la microstructure à la pression et à la puissance laser. En voici un rappel :

- En augmentant la pression, le taux de croissance linéaire est augmenté. Donc, en augmentant la pression, une plus faible graphitisation est obtenue;
- En augmentant la puissance laser, on obtient une plus haute température de déposition et un taux de croissance linéaire plus élevé. Donc, en augmentant la puissance laser, on augmente la graphitisation jusqu'à ce que le taux de croissance devienne assez élevé pour compenser l'effet de l'augmentation de température. À ce moment, la graphitisation de la fibre commence à diminuer.

Selon les données amassées lors de ce travail, il est difficile de déterminer à quelle puissance laser la graphitisation maximale est obtenue. Au mieux, nous pouvons situer cet extremum entre 0.3 et 0.75 W à pression atmosphérique. Il serait intéressant de prendre plus de mesures afin de déterminer la puissance optimale pour la pression étudiée mais aussi pour d'autres pressions. De plus, il pourrait être tenté de confirmer l'évalutation de la taille des cristaux à l'aide d'une autre méthode telle que la microscopie électronique en transmission (MET) ou la diffraction de rayons X (XRD). Malheureusement, la MET demande une longue préparation d'échantillon et des connaissances poussées et il serait probablement difficile d'obtenir un signal suffisamment fort avec le XRD car les fibres sont trop petites.

De plus, il est important de réaliser que les déductions faites lors de ce travail ne concernent que les fibres déposées à pression atmosphérique et sub-atmosphériques. Il est possible que les mécanismes de déposition soient différents à haute pression et que les tendances observées ne soient plus valides. Cependant, si les tendances sont maintenues, il est possible de postuler que les fibres déposées à haute pression soient de nature beaucoup plus amorphe que cristalline.

Les problèmes rencontrés lors de la déposition (fibres inhomogènes, fibres déposées hors focalisation) montrent la nécessité de développer des moyens de contrôle de la déposition. Il est primordial, si une utilisation industrielle du LCVD est envisagée, que la focalisation soit parfaite au départ et que le point focal reste à la pointe de la fibre. Il faut donc absolument avoir un moyen de mesurer le taux de croissance ou la température et un moyen de garder ces valeurs constantes.

Ce travail constitue la base de nouvelles connaissances sur les fibres déposées par LCVD. Maintenant que la microstructure est connue, il sera possible de la relier à d'autres propriétés, telles que les propriétés mécaniques et électriques, et d'expliquer les tendances suivies par ces propriétés en fonction de la microstructure. Il est aussi

maintenant possible de faire croître des fibres plus petites et plus graphitiques ou plus grosses et plus amorphes si le besoin se fait sentir car les conditions de déposition nécessaires sont connues. Finalement, on peut dire qu'un bond en avant a été accompli pour la transformation du LCVD en une réelle technique de production en formes libres.

Appl. Phys. A (2003)
DOI: 10.1007/s00339-003-2084-x

Applied Physics A
Materials Science & Processing

C. FAUTEUX
J. PEGNA✉

# Radial characterization of 3D-LCVD carbon fibers by Raman spectroscopy

Canada Research Chair in Freeform Fabrication, Freeform Fabrication Laboratories, Department of Mechanical Engineering, École Polytechnique de Montréal, Box 6079, Station A, Montréal PQ H3C 3A7, Canada

**Received: 11 December 2002/Accepted: 17 December 2002**
**Published online: 16 September 2003 •** **© Springer-Verlag 2003**

ABSTRACT The internal structure of carbon fibers grown by 3D-LCVD was characterized by Raman spectroscopy at 514.5 nm using an $Ar^+$ laser. Fibers were polished along an axial plane. Several spectra were taken alongside the radius to perform an analysis of the fiber composition. Each spectrum has been analyzed by noting the peak positions and width changes. Intensities of the $G$, $D$, $D'$ and $G'$ peaks were compared between spectra. Our analysis shows that the internal structure of carbon fibers changes from a polycrystalline graphite core to an amorphous carbon outer layer.

PACS 81.15.Fg; 81.15.Gh; 81.16.Mk; 87.64.Je

## 1 Introduction

The main contribution of this paper is to develop further understanding of the three-dimensional laser-induced chemical vapor deposition (3-D LCVD) process by examining the internal structure of its carbon fiber products. Indeed, while many researchers have reported on the application and uses of 3-D LCVD (see [1] for example) very few have made inroads into fundamental understanding of the process; at least to the extent of being able to control it reliably. Likewise, the last 30 years have seen a myriad of technological uses of carbon in several forms; e.g. diamond or diamond-like films used in electronic devices, graphitic carbon fibers and carbon–carbon composites. For the most part, the processes and their carbon products have been fully characterized; e.g. chemical vapor deposition (CVD) possibly assisted by rf plasma or dc arcjet discharge [2, 3] of hydrocarbons, CO, $CO_2$ or alcohol, pulsed-laser deposition [4] and laser ablation of graphite targets [5]. In contrast, carbon structures produced by 3D-LCVD have only been characterized at the surface [6]. With the possible exception of a recent master's thesis [7], no investigation of 3-D LCVD carbon fibers has ever focused on their internal structure in order to assess their uniformity or lack thereof. This information is important and relevant to a better understanding of the fibers' formation. Indeed, under the large radial thermal gradients occurring during fiber formation it is legitimate to expect a change in allotropic variety. The work reported herein confirms this hypothesis.

The 3D-LCVD [1] process is of particular interest for its ability to conform to free-form fabrication of both micro and macro structures directly from the gas phase. This means that a broad variety of shapes and sizes can be produced from a wide range of materials provided a CVD precursor is available. The types of shapes demonstrated in the research literature include rods [8, 9], fibers, springs [10], walls [11] and various tessellated [12] and lattice [13] structures. Moreover, the fluid transport of the constitutive materials means that the free-form fabrication process is versatile enough to be readily adapted to a wide range of materials – e.g. W, WC, Ti, TiN, C, B, Si, BN, etc. – produced in a variety of allotropic, crystalline, polycrystalline and amorphous forms [10, 14, 15]. Compared to alternative free-form fabrication approaches, such as laser cladding for example [16], 3-D LCVD holds a great advantage in terms of materials available. The feasibility of functionally graded materials has also been demonstrated by altering the precursor composition during growth [1, 8]. Finally, 3-D LCVD is one of the few free-form fabrication processes for which a real-time measurement and control of deposition rate has been achieved [1] and put to the test in the fabrication of various rods, tessellations and wall structures [1, 11, 12].

Because it is so abundantly documented, carbon is an especially interesting material for the purpose of deconstructing the thermal processes underlying 3-D LCVD fiber growth. Knowledge of the radial composition thus can provide insights into the temperature of formation. With the exceptions of surface-property measurements [6] and a recent study of fractured radial cross sections [7], it seems that no one has ever investigated the internal structure of fibers in order to validate models of fiber growth. Thus, the actual composition of 3D-LCVD carbon fibers is still unknown.

Graphite and graphitic amorphous carbon structures of $sp^2$ hybridization exhibit a quite intense Raman scattering even though they show strong optical absorption properties. Diamond and the other $sp^3$ hybridized forms of carbon are also strong Raman scatterers with intense and easily identifiable Raman spectra. Raman spectroscopy is thus the tool of choice to study carbon materials. With the help of an optical micro-

✉ E-mail: joseph.pegna@polymtl.ca

scope, this technique can achieve a spatially localized characterization of heterogeneous samples like the carbon fibers produced by 3D-LCVD.

Our work allowed us to characterize the radial composition of 3D-LCVD carbon fibers. Those fibers have a graphitic core and an amorphous surface. It is legitimate to assume that this measurement is explained by the fact that the laser used to grow the fibers induces a Gaussian temperature distribution centered at the laser's target area. Temperature at the center of the fiber is significantly higher than at its surface. Since graphite is assembled at higher temperature than amorphous carbon (the crystalline ordering process involved needs more energy), the change in radial composition can be explained by the temperature gradient.

## 2 Carbon-based-material spectra

Carbon-based materials have been characterized by Raman spectroscopy since the 1970s and much information about the peaks and their possible positions and widths is available in the literature [17–24].

There are two peaks dominating the first-order spectrum of any carbon material, the $G$ and $D$ peaks. The position of the $G$ line is between 1575 $cm^{-1}$ and 1600 $cm^{-1}$. It moves downward with graphitization and heat-treatment temperature (HTT). Its position can shift to frequencies lower than 1575 $cm^{-1}$ in the presence of fourfold-coordinated bonds and bond-angle disorder as in diamond-like carbon (DLC). The $D$ band can be found around 1355 or 1360 $cm^{-1}$ and is a good indicator of disorder in the crystal structure. The rise of the $I_D/I_G$ intensity ratio with annealing temperature is consistent with a model that predicts a growth in number and/or size of crystallites [17, 22, 25], since heating of a carbon sample will change its structure to match that of single-crystal graphite. By correlating X-ray data and various Raman spectra, an empirical relation between crystallite size $L_a$ and the $I_D/I_G$ ratio has been established [20]:

$$L_a = 44\left(\frac{I_G}{I_D}\right) \times 10^{-10}\,\mathrm{m}. \quad (1)$$

Other peaks have been reported in the literature. For example, it has been suggested that the up-shift of the $G$ band in disordered carbons and polycrystalline graphite is in fact symptomatic of the appearance of a second first order zone boundary phonon at around 1620 $cm^{-1}$, the $D'$ line. The intensity of this line seems to be a function of disorder; e.g. for very disordered carbons, $I_{D'}/I_G = 0.3$ to 0.4 and it can reach 0.0 for well-graphitized materials. Another characteristic feature of the crystalline graphite spectrum is the presence of a strong line at around 2720 $cm^{-1}$. In crystalline graphite, the $G'$ band is asymmetrical and comprises at least two components which are close together and relatively broad ($G'_1$ at 2700 $cm^{-1}$ and $G'_2$ at 2735 $cm^{-1}$ with width of 40 $cm^{-1}$ to 60 $cm^{-1}$). In imperfect graphitic materials, it occurs as a single broad line whose position is structure dependent. The intensity of this line is usually comparable to the intensity of the $G$ line, as it can be intense despite small crystallite size and random layer stacking disorder. The characteristics of the $D$ line are the inverse of those of the $G'$ line. The $D$ line is completely absent in crystalline graphite.

## 3 Experimental

### 3.1 *Sample preparation*

The sample carbon fibers in this study were produced from ethylene at pressures and temperatures averaging 500 Torr and 20 °C respectively. The 20-L reactor was filled at the beginning of the experiments. Due to the large capacity, it was legitimate to assume a constant reagent concentration during growth. The beam source was a Coherent model CR-18 argon-ion laser with a maximum output of 12 W (multi-mode) at the 488/514 nm primary lines. Laser power was controlled in real time to maintain a constant volumetric growth rate using a feedback loop [1].

Typical rod and weld samples used in this study are shown in Fig. 1. In order to expose an axial cross section, the samples were embedded in epoxy resin and polished for metallographic inspection. The chosen sample preparation distinguishes this work from the only other characterization of core properties [7] to date. Indeed, the measurements reported by Goduguchinta [7] were performed at the center, edge and a point at random in the core of fibers that had been radially fractured. In contrast, our sample preparation allows for detailed analysis at well-defined grid points in an axial plane.

