

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES
DES FIBRES DE CARBONE DÉPOSÉES PAR LCVD

RÉMI LONGTIN
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

© Rémi Longtin, 2003.



National Library
of Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

Acquisitions et
services bibliographiques

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 0-612-90844-5

Our file Notre référence

ISBN: 0-612-90844-5

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 autrement 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:

ÉTUDE DES PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES
DES FIBRES DE CARBONE DÉPOSÉES PAR LCVD

présenté par: LONGTIN Rémi

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

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

BALAZINSKI Marek, Ph.D., président

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

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

MARTINU Ludvik, Ph.D., membre

RÉSUMÉ

Des fibres de carbone de 35 à 240 μm de diamètre ont été produites par décomposition chimique assistée par laser (LCVD) à partir d'un précurseur gazeux à basse pression. Le LCVD fait partie d'un groupe de nouveaux procédés de fabrication en forme libre. Il consiste à faire chauffer localement un substrat exposé à un précurseur gazeux à l'aide d'un laser. Le gaz se décompose par pyrolyse à l'endroit chauffé et il en résulte un dépôt solide. La nature de ce dépôt dépend du type de précurseur utilisé et ses dimensions dépendent des différents paramètres expérimentaux choisis tels que l'intensité du laser et la pression du précurseur.

L'objectif principal de ce projet de maîtrise est de rapporter les propriétés mécaniques de ces fibres. J'ai concentré mes efforts sur la découverte de la distribution des propriétés mécaniques (module de Young, résistance à la rupture) à l'aide de mesures obtenues par nanoindentation et par un test de flexion en trois points.

La nanoindentation est une technique de caractérisation qui permet de déterminer le module d'élasticité et la dureté d'un matériau à l'échelle nanométrique. En appliquant une force, cet appareil fait pénétrer une pointe dans le matériau. Il quantifie la réaction et la déformation locale de ce matériau pour en évaluer ses propriétés mécaniques. Pour rendre ce test possible, les fibres sont d'abord moulées dans une résine d'acrylique et sont polies perpendiculairement à leur axe. L'indenteur détermine les propriétés mécaniques à plusieurs endroits dans la fibre. La pointe voyage d'un côté à l'autre de la fibre pour ainsi couvrir le diamètre total de la coupe transversale. Le module d'élasticité et la dureté sont donc connus en fonction du rayon. Cette procédure est répétée pour différentes fibres déposées sous différentes conditions expérimentales. On compare ensuite les résultats des tests pour voir l'influence de ces paramètres sur les propriétés mécaniques locales.

Le test de flexion en trois points est fait à l'aide d'un micromanipulateur. Placées dans un porte-échantillon spécifique, les fibres sont en suspens par un appui à leurs extrémités. Une pointe vient appliquer une force de quelques millinewtons au centre de chaque fibre pour les faire fléchir. Les fibres se déforment jusqu'à leur rupture. Pendant ce test, la force et la déflexion sont mesurées. Ce test est répété pour différentes fibres déposées sous différentes conditions expérimentales. Ainsi, les propriétés mécaniques amalgamées des fibres en fonction des paramètres expérimentaux sont connues.

L'analyse par nanoindentation démontre que le module d'élasticité et la dureté diminuent lorsqu'on se déplace vers le centre des fibres. Ceci est expliqué par un changement radial de la microstructure dû au profil gaussien d'intensité du laser. Effectivement, la surface des fibres est amorphe et le centre est l'endroit le plus graphitique. Or, les propriétés mécaniques s'améliorent lorsqu'on rend la microstructure plus amorphe. Ceci s'accomplit en augmentant la pression du précurseur utilisé et en augmentant la puissance laser incidente. Il est à noter que les mesures de dureté au centre pour ce test sont sans conclusion, car le matériau très graphitique est trop élastique.

L'analyse de flexion démontre que les fibres ont un comportement élastique. La résistance de ces fibres dépend de leur diamètre. On peut augmenter leur diamètre en utilisant des puissances laser plus élevées. Aussi, le module de Young augmente lorsqu'on réduit la graphitisation des fibres. On diminue la graphitisation lorsqu'on augmente la pression et la puissance laser. Cependant, lorsqu'on augmente la puissance laser, on rend les fibres plus grosses mais elles sont plus nodulées. La présence de ces nodules en surface crée une concentration de contraintes qui peut causer une rupture prématurée. Or, la résistance des fibres est diminuée par une morphologie plus rugueuse.

De plus, des pressions et des puissances laser élevées rendent la croissance plus difficile à contrôler ce qui cause des défauts dans la structure des fibres. Nous devons alors établir un équilibre entre les paramètres qui donneront les propriétés désirées et les paramètres qui produiront la meilleure qualité de fibre. De plus, l'analyse des coupes transversales démontre que les fibres sont un assemblage de couches graphitiques superposées le long de l'axe. Cet assemblage est responsable du comportement de fracture et explique la fragilité de ces fibres.

Ces fibres sont moins résistantes que les fibres de carbone produites par procédés industriels. Cependant, elles ont un très grand potentiel d'application dans le domaine de la fabrication d'éléments microélectromécaniques (MEMS) ou dans des applications qui nécessitent des structures tridimensionnelles flexibles et très sensibles (micro-ressorts).

Finalement, cette analyse complète l'étude des propriétés mécaniques des fibres produites par LCVD à basse pression. Elle est importante et unique, car personne auparavant n'avait caractérisé d'une manière aussi complète les propriétés de ces fibres. Cette analyse est aussi la première à utiliser la nanoindentation pour caractériser l'intérieur de ces fibres et est la seule à utiliser un micromanipulateur pour les tester par flexion. De plus, cet ouvrage est important, car il relie les propriétés mécaniques à la microstructure et il établit les dépendances expérimentales. De cette manière, les contributions de la pression et de la puissance laser aux propriétés mécaniques sont établies. Avec ces informations, il est maintenant possible de produire des fibres cristallines ou amorphes ayant les propriétés spécifiques que l'on désire.