### 3.2 *Raman spectroscopy*

A micro-Raman spectrometer (Renishaw 3000) was used to take the actual experimental data. All the spectra

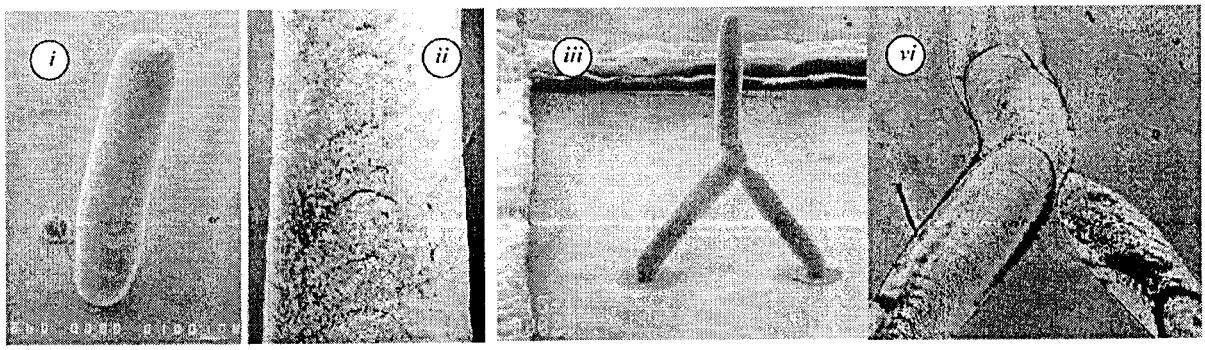



FIGURE 1 Sample rod (i) and weld (iii) and respective axial cutouts (ii) and (iv) viewed under polarized light microscope

were taken using a 514.5-nm $Ar^+$-ion laser and a ×50 microscope lens. The setup used can achieve a spatial resolution of 5 microns. Deconvolution of the peaks in the spectra obtained was done with the peak-fitting application in the GRAMS/AI program. It uses an iterative Levenberg–Marquardt algorithm which fits a mix of Gaussian and Lorentzian functions with the spectroscopic data by minimizing the chi-squared criterion.

## 4 4 Results and discussion

### 4.1 *Surface properties*

Surface spectra of the rod samples were taken. The exterior surface of the carbon fibers exhibits a strong fluorescent behavior that masks the vibrational part of the spectra. Hence, the molecular structure at the surface is hidden.

Fortunately, we can remove the fluorescent component of the spectrum by using a baseline correction. The result is a better-defined spectrum, shown in Fig. 2.

There are three possibilities for peak fitting of the exterior spectra: two ($D$ and $G$), three ($D$, $G$ and $D'$) or four peaks (unknown, $D$, $G$ and $D'$). Out of the three alternatives only the second one can be retained. Indeed, the first (two peaks) is ruled out because of the visible amorphous character of the spectra. The third (four peaks) implies the decomposition of the $D$ line into low and high-frequency peaks, which to our knowledge has never been reported in prior works. It is therefore safer to select the second solution (three-peaks). Peak measurements averaged over eight spectra are reported below in Table 1.

The spectra obtained resemble those of polycrystalline graphite and other more disordered carbon forms like DLC, hydrogenated amorphous carbon films, glassy carbon and carbon black. The $D$ and $G$ bands are slightly up-shifted and the peaks are very wide. The $I_D/I_G$ ratio has been calculated and is between the values found for polycrystalline graphite and amorphous carbon films or DLC ($0.33 < I_D/I_G < 1.29$). The crystal size is under 20 nm, the $G$ peak width compares with glassy carbon and the $D$ peak width is similar to that of amorphous and disordered carbon. We can then conclude that the exterior of the carbon fibers is an amorphous carbon network with a majority of $sp^2$ hybridized bonds and of nanocrystalline graphite regions.

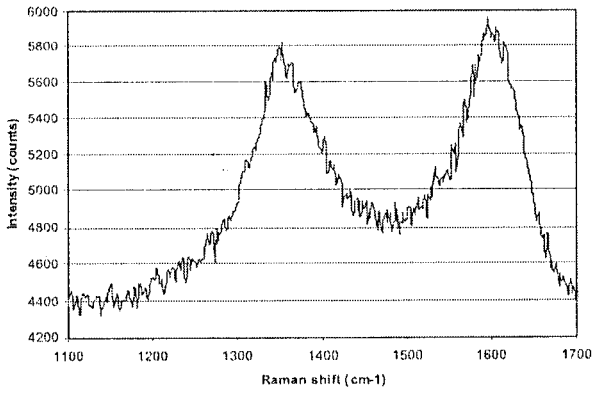



FIGURE 2 Baseline corrected surface spectrum

| Peak Unit | Lower $cm^{-1}$ | Higher $cm^{-1}$ | Mean $cm^{-1}$ | Mean width $cm^{-1}$ |
|---|---|---|---|---|
| D | 1348 | 1375 | 1365 | 134 |
| G | 1575 | 1601 | 1590 | 80 |
| D' | 1611 | 1622 | 1619 | 36 |

TABLE 1 Surface spectra peaks

### 4.2 *Fiber interior*

Radial composition spectra were taken at different locations along the axis of the sample shown in Fig. 1. As the samples were embedded in epoxy resin during the polishing process, we were concerned about residual epoxy on the sample surface. To minimize the potential contribution of such residuals, if any, the laser was focused slightly below the sample surface. This precaution may even have been overly conservative as epoxy does not scatter significantly compared to carbon at 514.5 nm.

A series of spectra were taken from the approximate center outward to the edge of the fiber, at the epoxy/fiber interface. The spectra were taken at approximately regular intervals. Using the optical microscope, the diameter of the fiber was estimated to be 400 μm and, since we have seven 'equidistant' spectra, we can estimate the distance between each spectrum to be 30 μm. In performing these measurements, it was assumed that the composition would not change rapidly over a span of an interval, and the outcome confirms this hypothesis. In a rigorous analysis one would have to measure the dimensions of the fiber more accurately at different angles. It seems however that, for the purpose of this study, such rigor was not required.

The seven spectra from these measurements are reported in a single chart in Fig. 3. This representation allows comparison of peak positions. The top spectrum (1) was taken on the fiber axis. The bottom spectrum (7) corresponds to the outermost measurement. Since absolute peak intensities differed depending on the region of the fiber being analyzed, feature intensities were normalized. The relative intensity peaks identified were labeled $\alpha$ through $\varphi$ and their respective identification is summarized in Table 2.

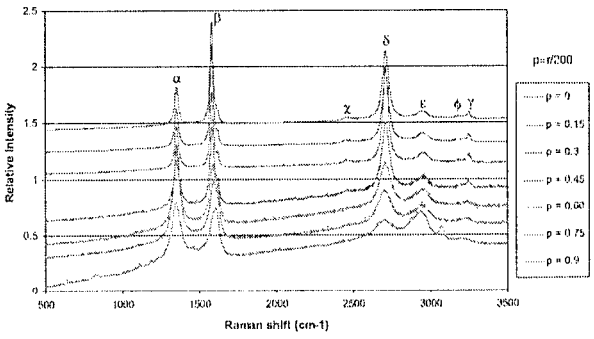



FIGURE 3 Superimposed radial spectra from the center (*top*) to the edge (*bottom*) of the fibers shown in Fig. 1, ii and iv. (Approximate radial spacing between measurements: 30 μm.) Peaks are labeled $\alpha$ through $\gamma$, with further peaks $\eta$, $\iota$ and $\varphi$ off the chart. The symbol 'p' stands for non-dimensional radius

| Peak | Mean position ($cm^{-1}$) | Identification |
|---|---|---|
| $\alpha$ | 1353 | $D$ |
| $\beta$ | 1585 | $G$ and $D'$ |
| $\chi$ | 2475 | |
| $\delta$ | 2705 | $G'$ |
| $\varepsilon$ | 2944 | $D+G$ |
| $\phi$ | 3190 | $G2$ |
| $\gamma$ | 3235 | $D'2$ |
| $\eta$ | 4066 | $D3$ |
| $\iota$ | 4289 | $G+G'$ |
| $\varphi$ | 4536 | $D+G2$ |

**TABLE 2** Relative intensity peaks' identification

As can be seen, the second- and third-order peaks of the last four spectra (non-dimensional radius $p = 0.45$ to 0.9 in Fig. 3) are much less intense than for the first three ($p = 0$ to 0.3). All the principal peaks have been identified with peaks usually present in the graphite and amorphous carbon vibrational spectra except for peak $\chi$. However, this peak had been reported as the second-order peak of the $D$ line and it looks like its intensity augments that of the $D$ line. It could also be that this peak is the second-rder manifestation of the first part of a decomposed $D$ line as envisaged in the fiber exterior analysis. Unfortunately, this is hard to verify since the first spectra taken in the radial analysis were not fitted with a two-part $D$ line.

Extensive analysis of these seven spectra was done regarding the four principal peaks: the $D$, $G$, $D'$ and $G'$ peaks. Let us start with the positions of these peaks. To show the precise variations, the $D$, $D'$ and $G$ and $G'$ lines were plotted in different charts respectively in Figs. 4, 5 and 6.

These graphs show a general down-shift of the principal peaks from the center outward. We can also see that the behavior of the curves changes for the last spectrum, indicating a potentially different structure. Indeed, if we do not consider the outer spectrum 7, the $G$ line is up-shifted with radial distance instead of being down-shifted; this is more in agreement with the theory and previous experimental results. The down-shift of the main lines has been predicted in amorphous carbon films by Beeman's model [26]. In this model, the structure consists of three-coordinated planar regions with occasional four-coordinated atoms allowing changes in plane

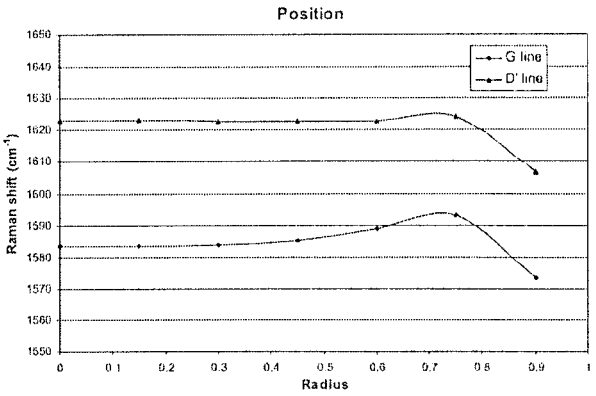



**FIGURE 5** Radial variation of Raman shift for the $G$ and $D'$ peaks

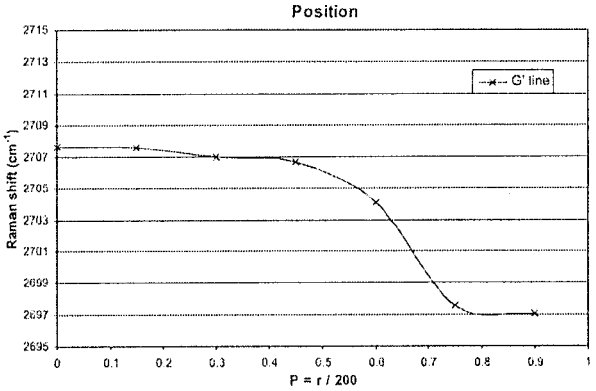



**FIGURE 6** Radial variation of Raman shift for the $G'$ peak

orientations. Thus, we could conclude that bond-angle disorder increases from the center of the fiber to the edge.

As shown in Fig. 7, intensity ratios of the disorder-related bands vs. the $sp^2$ coordinated single-crystal band ($I_D/I_G$ and $I_{D'}/I_G$) increase from center to edge while the $I_{G'}/I_G$ ratio remains relatively stable. Again, we observe a larger difference between the seventh and sixth spectra than between the other spectra. The behavior of these ratios confirms that the center of this fiber is more graphitized than its edge. This also con-

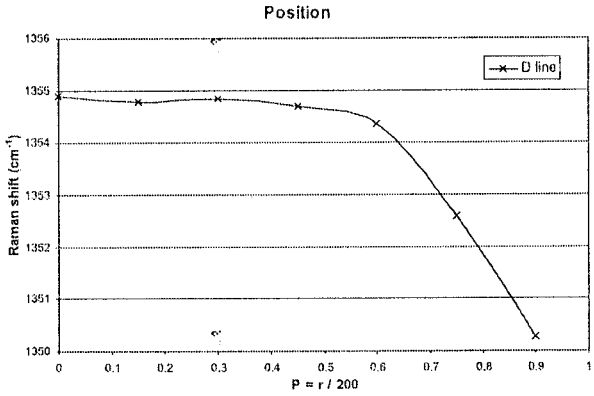



**FIGURE 4** Radial variation of Raman shift for the $D$ peak

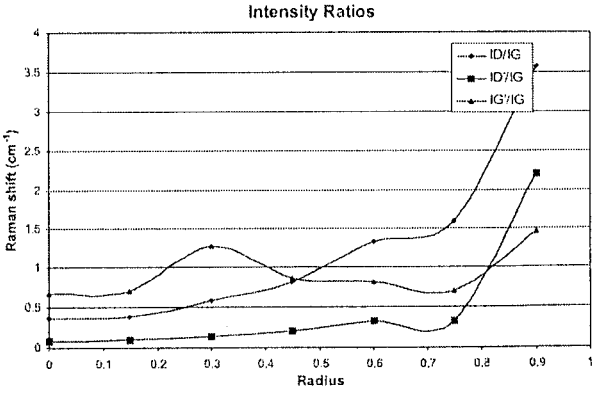



**FIGURE 7** Radial variation of relative intensity reported to the $G$ line

# ANNEXE 1

## Applied Physics A (publié électroniquement le 16 septembre 2003)

## Raman characterization of carbon fibers produced by the 3D-LCVD process

**C. Fauteux[a] J. Pegna[b]**

Department of mechanical engineering, École Polytechnique of Montreal

**Abstact.** Carbon fibers were grown using the 3D-LCVD process. Surface and interior regions of a prepared fiber were characterized with a Raman spectroscope using the 514.5 nm wavelength of an $Ar^+$ ion laser. Several spectra were taken alongside the radius of the fiber in order to perform an analysis of the fiber composition. Each spectrum has been analyzed by noting the peak positions and width changes. Intensity of the G, D, D' and G' peaks were compared between spectra. Our analysis shows that

---

[a] Electronic email : christian.fauteux@polymtl.ca

[b] Electronic email : joseph.pegna@polymtl.ca

carbon fibers' internal molecular structure changes as we go from the center to the edge, being polycrystalline graphite at the center and amorphous carbon at the surface.

# 1.0 Introduction

In the last 30 years, many technological applications have been developed using several forms of carbon, e.g. diamond-like films have been used in electronic devices for their thermal properties and graphite has been used in composite matrices to strengthen a material. Available methods used to fabricate carbon-based micro and sub-micro structures are numerous. Chemical vapor deposition (CVD) of gases (hydrocarbon, CO, $CO_2$ or alcohol) assisted by RF plasma or DC arcjet discharge[1,2], pulsed-laser deposition[3] and laser ablation of graphite targets[4] are such methods. In this work, we focus on a specific method that produces three-dimensional carbon structures: three-dimensional laser assisted chemical vapor deposition dubbed 3D-LCVD[5] . This process is particularly interesting because of its free-form nature. Indeed, carbon fibers can be grown at various angles with regards to the substrate and they can be "welded" together at a controlled growth rate.

Carbon fibers produced by the 3D-LCVD process have never been, to the knowledge of the authors, characterized by a vibrational spectroscopy method. Thus, composition of 3D-LCVD carbon fibers is still unknown. Graphite and graphitic amorphous carbon structures of $sp^2$ hybridization exhibit a quite intense Raman scattering even though they show strong optical absorption properties. Diamond and the

other $sp^3$ hybridized forms of carbon are also strong Raman scatterers with intense and easily identifiable Raman spectra. Raman spectroscopy is thus the tool of choice to study carbon materials. With the help of an optical microscope, this technique can achieve a spatially localized characterization of heterogeneous samples like the carbon fibers produced by the 3D-LCVD process.

Our work allowed us to characterize the radial composition of 3D-LCVD carbon fibers. Those fibers have a graphitic core and an amorphous surface. This measurement is explained by the fact that the laser used to grow the fibers induces a Gaussian temperature gradient centered at the laser's target area. Temperature at the center of the fiber is significantly higher than at its surface. Since graphite is assembled at higher temperature than amorphous carbon (the crystalline ordering process involved needs more energy), the radial composition measured can be explained by the temperature gradient produced by the laser.

## 2.0 Carbon-based material spectra

Carbon-based materials have been characterized by Raman spectroscopy since the 1970's and much information about the peaks and their possible position and widths is available in the literature [2 6 7 8 9 10 11 12 13].

There are two peaks dominating the first order spectrum of any carbon material, the G and the D peaks. The position of the G line is between 1575 $cm^{-1}$ and 1600 $cm^{-1}$. It moves downward with graphitization and heat treatment temperature (HTT). Its position

can shift to lower frequencies than 1575 $cm^{-1}$ in the presence of fourfold coordinated bonds and bond-angle disorder like in DLC. The D band can be found around 1355 or 1360 $cm^{-1}$ and is a good indicator of disorder in crystal structure. The rise of the $I_D/I_G$ intensity ratio with anneal temperature is consistent with a model which predicts a growth in number and/or size of crystallites [1 7 14] since when a carbon sample is heated enough, its structure changes to match the structure of single-crystal graphite. By correlating X-ray data and various Raman spectra, an empirical relation between crystallite size $L_a$ and the $I_D/I_G$ ratio has been established [5]:

$$L_a = 44\left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \times 10^{-10} \text{ m}$$

Other peaks have been reported in the literature. For example, it has been suggested that the upshift of the G band in disordered carbons and polycrystalline graphite is in fact symptomatic of the appearance of a second first order zone boundary phonon at around 1620 $cm^{-1}$, the D' line. The intensity of this line seems to be a function of disorder; e.g. for very disordered carbons, $I_{D'} / I_G$ = 0.,3 to 0.4 and it can reach 0.0 for well-graphitized materials. Another characteristic feature of the crystalline graphite spectrum is the presence of a strong line at around 2720 $cm^{-1}$. In crystalline graphite, the G' band is asymmetrical and comprises of at least 2 components which are closely spaced together and relatively broad ($G_1$' at 2700 $cm^{-1}$ and $G_2$' at 2735 $cm^{-1}$ with width of 40 $cm^{-1}$ to 60 $cm^{-1}$). In imperfect graphitic materials, it occurs as a single broad line

whose position is structure dependent. The intensity of this line is usually comparable with the intensity of the G line as it can be intense despite small crystallite size and random layer stacking disorder. The characteristics of the D line are the inverse of those of the G' line (the D line is completely absent in crystalline graphite).

# 3.0 Experimental setup

## 3.1 Studied samples

The carbon fibers studied during this work were produced using the 3D-LCVD reactor found at the Rensselaer Polytechnic Institute (RPI) in the state of New York [5 15]. Little is known about the details of the growth of the fibers except that they were grown using ethylene. The fibers studied can be separated in 2 groups:

1) Carbon fibers grown on a graphite substrate.
2) A Y-shaped truss structure of three fibers welded together. Pressures of ethylene are in the 133-665 mbar range. The structure is enclosed in a polymeric resin and the resin has been polished to the extent that the interior of the fibers is near the sample surface.

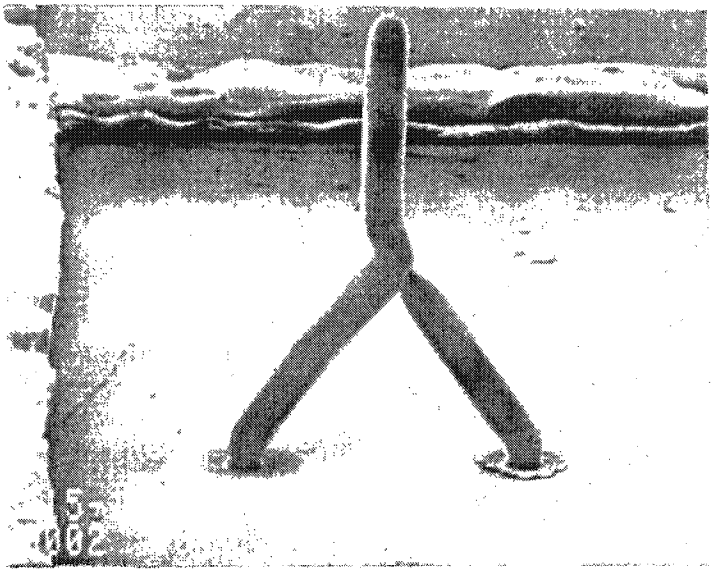


Figure 1 : Y-shaped micro-truss structure before sample preparation

## *3.2 Raman spectroscopy*

A micro-Raman spectrometer Renishaw 3000 was used to take the actual experimental data. All the spectra were taken using a 514.5 nm $Ar^+$ ion laser and a 50X microscope lens. Deconvolution of the peaks in the spectra obtained was done with the peak fitting application in the GRAMS/AI program. It uses an iterative Levenberg-Marquardt algorithm which fits a mix of Gaussian and Lorentzian functions with the spectroscopic data by minimizing the Chi-squared value.

# 4.0 Results and discussion

## *4.1 Fiber exterior*

Spectra of the exterior of samples from group 1 were taken. The exterior surface of the carbon fibers exhibits a strong fluorescent behavior. Therefore, they do not show much of their molecular structure as the vibrational part of the spectra is hidden by this unwanted phenomenon. Fortunately, we can remove the fluorescence's effect by using a baseline correction and obtain a more viewable spectrum:

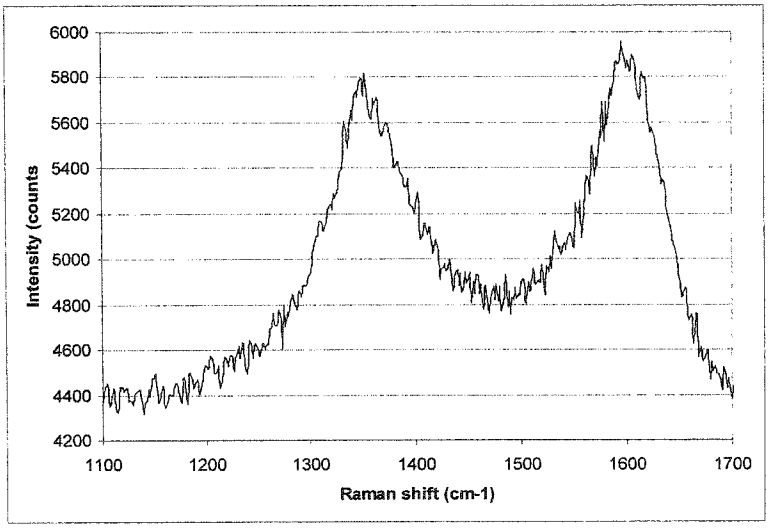



Figure 2 : Baseline corrected exterior spectrum

There are three possibilities for peak fitting of the exterior spectra: two (D and G), three (D, G and D') or four peaks (unknown, D, G and G'). The first possibility is ruled out because of the visible amorphous character of the spectra. The third possibility implies

the decomposition of the D line into a low and a high frequency peak. This has not been reported in previous publications but could be possible if there is a high $sp^3$ bond percentage in the area. Nevertheless, it is safer to select the three peaks solution. Here are the average results from 8 spectra:

| Peak | Lower | Higher | Mean | Mean width |
|---|---|---|---|---|
| | $cm^{-1}$ | $cm^{-1}$ | $cm^{-1}$ | $cm^{-1}$ |
| D | 1348 | 1375 | 1365 | 134 |
| G | 1575 | 1601 | 1590 | 80 |
| D' | 1611 | 1622 | 1619 | 36 |

Table 1 : Exterior spectra peak position

The spectra obtained resemble those obtained for polycrystalline graphite and other more disordered carbon forms like DLC, hydrogenated amorphous carbon films, glassy carbon and carbon black. The D and G bands are slightly up-shifted and the peaks are very wide. The $I_D/I_G$ ratio has been calculated and is between the values found for polycrystalline graphite and amorphous carbon films or DLC ($0,33 < I_D/I_G < 1,29$). The crystal size is under 20 nm, the G peak width compares with glassy carbon and the D peak width is similar to that of amorphous and disordered carbon. We can then conclude that the exterior of the carbon fibers is an amorphous carbon network with a majority of $sp^2$ hybridized bonds and of nanocrystalline graphite regions.