ABSTRACT

Carbon fibers with diameters ranging from 35 to 240 μm were deposited directly from a precursor gas by low-pressure LCVD. Laser chemical vapor deposition (LCVD) is a freeform processing method that locally heats an area exposed to a precursor gas. The gas decomposes by pyrolysis on the heated spot to leave a solid residue. In LCVD, the most significant experimental parameters are the incident laser power and precursor pressures.

The goal of this thesis is to present the local and bulk mechanical properties of these fibers. In this work, the mechanical properties are related to the fibre microstructure and clear mechanical properties dependence on experimental parameters is presented. The mechanical properties presented are the Young's modulus, the hardness, the tensile and fracture strengths as well as the bending resistance. To the author's knowledge, no measurement of the local mechanical properties of such fibers has been done so far. Hence, a radial analysis of the mechanical properties, achieved by nanoindentation, is presented. Also, only a limited investigation of the mechanical properties of high pressure LCVD carbon fibers has already been published. However, no information has been gathered on the bulk mechanical properties of LP-LCVD fibers and on possible mechanical properties deposition parameters dependencies. Hence, to complete the investigation of laser-grown carbon microfibers, a three-point bend test was devised and carried out with the use of a micromanipulator.

Investigation of the local mechanical properties is achieved by radial nanoindentation of the fiber cross-sections. The fibers were cast in acrylic resin and polished to allow nanoindentation of their cross-sections. The indenter's tip moves deeper in the material

as the applied force is increases and measures the degree of response of the material. A radial change in mechanical properties is observed.

Bulk mechanical properties investigation was done by micromechanical testing using a high-precision micromanipulator. During three-point bend testing, the fibers showed an elastic response with no residual strain upon unloading. The fibers' strength and Young's modulus are reported. A model for fiber fracture is proposed based on fiber cross-section analysis.

It is reported that polycrystalline graphite fibers produced by LCVD at atmospheric and sub-atmospheric pressures have low hardness and elastic modulus. The elastic modulus decreases, from edge to center, as the microstructure changes radially from nanocrystalline to near-microcrystalline graphite. It should be mentioned that hardness measurements at the center were inconclusive due to the elastic nature of the graphitic center. The local mechanical properties are directly related to the microstructure induced by the Gaussian laser intensity distribution. Varying the deposition parameters showed that the local elastic modulus and hardness increases with amorphitization. This is achieved by increasing the pressure and increasing the laser power above a specific turning point. An increase in fiber strength is possible by increasing the diameter of the fibers. This is achieved at higher laser powers. An increase in Young's modulus can be achieved by decreasing graphitization.

Although an increase in pressure does reduce graphitization, it also reduces the overall fiber quality. Structural defects due to difficult process control occur at higher pressures and powers. Furthermore, surface nodules cause stress concentrations that reduce the overall strength of the fibers.

The LP-LCVD fibers have poor mechanical properties when compared to other forms of carbon and when compared to HP-LCVD or other commercially produced carbon fibers. The fibers are structurally weak due to their layered graphitic nature. Nevertheless, the LP-LCVD fibers' main advantage is their high flexibility and bending strain tolerance. This can prove useful in certain micro-mechanical applications for which a high flexibility is required (especially in the design of low-load highly sensitive micro-coil). Furthermore, they may prove useful in the design of certain microelectromechanical devices (MEMS).

This research is significant since it provides important information about fiber strength and elasticity. It also establishes mechanical properties parameter dependence. This information will help determine the type and the extent of possible technological application of such fibers. Also, this research completed the investigation of LCVD fibers since only a limited investigation of the mechanical properties of high-pressure LCVD carbon fibers had already been published. Finally, this work is significant and unique since it is the first to extend the use of nanoindentation to the study of carbon fibers as well as being the first to use a micromanipulator to test carbon microfibers by LCVD.

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ	iv
ABSTRACT	vii
TABLES DES MATIÈRES	x
LISTE DES TABLEAUX.....	xiii
LISTE DES FIGURES.....	xiv
LISTE DES ANNEXES.....	xvii
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I – REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	4
1.1 Dépôt de fibres par LCVD	4
1.2 Propriétés mécaniques de fibres par LCVD.....	6
1.3 Caractérisation de la microstructure des fibres par LCVD	7
CHAPITRE II – ORGANISATION ET MÉTHODOLOGIE	9
2.1 Méthodologie	10
2.1.1 La nanoindentation.....	10
2.1.2 Le module de Young.....	10
2.1.3 L'aire de contact	12
2.1.4 La déformation élastique et plastique	13
2.1.5 La rugosité.....	14
2.2 La micro-flexion.....	15
2.2.1 Le Module de Young	16
CHAPITRE III – DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX ET RÉSULTATS NON PUBLIÉS	18
3.1 Détails sur la croissance des fibres.....	18
3.2 Paramètres expérimentaux	20
3.3 Dépendances expérimentales	21
3.4 Analyse de la section transversale de fibre	23

CHAPITRE IV - NANOINDENTATION OF CARBON MICROFIBERS DEPOSITED BY LASER-ASSISTED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION	24
4.1 Introduction	25
4.2 Experimental	26
4.2.1 The LCVD experiment.....	26
4.2.2 Deposition parameters.....	27
4.2.3 Sample preparation.....	27
4.2.4.Nanoindentation	28
4.2.5 Microstructure	29
4.3 Results and discussion	30
4.3.1 Radial change in mechanical properties.....	30
4.3.2 Parameter dependence of mechanical properties	32
4.3.2.1 Variable pressure, constant power	33
4.3.2.1.1 Elastic modulus and crystalline order	34
4.3.2.2 Variable power, constant pressure	35
4.3.3 Fiber surface.....	37
4.3.4 Comparison of mechanical properties.....	37
4.4 Conclusion	38
References	39
CHAPITRE V - MICROMECHANICAL TESTING OF CARBON FIBERS DEPOSITED BY LOW-PRESSURE LASER-ASSISTED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION	41
5.1 Introduction	42
5.2 Experimental	43
5.2.1 Fiber deposition.....	43
5.2.2 Deposition parameters.....	44
5.2.3 Micromechanical testing	44
5.3 Results and discussion	45
5.3.1 Fiber microstructure	45

5.3.2 Fiber fracture pattern.....	47
5.3.3 Fiber region size dependence.....	51
5.3.4 Fiber morphology.....	52
5.3.5 Micromechanical testing	53
5.3.6 Elasticity.....	54
5.3.6.1 Parameter dependence.....	55
5.3.6.2 Graphitization turning point.....	56
5.3.7 Fiber strength	57
5.3.8 Tensile strength	58
5.3.9 Fiber quality and defects	60
5.5 Conclusion	61
References	62
CHAPITRE VI - DISCUSSION	64
6.1 Résultats	64
6.2 Interprétation des résultats	65
6.2.1 La nanoindentation.....	65
6.2.1.1 La rugosité.....	65
6.2.1.2 La déformation plastique.....	66
6.2.2 La microflexion.....	66
6.3 Comparaison de différentes fibres	67
6.4 Comparaison avec les fibres de carbone commerciales.....	69
6.4.1 Fibres PAN.....	69
6.4.2 Fibres produites à partir du brai	70
6.4.3 Autres précurseurs.....	71
6.5 Problèmes rencontrés	71
6.6 Qualité des fibres	73
CONCLUSION.....	74
RÉFÉRENCES.....	76
ANNEXE	80

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 3.1 : Pression moyenne de 98.4 kPa.....	21
Tableau 3.2 : Puissance laser constante de 0.75 W.....	21
Tableau 6.1 : Propriétés des fibres de carbone par LCVD à haute pression.....	67
Tableau 6.2 : Propriétés des différentes fibres par LCVD	68
Tableau 6.3 : Module par rapport à la densité.....	68

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : Courbes force-distance	11
Figure 2.2 : Processus d'indentation	11
Figure 2.3 : Déviations dans la forme des pointes Berkovich et Vickers	13
Figure 2.4 : Courbes force-distance pour différentes déformations.....	14
Figure 2.5: Effet de la rugosité sur l'aire de contact et la profondeur de pénétration.....	15
Figure 2.6 : Superposition d'images pour mesure la déflexion.....	16
Figure 3.1 : Initiation de la réaction.....	19
Figure 3.2 : Régime de croissance transitoire	19
Figure 3.3 : Régime de croissance établi	19
Figure 3.4 : Produit final	19
Figure 3.5 : Pointe de fibre.....	19
Figure 3.6 : Fibre uniforme	19
Figure 3.7 : Alignement précis de fibres.....	19
Figure 3.8 : Fibre à 0.2 W. On peut voir la différence entre deux puissances laser	20
Figure 3.9 : Effet de la pression sur le taux de croissance	22
Figure 3.10 : Effet de la puissance laser sur le diamètre.....	22
Figure 3.11 : Coupe transversale montrant la région de surface et la région intermédiaire	23
Figure 4.1 : LCVD system schematic	27
Figure 4.2 : Left: 3D plot of the embedded fiber's cross-section. Right: 2D interferomètre profile.	28
Figure 4.3 : SEM micrograph of the internal structure of a fiber, exposed by cleaving, showing the interface between A) the edge region and B) the core region	29
Figure 4.4 : Elastic modulus vs. fiber radius. Fiber deposited at 985 mbar and 1.0 W	30
Figure 4.5 : Hardness vs. fiber radius. Fiber deposited at 985 mbar and 1.0 W	31
Figure 4.6 : Evolution of the load-displacement curves with radius.....	32

Figure 4.7 : Elastic modulus at the center and at the edge as a function of pressure.....	33
Figure 4.8 : Extreme values of hardness in the edge region as a function of pressure	34
Figure 4.9: Crystal size vs. elastic modulus at the center	35
Figure 4.10 : Elastic modulus at the edge and at the center as a function of laser power	36
Figure 4.11 : Extreme values of hardness in the edge region as a function of laser power.....	37
Figure 5.1 : Sample holder and wedge stylus used for three-point bend testing (Not to scale)	45
Figure 5.2 : Evolution of the Raman spectra with respect to fiber radius.....	46
Figure 5.3 : Fiber cross-sectional regions, A) Edge region, B) Core region	47
Figure 5.4 : A) Layered fiber structure, B) The fracture pattern leading to the creation of the two regions	49
Figure 5.5 : Characteristic cleaving pattern observed. A) Core region's parabolic layers remaining after fracture. B) Cavity left in other fiber segment, C) Disturbed ordering of edge layers on compressed fracture face, D) Edge that has collapsed under the load	50
Figure 5.6-5.9 : Fiber region size vs. laser power at constant pressures.....	51
Figure 5.10 : Region size differences: A) 0.75 W, 985 mbar B) 2.0 W, 600 mbar	52
Figure 5.11 : Surface morphology comparison: A) smooth fiber deposited at 0.3W and 600 mbar, B) very nodular surface at 2 W and 1000 mbar	53
Figure 5.12 : Linear force-deflection curves for different fiber diameters	54
Figure 5.13 : Fibers bending under the stylus: A) Fiber produced at 0.3W, 1000mbar, $D = 42.1 \mu\text{m}$, B) Fiber at 1.0 W, 275 mbar, $D = 125.4 \mu\text{m}$	55
Figure 5.14 : Young's modulus vs. laser power at different pressures	56
Figure 5.15 : Parameter values for graphitization extremes	57
Figure 5.16 : Fracture force vs. fiber diameter.....	58
Figure 5.17: Bending strain vs. laser power at different pressures	59
Figure 5.18: Fiber fracturing. Left: 0.5 W, 800 mbar, $D = 77.9 \mu\text{m}$, Center: 1.0 W, 275 mbar, $D = 181.32 \mu\text{m}$, Right: 2 W, 1000 mbar, $D = 243.1 \mu\text{m}$	60