## *4.2 Fiber interior*

Sample 2 is a Y-shaped truss structure of 3 fibers welded together enclosed in a polymer of an unknown nature. This sample is perfect for an analysis of the interior of the fibers because it has been polished to the extent that the interior is near the surface of the sample. Consequently, to take spectra of the fiber interior, one needs only to focus the laser slightly below the resin surface. Taking advantage of the sample's geometry, a radial analysis of the sample was attempted. A series of spectra were taken from the approximated center of the fiber to the edge of the fiber, at the polymer/fiber interface. The spectra were taken at approximately regular intervals. Using the optical microscope, the diameter of the fiber was estimated to 400 μm and, since we have 7 "equidistant" spectra, we can estimate the distance between each spectra to be 30 μm. If a more serious analysis had to be done, we would have to take the time to measure the dimensions of the fiber more precisely using different angles. Here are the 7 spectra on the same chart to allow a peak position comparison, spectra 1 being the spectrum took at the relative center of the fiber and spectra 7 being the outermost spectrum taken during this analysis. Of course, the intensities of the peaks were different depending on the region of the fiber being analyzed. To show them all on the same chart, the intensity of

the features were normalized and modified to show them adequately:

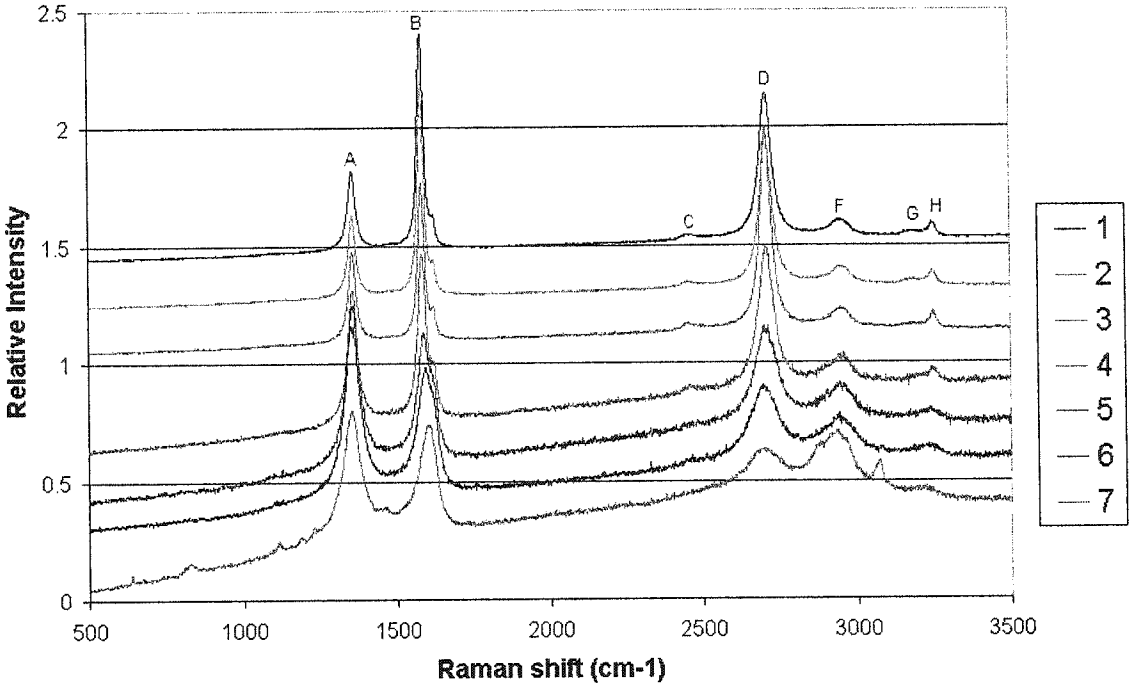



Figure 3 : radial analysis

| Peak | Mean position | Identification |
|---|---|---|
| | $cm^{-1}$ | |
| A | 1353 | D |
| B | 1585 | G and D' |
| C | 2475 | |
| D | 2705 | G' |
| E | 2944 | D + G |
| F | 3190 | G2 |
| G | 3235 | D'2 |
| H | 4066 | D3 |
| I | 4289 | G + G' |
| J | 4536 | D + G2 |

Table 2 : Fiber interior

As we can see, the second and third order spectra of the last four spectra are much less intense than for the first three. All the principal peaks have been identified to peaks usually present in the graphite and amorphous carbon vibrational spectra except peak C. However, this peak had been reported as the second order peak of the D line and it looks like its intensity augments with that of the D line. It could also be that this peak is the second order manifestation of the first part of a decomposed D line as envisaged in the fiber exterior analysis. Unfortunately, this is hard to verify since the first spectra taken in the radial analysis were not fitted with a two-part D line.

Extensive analysis of these seven spectra was done regarding the four principal peaks: The D, G, D' and G' peaks. Let us start with the position of these peaks (to show the precise variations, they were plotted on different charts):

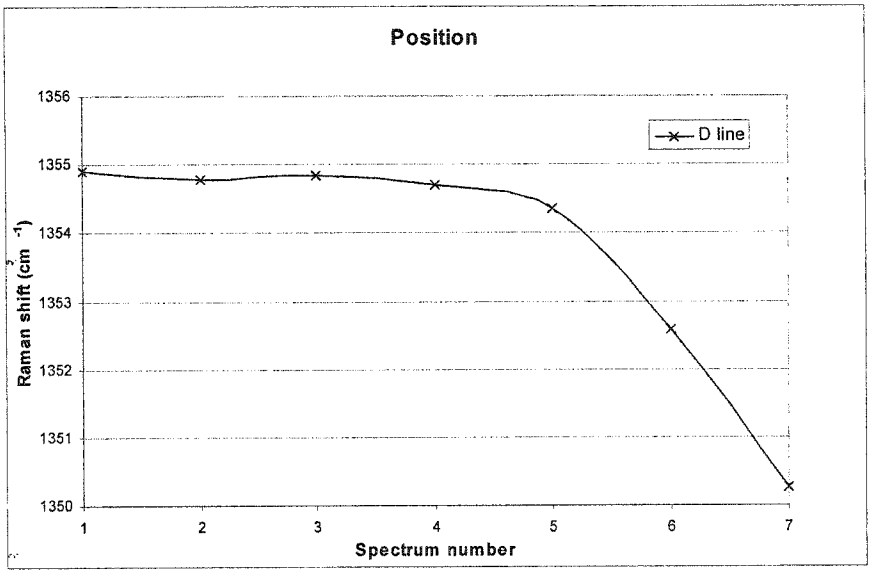



Figure 4 : D peak position in sample 3

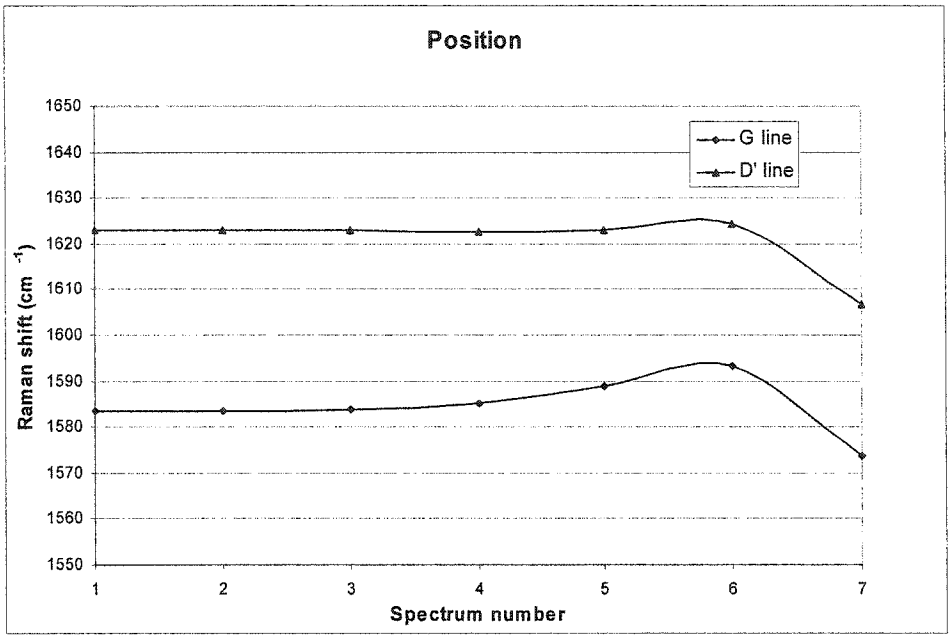



Figure 5 : G and D' peak position in sample 3

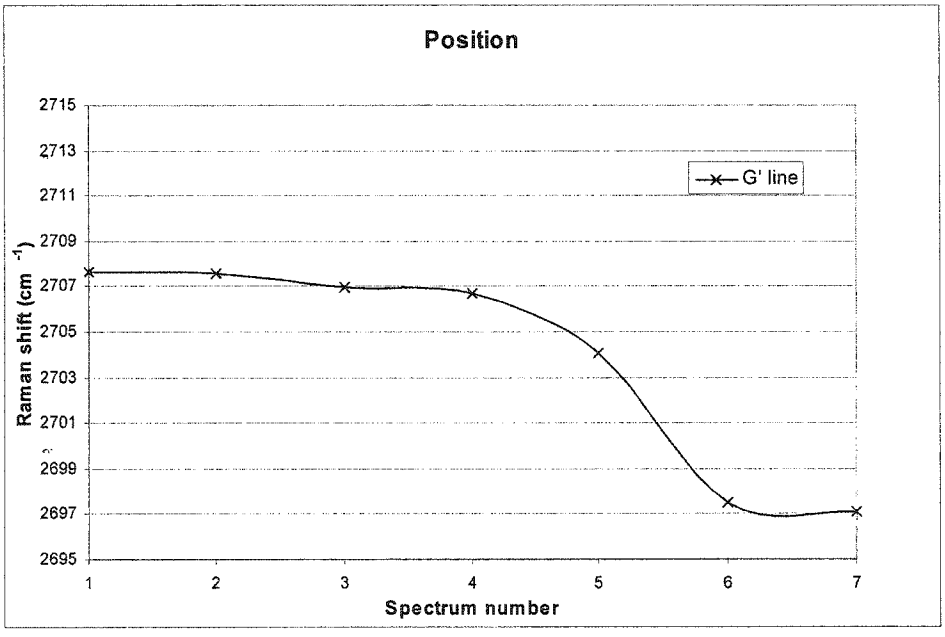



Figure 6 : G' peak position in sample 3

We observe a general downshift of the principal peaks as we go from the center to the edge of the fiber. We can also see that the behavior of the curves seems to change for the last spectra, as if its structure was different. If we do not consider the spectra 7, the G line is upshifted with the distance from the center instead of being downshifted; this is more in agreement with the theory and previous experimental results. The downshift of the main lines has been predicted in a-C films by Beeman's model[16] of amorphous carbon. In his model, the structure consists of three-coordinated planar regions with occasional four-coordinated atoms allowing changes in the orientation of the planes. Thus, we could conclude that there is an increase in bond-angle disorder as we drift from the center of the fiber to the edge. We will now consider the various intensity ratios:

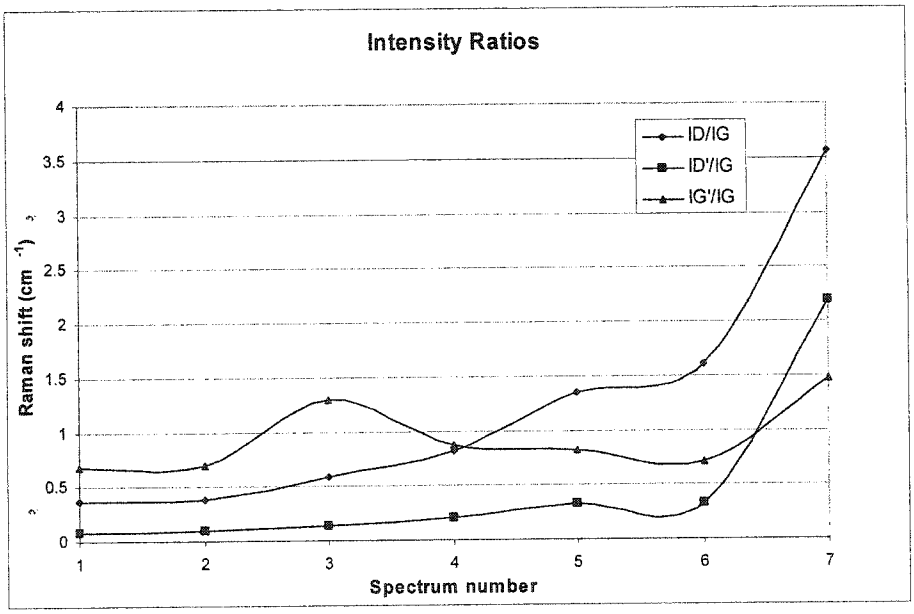



Figure 7 : Intensity ratios in sample 3

The intensity ratios of the disorder-related bands vs the $sp^2$ coordinated single-crystal band ($I_D/I_G$ and $I_{D'}/I_G$) increase from center to edge while the $I_{G'}/I_G$ ratio remains relatively stable. Again, we observe a larger difference between the seventh and sixth spectra than between the other spectra. The behavior of these ratios confirms that the center of this fiber is more graphitized than its edge. This also confirms that the G' band is not disorder-related as the D and D' bands. Using the empirical relation, we can estimate the crystallite size at different places in the fiber:

| Spectrum | $I_D/I_G$ | $L_a$ |
|---|---|---|
| | | Å |
| 1 | 0.37 | 120 |
| 2 | 0.38 | 116 |
| 3 | 0.58 | 76 |
| 4 | 0.82 | 54 |
| 5 | 1.35 | 33 |
| 6 | 1.60 | 27 |
| 7 | 3.57 | 12 |

Table 3 : Fiber interior crystallite size

The trend observed in crystal domain size calculated by the above mentioned relation is more interesting than the value itself because the $L_a$ obtained is quite small (e.g. we can obtain a surprisingly low $L_a$ value of 63 nm for pyrolytic graphite). According to our data, the crystal domain size decreases by a factor of at least ten when we go from center

to edge. The intensity ratios are also to consider in a relative manner since we have calculated interior ratios similar to exterior ratios. Another structure indicating parameter is the peak width. Here is a chart of the main peaks' widths:

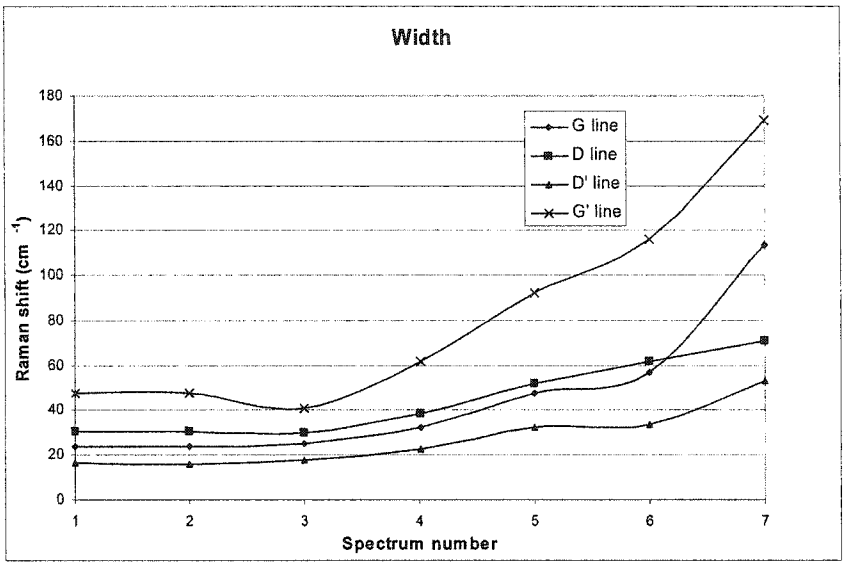



Figure 8 : Peak widths in sample 3

The peaks' widths generally augment with the distance from the center of the fiber. This means that disorder increases and crystal domain size decreases with the distance from the center of the fiber and is consistent with the deductions we have made regarding peak position and peak intensity ratios. The interior peak widths are much lower than the widths observed for the spectra of the fiber exterior. This is consistent with our previous affirmation that the intensity ratios must be only considered in a relative manner in a series of related spectra. This also means that, even if the intensity ratios are similar, the exterior of the fibers is much more amorphous and random in structure than the interior.

# 5.0 Conclusion

The main objective of this work has been attained with satisfactory results. We can now conclude on the structural nature of the interior of the carbon fibers: the center is made of polycrystalline graphite and its graphitization level decreases as we drift towards the edge of the fiber. As the graphitization decreases, the crystallite size decreases and various disorder forms are introduced in the graphite layers (e.g. bond-angle disorder, inter-layer distance disorder and increased $sp^3$ content). The exterior is more amorphous in nature. In fact, the exterior resembles DLC films and glassy carbon. This confirms the starting hypothesis.

Our research also shows that the carbon fibers grown by 3D-LCVD have properties that were not previously known. First of all, we can say that the fibers are a mesoscale material in the sense that its structure changes at a scale between a micrometer and a nanometer. We have observed that the size of the graphite crystals decreases from the center (more than 10 nm) to the edge of the fiber (less than 2 nm). This is also coherent with the Gaussian temperature gradient fiber growth model.

Finally, we can say that there is more to discover about the carbon fibers than what we have shown in this work. More samples grown with different growth conditions could be studied and show different structures. Other characterization methods could also be used to examine different aspects of the fibers. Nevertheless, we demonstrated the utility of Micro-Raman spectroscopy as a process control tool for a 3D-LCVD reactor.

[1] W.A. Yarbrough and R. Messier, Science, Vol. 247, 688 (1990)

[2] H. Tsai, D. B. Bogy, J. Vac. Sci. Technol., A.5 (6), Nov/dec 1987

[3] J.J. Cuomo, D.L. Pappas, J. Bruley, J.P. Doyle, and K.L. Saenger, J. Appl. Phys., Vol 70, 1706 (1991)

[4] A.M. Rao, S. Bandow, E. Richter, P.C. Eklund, Thin solid films, Vol. 331, 141 (1998)

[5] J.L. Maxwell, J. Pegna, D.V. Messia, Appl. Phys. A, (1997)

[6] R. Vidano, D.B Fischbach, J. Am. Ceram. Soc., Vol. 61, No. 1-2, p.13 (1978)

[7] M.Yoshikawa, G. Katagiri, H. Ishida, A. Ishitani, T. Akamatsu, J. Appl. Phys., Vol 64, No. 11, p.6464 (1988)

[8] R E Schroder and RJ Nemanich, J.T. Glass, Phys. Rev. B, Vol. 41, N. 6, p.3738 (1990)

[9] D.S. knight, W. B. White, J. Mater. Res., Vol. 4, No. 2, p. 385 (1989)

[10] R.J. Nemanich, J.T. Glass, G. Lucovsky, R.E. Schroder, J. Vac. Sci. technol.,A6(3),1783(1988)

[11] R.O. Dillon, J.A. Woollam, V. Katkanant, Phys. rev. B, V29, N6,p.3482 (1984)

[12] Tuinstra and J.L. Koenig, J. Chem. Phys., Vol. 53, No. 3, p.1126 (1970)

[13] S.M. Huang, Z. Sun, Y. F. Lu, M.H. Hong, Appl. Phys. A (2002)

[14] N, Wada, P.J. Gaczi, S.A.. Solin, J. Non-Cryst. Solids, No. 35-36, p. 543 (1980)

[15] J. Pegna, D. Messia, W. H. Lee, *Trussed structures : freeform fabrication without the layers*, Dept. of mech. Eng., R.P.I. (1997)

[16] D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds, M. R. Anderson, Phys. Rev. B, Vol. 30, No. 2, p.870 (1984)

# ANNEXE 2

## Journal of Applied Physics (accepté le 26 novembre 2003)

**Raman characterization of laser grown carbon microrods as a function of experimental parameters**

C. Fauteux[a,b*], R. Longtin[a,b], J. Pegna[b] and M. Boman[a],

a) Department of Materials Chemistry, Uppsala University, Box 538, 751 21 Uppsala, Sweden
b) Freeform Fabrication Laboratories, Department of mechanical engineering, École Polytechnique de Montréal, Box 6079, Station A, Montréal, PQ H3C 3A7, Canada

(received July 16Th 2003, accepted November 26th 2003)

Carbon microrods were grown from ethylene using laser assisted chemical vapor deposition. The precursor pressure and laser power were varied. The internal structure of the carbon rods was characterized by Raman spectroscopy at 514.5 nm using an Ar+ laser. The rods were cast in epoxy resin and polished in order to allow a radial analysis of the cross-section. Each spectrum has been analyzed by noting the peak positions and width changes. Intensities of the G and D peaks were compared between spectra and allowed the determination of the crystal size as a function of radius. An

---

* Corresponding author: Tel. +01 514 3404711; Fax. +01 514 3403246; E-mail: christian.fauteux@polytml.ca
Freeform Fabrication Laboratories, Department of mechanical engineering, École Polytechnique de Montréal, Box 6079, Station A, Montréal, PQ H3C 3A7, Canada

analysis of the spectra gave insight in the bonding conditions as well as the growth mechanism of the rods as a function of the experimental parameters.

PACS numbers: 81.15.Fg, 81.05.Uw, 82.80.Gk

# I. Introduction

From thin films to microcoils, Laser-assisted chemical vapor deposition (LCVD) has been used to fabricate a wide range of products [1-3]. Its main advantage lies in its versatility since a wide variety of precursor gases can be used without much modifications to the deposition system but also in its efficiency as high growth rates are usually attained compared to other CVD processes. It is also a free form technique that allows the direct generation of 2 or 3 dimensional structures without further patterning.

The use of LCVD to deposit cylindrical carbon rods from methane and ethane was first reported in 1972 by Nelson and Richardson [4]. Leyendecker and Bäuerle then improved the process by using an Ar+ laser and additional gases such as ethylene and acetylene [5]. It became clear that the strong temperature gradient induced at the tip of the rod influenced the shape and structure of the deposits. Indeed, the normal growth rate is maximized at the center of the tip and decreases as we go further from this point [6]. This creates radially different growth conditions. On the basis of observations of the surface of the rods and of polished longitudinal sections with an electronic microscope, it was then suggested that the rods were made of pyrolitic graphite with a columnar layer

structure. Investigation of LCVD drawn carbon lines by Raman spectroscopy showed that the surface of the carbon lines (covered by nodules from homogeneous nucleation) consisted of glassy carbon and the interior of ordered pyrolitic graphite [3]. A recent investigation of a longitudinally polished carbon rod showed that these conclusions were also valid for the carbon rods [7].