Figure 6.1 : Étapes de production de fibres de carbone commerciales.....	70
--	----

LISTE DES ANNEXES

Annexe I :	C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, M. Boman. «Microstructure and Growth Mechanism of Laser Grown Carbon Microrods as a Function of Experimental Parameters». J. Appl. Phys. 2003. Accepted Nov 26 th , in press.....	80
------------	--	----

INTRODUCTION

Les industries du textile étaient les premières à utiliser des fibres de haute performance. Depuis 1900, les fibres naturelles comme le coton, la laine et la soie étaient utilisées aussi pour des applications technologiques. Durant la première partie du 20^{ème} siècle, une nouvelle ère de fibres synthétiques a vu le jour. La rayonne, le nylon et le polyester sont devenus les fibres de choix pour différentes industries. Avec l'avancement des techniques de production, plusieurs autres types de fibres existent maintenant, que ce soit en carbone, en verre, en polymère, en métaux ou en céramique. Malheureusement, certains procédés de fabrication sont complexes et coûteux ce qui rend certaines fibres inaccessibles malgré leurs bonnes propriétés et leur grand potentiel d'application.

De nos jours, les principales caractéristiques désirées pour les applications technologiques sont reliées à la résistance et la flexibilité des fibres. En particulier, les fibres de carbone sont très intéressantes car elles offrent de bonnes propriétés mécaniques par rapport à leur densité. Ceci est très important dans l'industrie de l'aviation et de l'aéronautique.

En plus d'être très solide, ces fibres se doivent petites pour trouver leur place dans la technologie d'aujourd'hui. En effet, la miniaturisation a amené une révolution technologique. L'exemple le plus frappant est celui du domaine de l'électronique qui a été changé drastiquement depuis l'invention du transistor en 1947.

Or, les nouvelles technologies exigent toutes une certaine miniaturisation. Cette même règle s'applique aux fibres. C'est-à-dire que les nouvelles applications technologiques nécessiteront de très petites fibres performantes.

En 1972, une nouvelle technique de déposition de fibres de carbone à l'échelle micrométrique a été rapportée. Nelson et Richardson ont été les premiers à produire des fibres de carbone très minces à partir d'hydrocarbures en utilisant un laser CO₂ [1]. Cette technique, baptisée aujourd'hui comme la déposition chimique assistée par laser à partir de la phase gazeuse, ou en anglais c'est « laser chemical vapor deposition » (LCVD), fait maintenant partie d'un ensemble de techniques de fabrication en forme libre (FFL).

La FFL regroupe des techniques de fabrication qui visent à produire des pièces et des systèmes par ajouts incrémentaux, à partir d'un design existant, sans l'utilisation de moules ni d'étapes de fabrication supplémentaires. Les techniques de FFL produisent donc une réplique physique du design à la manière d'une imprimante. La FFL n'est pas confinée à la production en deux dimensions comme la plupart des techniques de microfabrication actuelles.

En tant que technique de FFL, il devient alors évident que le LCVD est très prometteur surtout pour la production de fibres de carbone microscopique. C'est à cet effet que les propriétés mécaniques des fibres de carbone produites par LCVD en régime de basse pression (LP-LCVD) ont été explorées. Nous devons déterminer les propriétés de ces fibres pour cerner et justifier leurs futures applications.

Il existe un grand intérêt pour le LCVD à haute pression (HP-LCVD). Cette tendance s'explique tout simplement par l'attrait des hauts taux de déposition qui surviennent en ce régime. Un meilleur contrôle du procédé et des hauts taux de déposition rendraient ce processus attrayant pour la production industrielle de masse. En contrepartie, le régime de basse pression est idéal à des fins d'expérimentations car le processus se fait plus lentement. De cette manière, un meilleur contrôle manuel du processus est possible et il devient plus facile de l'observer.

Or, le texte suivant représente un travail unique et important sur les fibres de carbones par LP-LCVD. Les propriétés mécaniques locales et à l'échelle macroscopique sont présentées. Ces propriétés sont expliquées en fonction de la microstructure particulière des fibres. De plus, les dépendances des propriétés mécaniques sur les différents paramètres expérimentaux ont été déterminées. De cette manière, cet ouvrage complète l'étude sur les fibres de carbone par LCVD en fournissant des informations importantes sur leurs propriétés mécaniques.

CHAPITRE I – REVUE DE LA LITTÉRATURE

1.1 Dépôt de fibres par LCVD

La recherche sur la dépôt de fibres par laser, à partir d'un précurseur gazeux, se fait depuis plus de 30 ans. En effet, Nelson et Richardson ont été les premiers à publier un article sur la dépôt de fibres de carbone par laser [1]. Ils avaient utilisé du méthane et un laser CO_2 . Par après, Leyendecker et Bäuerle [2] ont amélioré le procédé en utilisant un laser Ar^+ et des précurseurs tel que l'éthylène et l'acétylène. Durant les années suivantes, Leyendecker, Bäuerle et al. ont étudié les dépendances expérimentales du procédé. En 1981, ils rapportent qu'une augmentation de la puissance laser augmente la température de dépôt et le taux de croissance [2,3]. De plus, ils rapportent qu'une augmentation de la pression du précurseur contribue à augmenter le taux de croissance. Ils rapportent une relation linéaire entre le diamètre des fibres et l'intensité de la source laser.

Plus tard, d'autres équipes ont expérimenté et ont produit une multitude de structures par ce procédé tel que des lignes de carbone [4], des structures tressées [5], des micro-ressorts et des micro-solénoïdes [6,7]. Bäuerle publie aussi un livre sur les procédés de dépôts par laser dont une section entière est dédiée à la dépôt de fibres [8]. Une revue de tous les types de structures déposées par LCVD et une description de certaines de leur propriétés a été publiée par Wallenberger, Nordine et Boman en 1994 [7].

Par après, les recherches ont été dédiées à comprendre, à modéliser et à contrôler le processus. En effet, un modèle de la croissance par Arnold en 1996 démontrait théoriquement que la taille des fibres était directement reliée à l'intensité laser selon une relation du type racine carré jusqu'à une relation quasi-linéaire [9]. Son modèle correspondait bien avec les résultats expérimentaux de Bäuerle.

Son modèle considérait que le diamètre était indépendant de la pression. Ceci s'avère problématique car tous ont observé une diminution du diamètre avec une augmentation de la pression. Ceci est attribué à des problèmes d'alignement du point focal du laser pendant la croissance. En effet, dans des conditions de hautes pressions et de hautes températures la réaction se produit trop rapide pour bien être contrôlée.

Pour résoudre ce problème, deux systèmes de contrôle furent construits. Le premier, par Maxwell, Pegna et Messia, permettait de contrôler la croissance en observant le spectre lumineux de l'hydrogène associé à la réaction. De cette manière, un contrôle direct du taux de croissance était maintenant possible [10]. Lackey de son côté, a opté pour un contrôle basé sur la température. En effet, une observation de la température dans la zone de réaction permettait de contrôler l'intensité laser qui détermine la taille, la longueur et le taux de croissance. Cette technique lui a aussi permis de développer un modèle thermodynamique de la croissance [11]. Ces systèmes de contrôle en temps réel ont beaucoup amélioré le contrôle et représente des avancements importants en vue d'une éventuelle automatisation du procédé.

Puisque cette thèse porte plutôt sur les propriétés mécaniques de ces fibres, le lecteur est invité à consulter ces ouvrages pour plus de détails sur la croissance.

1.2 Propriétés mécaniques de fibres par LCVD

La majorité des ouvrages publiés sur les propriétés mécaniques se concentrent sur les fibres produites à haute pression. Notamment, les propriétés mécaniques de fibres par LCVD ont été publiées par Wallenberger en 1997 [12]. Il montre clairement que les différentes fibres par LCVD ont des propriétés mécaniques intéressantes. En effet, ces différentes fibres ont des modules de Young qui varie approximativement entre 200 et 600 GPa et ont des valeurs de résistance en tension allant de 1.4 GPa à 7.5 GPa.

De plus, il présente les propriétés mécaniques des fibres de carbone dans un article parut dans *Science* [13]. Ces fibres de carbone par HP-LCVD ont une résistance en tension de 3.0 GPa et un module de tension de 250 GPa. Par cet article, il tente de démontrer que ces fibres rivalisent avec les fibres de carbone commerciales à module intermédiaire (IM) produites par procédés industriels.

Finalement, des fibres de silicium et de bore produites par LCVD ont été testées par micro-flexion à l'aide d'un micromanipulateur [14,15]. Les fibres de bore sont particulièrement fortes.

1.3 Caractérisation de la microstructure des fibres par LCVD

Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser la morphologie et la structure des fibres. L'analyse de la surface et de la topographie des fibres a été faite par microscopie électronique et par microscopie à force atomique. La structure interne a été examinée par microscopie électronique à transmission et par spectroscopie Raman.

Par rapport aux fibres de carbone, la spectroscopie Raman est très intéressante. Récemment, Fauteux et Pegna ont publié une étude Raman des fibres de carbone [16]. Cette étude a démontré que les fibres étaient essentiellement graphitiques. La microstructure variait en fonction du rayon. Le centre de la fibre était l'endroit le plus graphitique tandis que la surface extérieure s'apparentait plus à du carbone amorphe. Le changement radial de la taille des cristaux de graphite a été expliqué par la distribution de température induite par le laser à profil gaussien. Cette analyse est importante car elle a été la première à discuter du changement de la microstructure.

Par après, une deuxième étude Raman fut entreprise. Cette étude avait pour but de déterminer les effets des différents paramètres expérimentaux sur la microstructure [17]. Trois régions distinctes de la fibre ont été observées. La couche extérieure (skin) est amorphe. La région intermédiaire (edge) est composée de graphite nanocristallin et le cœur (core) des fibres est très graphitique.

De plus, cette analyse a démontré qu'une augmentation de la pression diminue le degré de graphitisation des fibres. Ceci s'explique par le fait qu'un taux de croissance plus élevé diminue le temps de résidence du point focal du laser en un point précis, ce qui diminue la quantité d'énergie déposée et limite la graphitisation.

L'effet associé à une variation de l'intensité laser était différent. Une augmentation de la puissance laser augmente la graphitisation mais seulement au-dessous d'une puissance critique. Au-delà de cette valeur, la graphitisation est diminuée par une augmentation de la puissance laser, car des températures plus élevées contribuent aussi à augmenter le taux de croissance, qui lui diminue la graphitisation.