Pyrolitic carbon is known as a highly stable material, both thermally and mechanically. It is also a suitable material for biocompatible devices due to its chemical and physical surface characteristics. Possible uses of LCVD grown carbon microstrucures could be the construction of a carbon fiber preform or a densely packed mesh out of graphite rods and the use of fibers in various MEMS devices [2,8]. However, in order to use the deposits in engineering applications, their composition and properties must be exactly known and the various aspects of the process must be controlled in order to obtain the desired properties.

The objective of this project was to determine how laser power (related to temperature) and pressure (related to growth rate) affected the microstructure of the deposits. Carbon has been chosen because the precursor gases are readily available and easy to handle. Also, it has been chosen to study carbon microrods since it is the simplest structure to grow and manipulate. To analyze the microstructure, Raman spectroscopy has been used as it is very sensitive to subtle variations in the structure of carbon-based materials.

# II. Experimental

## *A. Rod growth*

A variety of cylindrical carbon microrods were deposited from ethylene at different pressures and laser powers using an LCVD system. The growth parameters can be found in Table 1. A schematic of the system is shown in Figure 1.

A closed cold-walled stainless steel reactor equipped with two quartz windows was utilized. The reactor was attached to a three-axis Burleigh 6000 high-resolution (0.1 μm) linear micropositioning system controlled via a computer and a LabView program. A vitreous carbon plate placed perpendicularly to the laser beam was used as a substrate.

The stage axes moved the substrate so as to keep the laser focal point at the tip of the rods during growth. Also, a Sony CCD camera attached to a stereomicroscope was used to provide a realtime monitoring and recording of the process. The light source used was a Coherent model Innova 90 continuous wave argon ion laser ($TEM_{00}$), operated at 514.5 nm. The beam was focused to a spot size of 88 μm (measured using the knife-edge technique) with the use of an achromat having a 80mm focal distance. The gas handling system consisted of mass flow meters and a flow controller. The diameter of the rods was determined using an optical microscope (± 2 μm). The growth rate was measured using a stopwatch and a calibrated grid on the video screen.

## *B. Sample Preparation*

The carbon rods were carefully removed from the reactor and cast in epoxy resin (Epofix from Struers, slow-curing cold mounting transparent epoxy). Once embedded in epoxy, the rods were polished to show their cross-section. The polishing was done with silicon carbide papers. The epoxy casts were then cleaned with ethanol, placed in a ultrasonic bath, and dried with a nitrogen jet. This allowed the cross-section to be clean and without contaminants. It is possible that the surface of the rods was altered during the polishing. This may affect the Raman spectra but it is hard to avoid if a cross-sectional analysis has to be done.

## *C. Raman Spectroscopy*

A Renishaw 2000 micro-Raman spectrometer with a 50x objective lens and an argon ion laser ($\lambda$ = 514.5 nm) was used to take all the spectra used for this project (spatial resolution = 2 μm and spectral resolution = 2 $cm^{-1}$). Starting at the outer edge of the rods and moving towards the center, spectra were taken at every 5 μm until the whole diameter of the cross-section was covered. Analysis and peak fitting of the spectra was done with the GRAMS/32 program. The spectra were fitted with the following peaks using a mix of Gaussian and Lorentzian functions : D (~1355 $cm^{-1}$), G (~1581 $cm^{-1}$), D' (~1620 $cm^{-1}$), G' (~2710 $cm^{-1}$) and varius overtones and combinations in the second order spectra. The center of the plots defined as r = 0 was placed where the highest graphitization was recorded, usually in the center of the cross-section. All the spectra-

related curves presented in the following sections were fitted with a sixth order polynomial. The curves are mainly there to help determining the trends in the graphs.

## III. Interpretation of the Raman spectra

As was shown in previous work [7], the carbon rods grown by laser-assisted CVD are essentially of graphitic nature. The Raman spectrum of graphite and polycrystalline graphite is now well documented [9-17]. The changes expected to happen in the Raman spectra as the grain size of graphite increases from nanocrystalline to single crystal are:

- The $I_D/I_G$ ratio will decrease following the Tuinstra-Koenig equation [9]:

$$R = \frac{I(D)}{I(G)} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \text{ with } C(514.5) \approx 44A \quad (1)$$

  where I(D) and I(G) are the D and G peak intensities, $L_a$ the crystal basal plane length and C a function of the laser wavelenght. R will approximately go from 2 to 0;

- The G peak will be downshifted from 1600 to 1580 $cm^{-1}$;
- The width of the G peak will decrease;
- The width of the G' peak will decrease. A minimum width will be attained after which the width will increase again until we can resolve two peaks.

Heat treatment increases the graphitization level of a graphite sample. This change of micro-structure follows a certain trend that can be observed in the Raman spectrum, the so called "graphitization trajectory" [16-17]. According to Lespade [16], the graphitization

trajectory can be divided into 2 phases. In the first phase, 2 dimensional order is established with the growth of the hexagonal crystalline domains in the graphitic plane. Changes in the raman spectrum during this phase are best seen in the evolution of the G peak frequency and its width. In the second phase, 3 dimensional order will be established as the distance between the graphitic planes is reduced to the single crystal value (3.354 Å). The G peak position and width are almost constant in this second phase of the graphitization process and it will be the G' peak's width that indicates the evolution towards higher graphitization. Indeed, after having attained a minimum during the first phase, the width of the G' peak will start to increase again. If a sufficient 3 dimensional order level is reached, one will be able to resolve the two components of this peak. During the two phases of graphitization the $I_D/I_G$ will decrease but the changes will be hard to measure during the second phase.

# IV. Results and discussion

## *A. General observations*

First of all, the carbon rods can be separated into at least 2 radial regions, the core region and the edge region (see Figure 2). Figure 2a shows the two regions and 2d the interface between them. In figures 2b and 2c, a well crytallized core region, and a nanocrystalline edge region arranged in a layered structure can be seen. Some of the samples still remained quite rough on a microscale at the surface even after polishing.

This causes a higher noise level in the raman spectra as there is interference coming from the reflections at different angles on the surface.

Spectra taken at different positions on a rod can be found in figure 3. On the spectrum taken almost in the center of the core region (r = 1 μm), it can be seen that the peaks are very sharp and that the G peak dominates the spectrum. On the spectrum taken in the edge region (r = 46 μm), the peaks are wider and the D peak is more intense than the G peak.

The spectra taken on the outer surface or skin of the rod are all very similar, the G peak position stays between 1590 and 1600 $cm^{-1}$, the G' peak and other second order features are not well defined and the R ratio ( I(D)/I(G) ) is between 0.6 and 1. According to Ferrari [17], if $L_a$ decreases below ~20 Å, the graphitic clusters will decrease in numbers, become distorted and eventually open up. This marks a change of regime from nanocrystalline graphite to amorphous carbon where an increase in the R ratio means an increase in ordering. Thus, the results of the surface spectra indicate that there is a layer of amorphous or glassy carbon on the surface. The skin can be seen using a high resolution SEM (figure 4). Nodules accreted after homogeneous nucleation in the ambient gas can also be distinguished on this picture.

## *B. Rod diameter and growth rates*

From Table 1, it is seen that the growth rate increases as expected with laser power and pressure. According to experimental results and theoritical calculations previously

published on LCVD of carbon rods [5-6,18-19] , the growth rate increases with laser power and pressure. On the other hand, the diameter only increases with laser power and is independent of pressure. Using this information to analyze the growth rate and diameter data in table 1, it can be deduced that the rod grown at 1.25 W for the variable laser power part of the experiment and the rod grown at 1004 mbar for the variable pressure part were affected by focusing and tracking problems during growth. These rods will show a different level of graphitization then they would if they had been grown without being affected by these problems.

## *C. Expected results*

With increasing laser power (or increasing temperature of growth), the deposit is predicted to be more graphitized. This also means that the core of the rods will be more graphitized than the edge because of the gaussian intensity profile of the laser beam used ($TEM_{00}$) [7].

The other influential factor on the graphitization level of the sample is the growth rate. As the growth rate is increased, the residence time of the focal point at a specific area of the rod is reduced, hence the time for grain growth is reduced. Thus, the final grain size will be larger if the growth rate is slow since a specific part of the rod can fully crystallize before it gets too far from the focal point of the laser. If the reaction stays kinetically controlled as it has during the growth of all the samples, the growth rate increases with increasing laser power and increasing pressure. Thus, when the laser

power is increased, two phenomena are in opposition and an increase of the graphitization level followed by a decrease may be observed.

### *D. Variable power, constant pressure*

The plot of the G peak frequency vs radius shows us what is expected (see Figure 5). The frequency is lowered from above 1590 $cm^{-1}$ in the edge region to a frequency close to the HOPG peak position in the core region at around 1581 $cm^{-1}$ except for the 0.2 W rod. This has been observed by Lespade [16] and Chieu [20]. According to Figure 5, the most graphitized samples would be grown at 0.5 and 0.75 W and the least graphitized would be at 0.2 W and 1.25 W. The growth rate effect, which hinders crystallization, has thus started to affect the rods at a power between 0.5 and 0.75 W. The fact that the rod grown at 0.2 W doesn't reach a G peak position lower than 1582 $cm^{-1}$ means that the micro-structure of the rod changes a lot between 0.2 and 0.5 W.

Expected results are also found when the G peak widths are plotted on Figure 6. The width decreases from above 55 $cm^{-1}$ in the edge region (average value of 66 $cm^{-1}$) to 45 $cm^{-1}$ in the core region for the least graphitized samples and 25 $cm^{-1}$ for the more graphitized samples. While the widths attained for the core region are higher by 10 $cm^{-1}$ than those previously published for similar G peak frequencies [16,20], the trends are expected. This difference in width can be explained by the type of peak fitting done. . However, although the width difference is very small, the minimum G width is found for the 0.75 W curve instead of for the 0.5 W curve as one would expect from the results of

figure 5. Therefore, according to figure 6, the sample grown 0.75 W would have the highest graphitization level, closely followed by the sample grown at 0.5. This change in the graphitization trend could be attributed to peak fitting induced variations in the peak statistics. The samples at 0.2 and 1.25 still have the lowest graphitization.

The G' peak position is the same for all samples (~2706 $cm^{-1}$) in the core region except for 0.2 and 0.3 W (see Figure 7). This means the samples studied are in a state corresponding to the end of the first phase of graphitization or the very start of the second phase. There are no indications that a graphitization level allowing the appearance of the G' doublet has been reached. According to these curves, all the samples have reached the same 3D ordering level.

The G' width (plotted on figure 8) is higher for 0.2 and 0.3 W and is relatively the same for the other laser powers (around 50 $cm^{-1}$). The minimum widths reached for higher powers compared adequately with Lespade's results but are two times higher than those reported by Chieu who used a 488 nm laser to take his spectra. Again, there are no signs of the onset of 3D ordering which would be an incease in width in the center of the core region after the minimum width is reached.

One of the most revealing parameters in a carbon raman spectrum is the $I_D/I_G$ ratio or R ratio, plotted in figure 9. The ratio changes from 0.05 to 0.55 in the core region and from 1.46 to 1.75 in the edge. The lowest R values in the core region match the values usually obtained for highly ordered graphites [11]. The $I_D/I_G$ ratio graph closely resembles that of the G position : a decrease of ratio from edge to center is observed and the same

power-related trend is found. According to this graph, there is an increase in graphitization from 0.2 to 0.5 W and a decrease from 0.5 to 1.25 W. The growth rate starts to affect the graphitization level after 0.5 W.

The crystal domain size in the basal plane ($L_a$) plotted on figure 10 is related to the R ratio by equation (1). The crystal size varies from 80 to 850 Å in the center of the core region and from 25 to 30 Å in the edge region. There are clearly two different regions in the samples : an edge region where the crystal size is low and constant and a region where the crystal size increases as we get closer to the center of the rod (can be seen on SEM micrograph, figure 2a). $L_a$ in the constant region is approximately the same for all laser powers (around 30 Å). Also, the fact that all our samples have approximately the same R ratio in the edge region could be explained by the laser induced temperature gradient. Assuming that the heat distibution is Gaussian like, the edge region would then be a part of the rod that is in the very edge of the Gaussian and similar for all laser powers. This region receives heat by conduction on an axis perpendicular to the growth axis.