CHAPITRE II – ORGANISATION ET MÉTHODOLOGIE

Ce mémoire fait un compte rendu de toutes les expériences et manipulations effectuées pour ce projet. Ce texte présente brièvement les techniques utilisées pour caractériser les fibres. De plus, il fournit certains détails expérimentaux et des informations supplémentaires qui sont nécessaires à la compréhension du procédé de déposition. Certains résultats non publiés y sont même présentés. Finalement, une discussion des problèmes reliés au projet est présentée.

Il est à noter que toutes ces expérimentations ont été faites au laboratoire Ångström, affilié à l'université d'Uppsala en Suède, sous la supervision du Dr. Mats Boman. Mr. Boman dirige un laboratoire de procédés assistés par laser dans le département de la chimie des matériaux. L'équipement de caractérisation tribologique nous a été fourni par le département de la science des matériaux sous la supervision et la participation d'Urban Wiklund (nanoindenteur) et Stefan Johansson (micromanipulateur) et de leurs étudiants respectif : Ernesto Coronel et Marcus Lehto.

Ces expériences, effectuées sur une période d'un an, ont permis la rédaction de deux articles scientifiques. Le premier intitulé « Nanoindentation of Carbon Microfibers Deposited by Laser-assisted Chemical Vapor Deposition », constitue le chapitre IV et discute des découvertes faites à propos des propriétés mécaniques locales par nanoindentation. Le deuxième intitulé « Micromechanical Testing of Carbon Fibers Deposited by Low Pressure Laser-assisted Chemical Vapor Deposition », constitue le chapitre V. Il rapporte les propriétés mécaniques à l'échelle macroscopique obtenues par test de micro-flexion en trois points.

De plus, un papier intitulé « Microstructure and Growth Mechanism of Laser Grown Carbon Microrods as a Function of Experimental Parameters » est présenté en annexe.

Les résultats présentés dans cet article ont permis de relier les propriétés mécaniques à la microstructure spécifique des fibres.

2.1 Méthodologie

2.1.1 La nanoindentation

La nanoindentation est une technique de caractérisation des propriétés mécaniques de surface d'un matériau. En déformant un matériau localement à l'aide d'une pointe, il est possible d'en déterminer les propriétés mécaniques à partir de simples courbes force-distance. Ainsi, des charges de quelques millinewtons sont appliquées et des déplacements de quelques nanomètres sont mesurés.

La nanoindentation se démarque des autres techniques de caractérisation des propriétés mécaniques par le fait que l'aire de contact entre la pointe et le matériau change constamment durant l'expérience. Initialement très petite, l'aire de contact augmente en fonction de la profondeur de pénétration.

2.1.2 Le module de Young

Le module de Young et la dureté sont déterminées à partir des courbes force-distance selon la technique d'Oliver et Pharr [18]. L'appareil mesure et enregistre continuellement la force appliquée (P) ainsi que le déplacement de la pointe (h) durant un cycle d'indentation. Un cycle complet comprend une période de chargement et une période de déchargement. Pendant le chargement, la force appliquée augmente et la distance de pénétration est mesurée. Par la suite, la charge est relâchée pour générer la courbe de déchargement. Ainsi, la réaction du matériau est quantifiée. Plus précisément,

la distance de pénétration résiduelle (h_f), causée par une déformation plastique, est mesurée. Cette distance dépend des propriétés mécaniques de l'échantillon. Une courbe typique de chargement et de déchargement est présentée dans la figure 2.1.

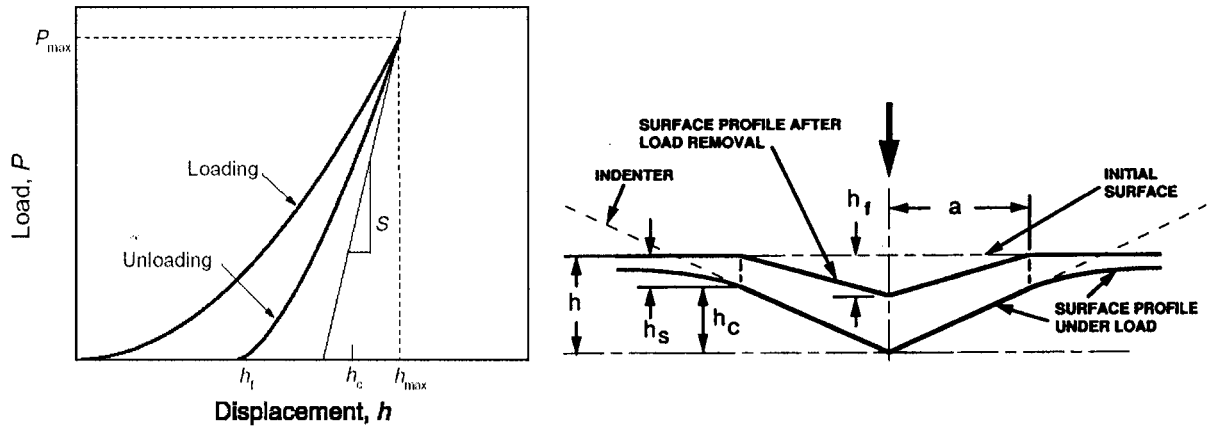


Figure 2.1 : Courbes force-distance [19], Figure 2.2 : Processus d'indentation [20]

Les valeurs importantes obtenues à partir de ces courbes sont la charge maximale ($P_{\max}$), la distance de pénétration maximale ($h_{\max}$), la distance de pénétration finale (h_f), la profondeur de contact (h_c) et la rigidité de contact (S). Ces valeurs sont présentées dans la figure 2.2. Il est possible d'obtenir le module de Young (E) et la dureté (H) à partir de ces courbes selon les équations 1 et 2.

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (1)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_I^2}{E_I} \quad (2)$$

Pour l'équation 1, E_r représente le module de Young réduit, A est l'aire de contact et ν est le ratio de Poisson. Le module réduit provient des contributions de la pointe et du

matériau. Le terme de gauche dans l'équation 2 représente la contribution de l'échantillon et celui de droite représente la contribution de la pointe. Ainsi, E_I et ν_I représente le module et le ratio de Poisson pour l'indenteur. L'équation 1 provient de la théorie de l'élasticité. Elle est applicable dans des cas de déformations à la fois élastiques et plastiques, et dans le cas de contacts purement élastiques [19]. La dureté (H) est obtenue à partir des courbes selon l'équation 3.

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (3)$$

2.1.3 L'aire de contact

L'aire de contact dépend de la forme de la pointe et de la nature du matériau. La pointe peut être sphérique, conique, parabolique, pyramidale à trois faces (Berkovich) ou à quatre faces (Vickers et Knoop). L'aire est décrite par une fonction d'aire. Dans le cas d'une pointe Berkovich parfaite, la fonction est définie selon l'équation 4 [20] :

$$A = P(h_c) = 24.5h_c^2 \quad (4)$$

Cette équation exprime l'aire de la coupe transversale de la pointe en fonction de la profondeur de contact (h_c). En réalité, les pointes ne sont jamais parfaitement pointues. Des déviations dans la forme surviennent lors de leur fabrication. Le rayon de courbure d'une pointe Berkovich peut varier entre 0.1 et 1 μm . Pour tenir compte de cette courbure, la fonction d'aire est alors exprimée selon l'équation 5 [20]:

$$A = 24.5h_c^2 + C_1h_c^1 + C_2h_c^{1/2} + C_3h_c^{1/4} + \dots + C_8h_c^{1/128} \quad (5)$$

Ici, C_1 à C_8 sont des constantes. Le premier terme exprime l'aire d'une pointe parfaite et les autres décrivent les déviations géométriques causées par la courbure de la pointe. Deux pointes sont montrées dans la figure 2.3.

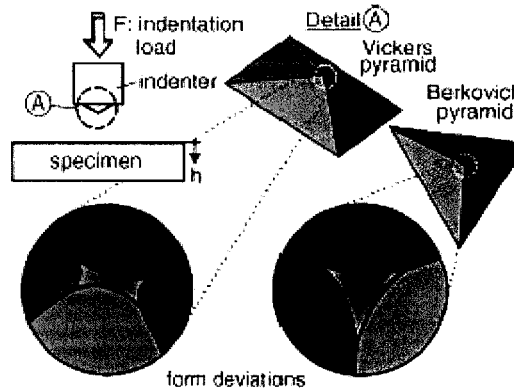


Figure 2.3 : Déviations dans la forme des pointes Berkovich et Vickers [21]

2.1.4 La déformation élastique et plastique

L'aspect des courbes de force-distance change selon le type de déformation. Dans le cas d'une déformation purement élastique, l'indenteur retourne à sa position initiale, à la surface du matériau, après le déchargement. Ainsi, les deux courbes sont superposées ($h_f = 0$). Dans le cas d'une déformation à la fois plastique et élastique, la pointe s'arrête à une certaine distance h_f . Une hystérésis entre les deux courbes est alors observée. Plus la valeur de h_f est élevée, plus il y a déformation plastique. Dans le cas d'une déformation purement plastique, la position finale de la pointe correspond à la profondeur de pénétration maximale ($h_f = h_{max}$). Ceci génère une courbe de déchargement verticale. Il est à noter que l'aire entre les deux courbes est nulle dans le cas d'une déformation élastique. L'aire entre les courbes reflète le travail effectué et l'énergie dépensée pendant l'indentation. Les différentes courbes force-distance pour différentes déformations sont

illustrées dans la figure 2.4. Un schéma montrant d'autres types de courbes force-distance est présenté dans [22].

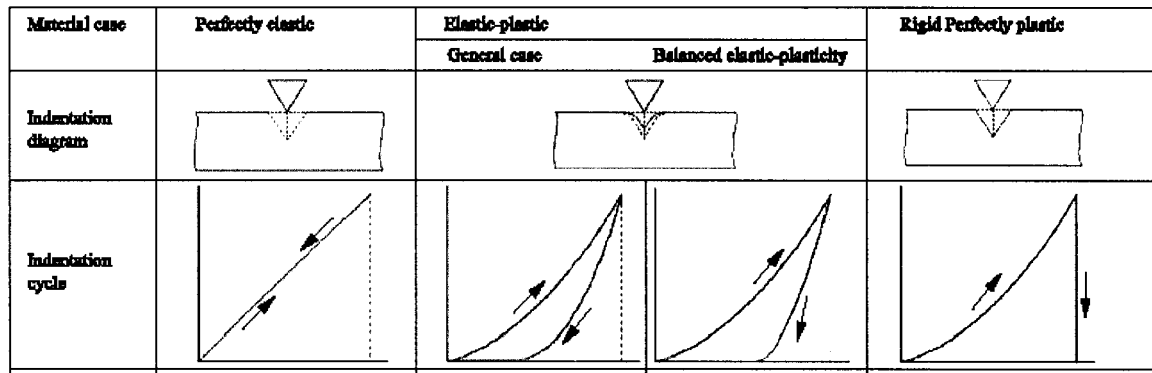


Figure 2.4 : Courbes force-distance pour différentes déformations [23]

Une déformation plastique suffisante est nécessaire pour déterminer le module de Young et la dureté. Dans le cas d'une déformation plastique insuffisante, la valeur de rigidité S sera faussée. La pente de la portion initiale de la courbe de déchargement sera moins prononcée. Par rapport à l'équation 1, ceci implique une réduction de la valeur du module. Une mesure de la dureté devient impossible dans le cas d'une déformation purement élastique.