The center $L_a$ increases with laser power until it reaches a maximum (between 0.5 and 0.75 W) after which it decreases because of the increasing growth rate. Unfortunately, there is not enough data to determine accurately the laser power needed for the maximum crystal size. This value would also depend on the pressure as with lower pressure, the growth rate is lower. It has been noted throughout the analysis that some curves were asymetrical. This is unexpected since the laser beam should have a

symmetrical power distribution. This may be due to convection effects in the gas changing the heat distribution in certain parts of the rods. The rods grown at 0.3 and 0.5 W seem to be the most affected by this problem.

### *E. Variable pressure, constant power*

Pressure changes don't affect the G peak which is centered at 1582 $cm^{-1}$ having a width of 27 $cm^{-1}$ in the core region. The G' peak, shows similar results than when the laser power was varied (see Figures 11 and 12). On both figures, the 1004 mbar sample is less graphitized than the other samples grown at lower pressures as it doesn't reach the same G' peak position (between 2706 and 2707 $cm^{-1}$) and width in the center. Another important trend from figure 12 is that for all samples, except the 1004 mbar sample, there is an increase of G' width in the center of the core region after a minimum has been reached between 45 and 50 $cm^{-1}$. This effect has been observed by Lespade [16] and shows that these samples have entered the second phase of graphitization in which 3 dimensional ordering of the graphite crystal domains starts to appear.

As expected, the $I_D/I_G$ ratio decreases as we go from edge to center (see figure 13). It varies from 0.04 to 0.17 in the core region and from 0.98 to 1.5 in the edge. We can see on this chart that the R ratio increases with increasing pressure. The crystal size, plotted on figure 14, increases from edge to center. It is relatively constant in the edge region (around 50 Å) and increases dramatically when the core region is reached (from 258 to 1125 Å). It is observed that the crystal domain size decreases with increasing pressure. It

confirms that a higher growth rate hinders graphitization. This also explains why only small changes in the G peak were observed when the ethylene pressure was increased as most rods were already past the first phase of graphitization.

# V. Conclusion

In this investigation, laser grown carbon fibers have been analyzed with respect to their microstructure using micro Raman spectroscopy. The average position of the G peak has been measured to be 1593 $cm^{-1}$ at the edge of the fibers and 1581 $cm^{-1}$ in the center. The intensity of the two main peaks of the graphite spectra (G and D) has been measured along the cross-section ( avg. values of 1.5 at the edge and 0.14 in the center). This allowed the determination of the crystal size (avg. value of 30 Å in the edge region and from 80 to 1125 Å in the core region). It has been determined that there is 3d ordering in the core region of the most graphitized fibers. Also, with increasing pressure, a decrease of the graphitization level and crystal size has been observed. Furthermore, it has been determined that an increase of laser power augments graphitization and crystal size until the growth rate compensates and the graphitization level starts to decrease. For atmospheric pressures, the graphitization turning point appears to be between 0.5 and 0.75 W with our deposition system. In future work, it would be interesting to find the parameters at which the laser induced temperature gradient and growth rate effects are in equilibrium to give us the highest graphitization level. Further studies would be needed to verify that the trends discovered apply to the rods grown at high pressure and high

growth rates. However, it is probable that their internal microstructure will be very close to amorphous carbon.

## Acknowledgment

Support for this work was provided in part by the Natural Science and Engineering Research Council of Canada under Discovery Grant # 203515-1998 (J.Pegna, P.I.) and by the Swedish natural science research council (M. Boman, P.I.). The authors wish to acknowledge Anders Johansson for his help with the HR-SEM and Mina Larsson and Jan Lindgren for their help with the Raman spectroscope.

### References

1 D. Bäuerle, "Laser Processing and Chemistry", 2nd ed. (Springer, Berlin, 1996)

2 F.T. Wallenberger, P.C. Nordine and M. Boman, Comp. Sci. Technol., **51**, 193 (1994)

3 H. Westberg, M. Boman, A-S. Norekrans, J-O. Carlsson, Thin solid films, **215**, 126 (1992)

4 L.S. Nelson, N.L. Richardson, Mater. Res. Bull., **7**, 972 (1972)

5 G. Leyendecker, D. Bäuerle, P. Geittner, H. Lydtin, Appl. Phys. Lett., **39**, 921 (1981)

6 G. Leyendecker, H. Noll, D. Bäuerle, P. Geittner, H. Lydtin, J. Electrochem. Soc., **130**, 157 (1983)

7 C. Fauteux, J. Pegna, Appl. Phys. A, to be published (2003)

8 J. Pegna, D. Messia, W. H. Lee, Solid Freeform Fabrication Symposium Proc., 49 (1997)

9 F. Tuinstra, J.L. Koenig, J. Chem. Phys., **53**, 1126 (1970)

10 H. Tsai, D. B. Bogy, J. Vac. Sci. Technol. , **A.5 (6)**, 3287 (1987)

11 D.S. knight, W. B. White, J. Mater. Res., **4**, 385 (1989)

12 R.J. Nemanich, J.T. Glass, G. Lucovsky, R.E. Schroder, J. Vac. Sci. technol., **A.6(3)**, 1783 (1988)

13 R.O. Dillon, J.A. Woollam, V. Katkanant, Phys. rev. B, **29**, 3482 (1984)

14 R. Vidano, D.B Fischbach, J. Am. Ceram. Soc., **61**, 13 (1978)

15 M.S Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I-L. Spain, H.A. Goldberg, "Graphite fibers and filaments, Springer series in material science", 1988, pp.97-103

16 P. Lespade, A. Marchand, M. Couzi, F. Cruege, Carbon, **22**, 375 (1984)

17 A.C. Ferrari, J. Robertson, Physical review B, **61**, 14095 (2000)

18 J. L. Maxwell, J. Pegna, D.V. Messia, Appl. Phys. A, **67**, 323 (1998)

19 N. Arnold, E. Thor, N. Kirichenko, D. Bäuerle, Appl. Phys. A, **62**, 503 (1996)

20 T.C. Chieu, M.S. Dresselhaus, M. Endo, Physical review B, **26**, 5867 (1982)

## Tables

Table 1. Growth parameters

| Constant pressure, varying laser power | | | | Laser power = 0.75 W, varying pressure | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Laser Power (W) | Pressure (mbar) | Growth rate (μm/s) | Diameter (μm) | Average Pressure (mbar) | Growth Rate (μm/s) | Diameter (μm) |
| 0.2 | 999 | 8 | 32 | 233 | 3 | 103 |
| 0.3 | 987 | 10 | 46 | 411 | 6 | 115 |
| 0.5 | 985 | 15 | 87 | 605 | 8 | 105 |
| 0.75 | 982 | 22 | 115 | 813 | 13 | 106 |
| 1.25 | 972 | 17 | 98 | 1004 | 12 | 67 |

**Figure captions**

Fig. 1: Schematics of the LCVD system used

Fig. 2: SEM micrograph of a factured rod a)whole rod b)core region c)edge region d)interface

Fig. 3: Raman spectra of different parts of the rods

Fig. 4: SEM micrograph of the outer region of a fractrured rod

Fig. 5: G peak position as a function of laser power, avg. pressure of 985 mbar

Fig. 6: G peak width as a function of laser power, avg. pressure of 985 mbar

Fig. 7: G' peak position as a function of laser power, avg. pressure of 985 mbar

Fig. 8: G' peak width as a function of laser power, avg. pressure of 985 mbar

Fig. 9: $I_D/I_G$ ratio as a function of laser power, avg. pressure of 985 mbar

Fig. 10: Crystallite size as a function of power, avg. pressure of 985 mbar

Fig.11: G' peak position as a function of pressure, laser power = 0.75 W

Fig. 12: G' width as a function of pressure, laser power = 0.75 W

Fig. 13: $I_D/I_G$ ratio as a function of pressure, laser power = 0.75 W

Fig. 14: Crystallite size as a function of pressure, laser power = 0.75 W

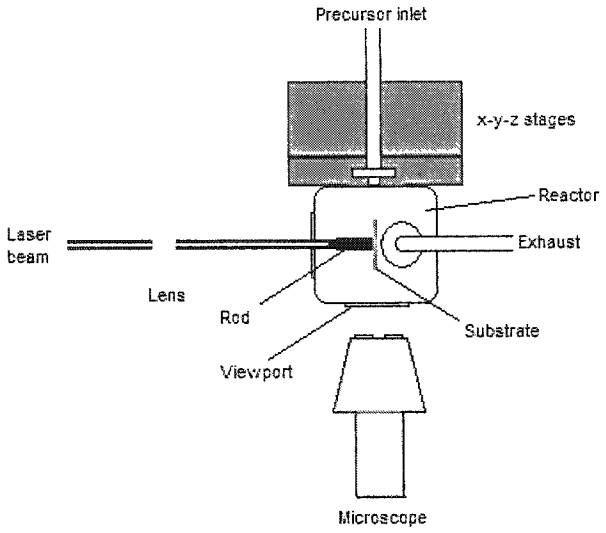



Figure 1

Journal of applied physics

C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, M. Boman

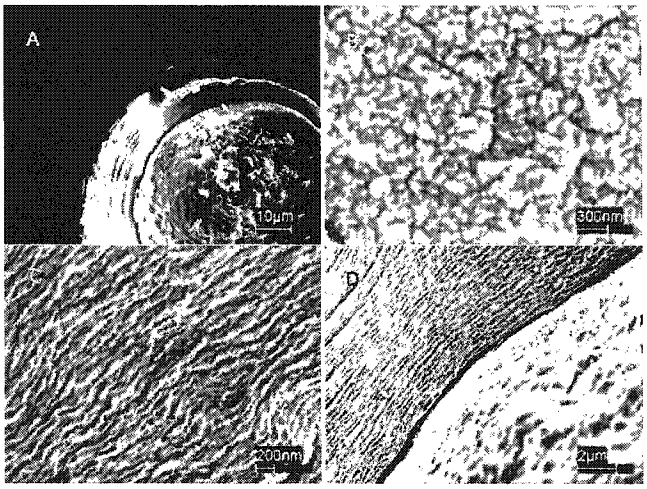



Figure 2

Journal of applied physics

C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, M. Boman

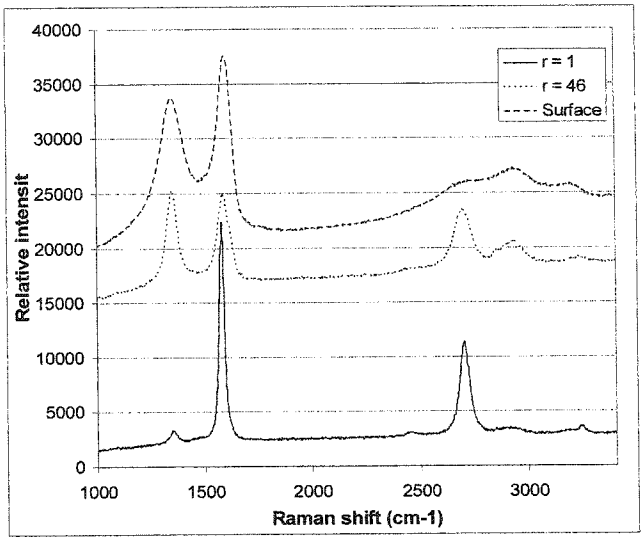



Figure 3

Journal of applied physics

C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, M. Boman

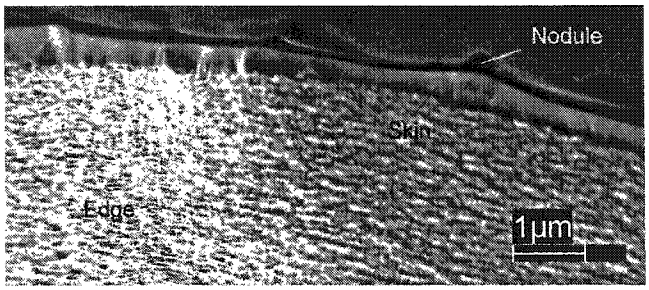



Figure 4

Journal of applied physics

C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, M. Boman

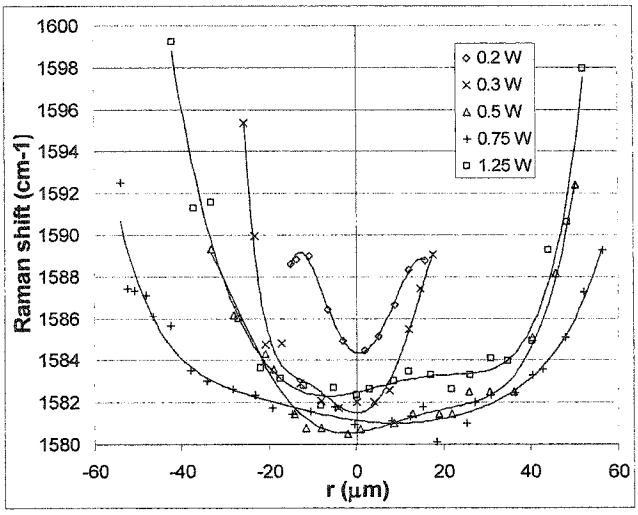



Figure 5

Journal of applied physics

C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, M. Boman

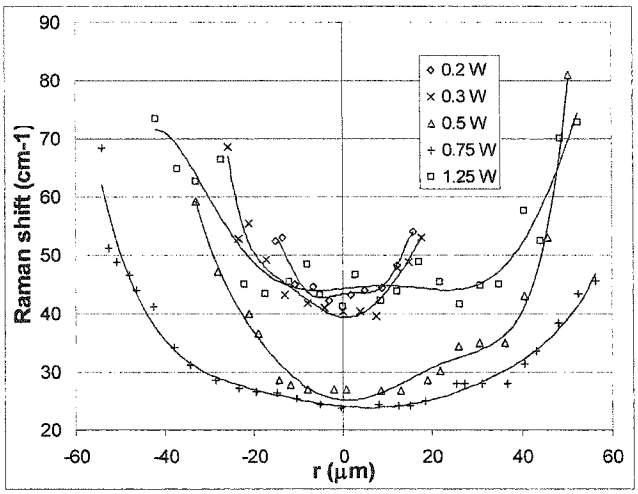



Figure 6

Journal of applied physics

C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, M. Boman

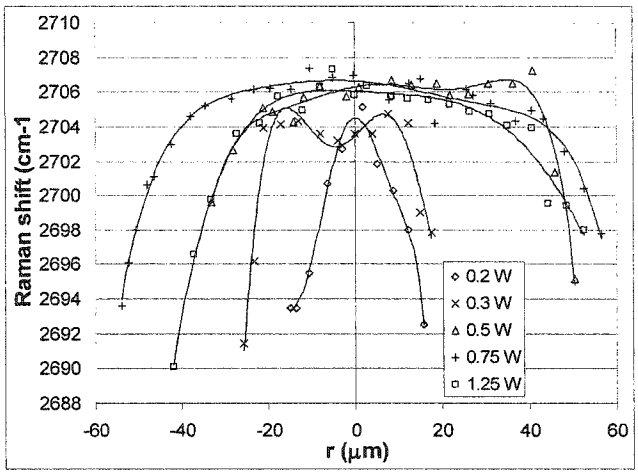



Figure 7

Journal of applied physics

C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, M. Boman

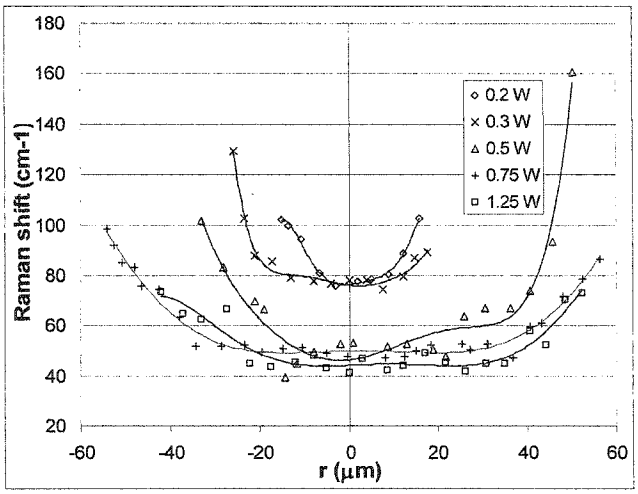



Figure 8

Journal of applied physics

C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, M. Boman

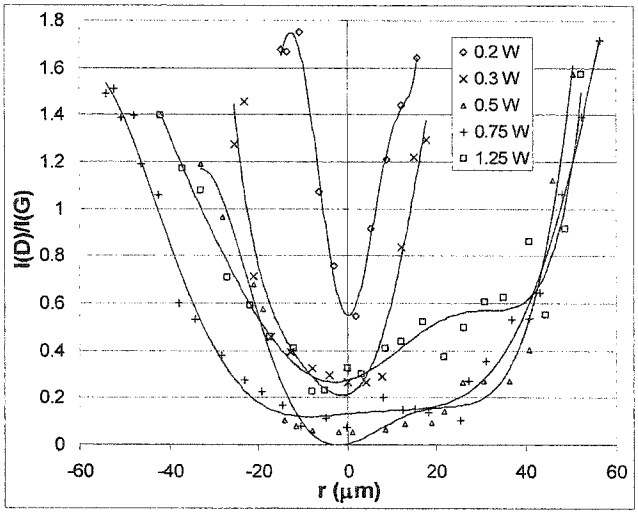



Figure 9

Journal of applied physics

C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, M. Boman

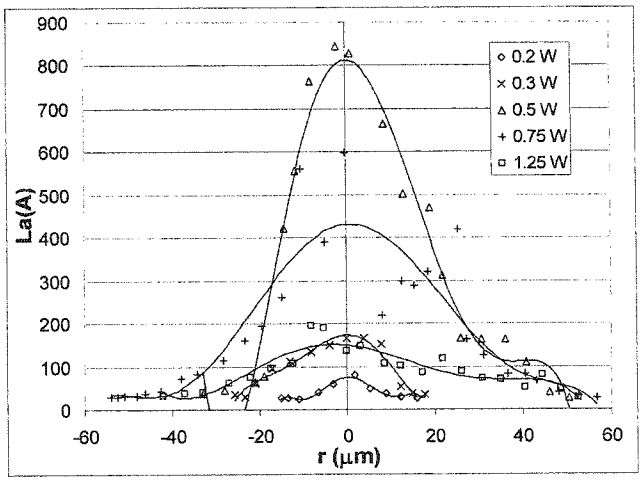



Figure 10

Journal of applied physics

C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, M. Boman

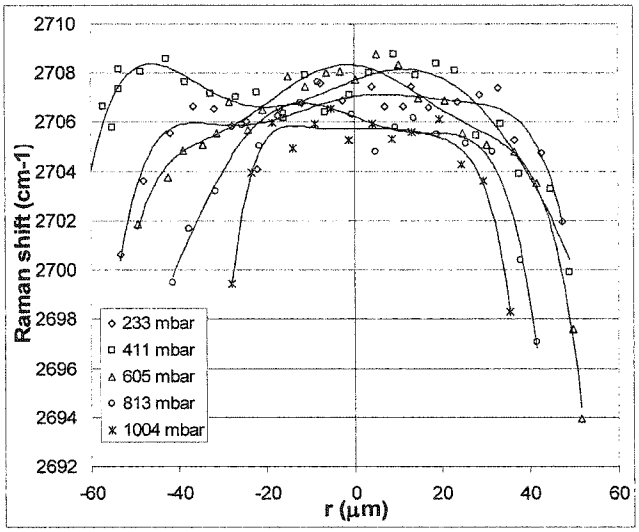



Figure 11

Journal of applied physics

C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, M. Boman

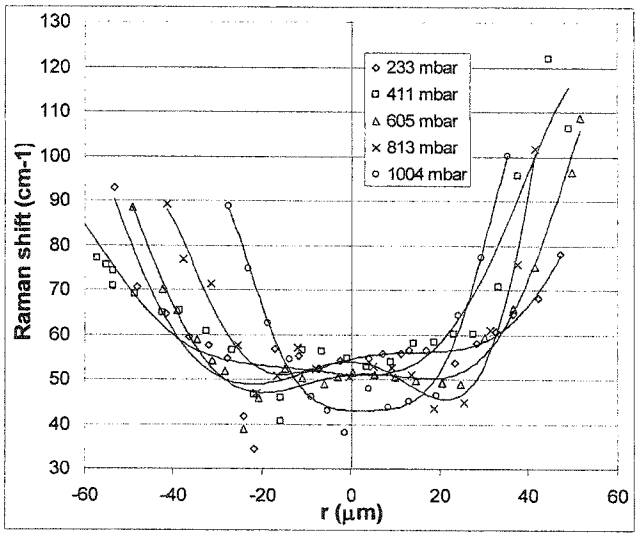



Figure 12

Journal of applied physics

C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, M. Boman

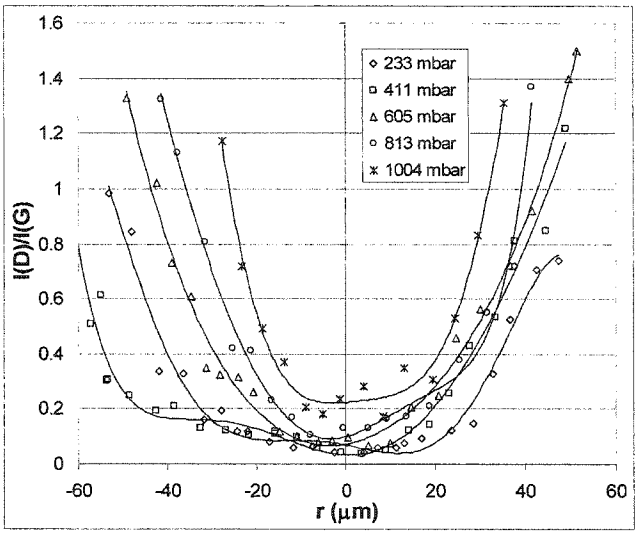



Figure 13

Journal of applied physics

C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, M. Boman

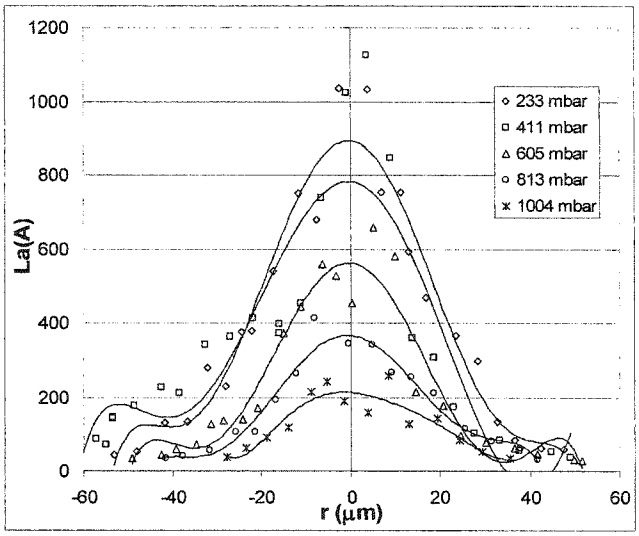



Figure 14

Journal of applied physics

C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, M. Boman