2.1.5 La rugosité

La rugosité influence la forme de l'aire de contact. En effet, une rugosité plus prononcée entraîne une différence dans la profondeur de pénétration pendant l'indentation comparativement à une surface plane pour une même charge appliquée [21]. Trois scénarios possibles sont présentés dans la figure 2.5.

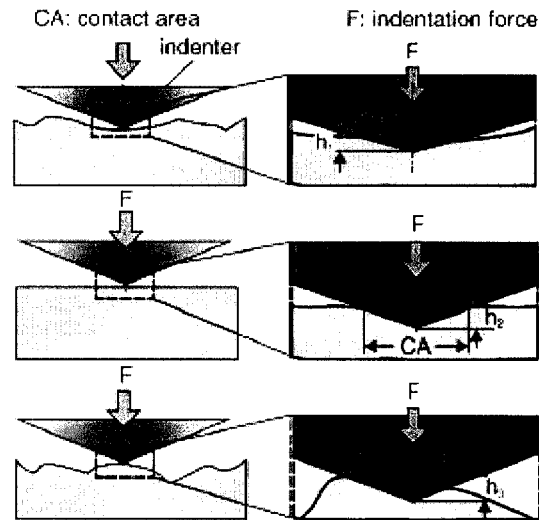


Figure 2.5 : Effet de la rugosité sur l'aire de contact et la profondeur de pénétration [21]

Une vallée (image du haut) a comme effet de réduire la profondeur de pénétration comparativement à une surface plane. Dans le cas d'un pic (image du bas) une pénétration plus profonde est mesurée. L'indentation d'un échantillon rugueux produit alors une plus grande variation de la profondeur de pénétration comparativement à une surface plane. Cette variation peut être diminuée en effectuant plusieurs mesures sur un même échantillon.

2.2 La micro-flexion

Un micromanipulateur spécifiquement conçu pour mesurer les propriétés mécaniques des microstructures pour composante microélectronique [17] a été utilisé pour faire fléchir les fibres. Un test de micro-flexion en trois points a permis de mesurer le module de flexion des fibres de carbone. Ce même système avait déjà été utilisé pour tester des fibres de silicium et de bore déposées par LCVD [14,15].

En effet, la déflexion pour une force appliquée spécifique a été enregistrée. De cette manière des courbes de force vs. déflexion ont permis de calculer le module de Young. De plus, la résistance à la fracture et la résistance en tension ont aussi été calculées. L'appareil pouvait accueillir des fibres de 20 μm jusqu'à 200 μm de diamètre.

2.2.1 Le module de Young

La déflexion fut mesurée en superposant l'image initiale de la fibre avec celle de la flexion. Le logiciel *Semafore* a été utilisé pour mesurer les déflexions à partir des images. Un exemple de déflexion est montré dans la figure 2.6.

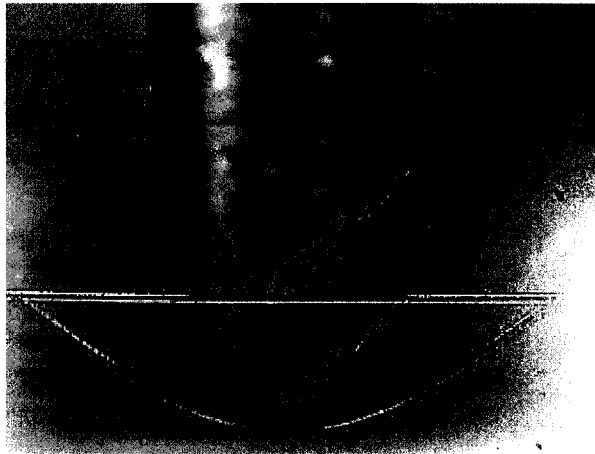


Figure 2.6: Superposition d'images pour mesure la déflexion

À partir de ces données, le module de Young a été calculé selon l'équation 5 :

$$E = \frac{Fl^3}{12\pi\delta r^4} \quad (5)$$

Ici, F représente la force appliquée, l la distance entre les points d'appui, δ la déflexion et r le rayon des fibres [14]. Cette équation décrit le comportement d'une poutre cylindrique homogène. Puisque nos fibres ont une microstructure changeante, cette valeur représente une approximation du module.

La force de fracture fut aussi enregistrée par une carte d'acquisition et un programme *LabView 6*. Un logiciel de capture vidéo a été utilisé pour enregistrer la flexion maximale avant la rupture. Finalement, le rayon de courbure de plusieurs fibres a été mesuré pour obtenir leur résistance à la flexion.

CHAPITRE III – DÉTAILS EXPÉRIMENTAUX ET RÉSULTATS NON PUBLIÉS

3.1 Détails sur la croissance des fibres

Le LCVD consiste à faire chauffer localement un substrat, exposé à un précurseur gazeux, à l'aide d'une source laser. Le gaz se décompose par pyrolyse à l'endroit chauffé et il en résulte un dépôt solide. La nature du dépôt dépend du type de précurseur utilisé. En déplaçant le substrat pendant la croissance du dépôt, il devient possible de garder la focale du laser dans la zone de réaction. Ainsi, une croissance stable et continue permet la création de fibres de carbone.

Le système utilisé nous permettait de varier la puissance du laser et la pression du précurseur. L'intensité du laser est reliée à la température tandis que la pression est reliée au taux de croissance. Les figures 3.1-3.4 montrent les différentes étapes de la déposition : l'initiation, le régime transitoire, suivi du régime de croissance établi. La réaction est toujours accompagnée d'une intense lumière associée au spectre d'excitation de l'hydrogène. Ces informations sont présentées afin que le lecteur puisse comprendre pleinement le procédé de déposition.

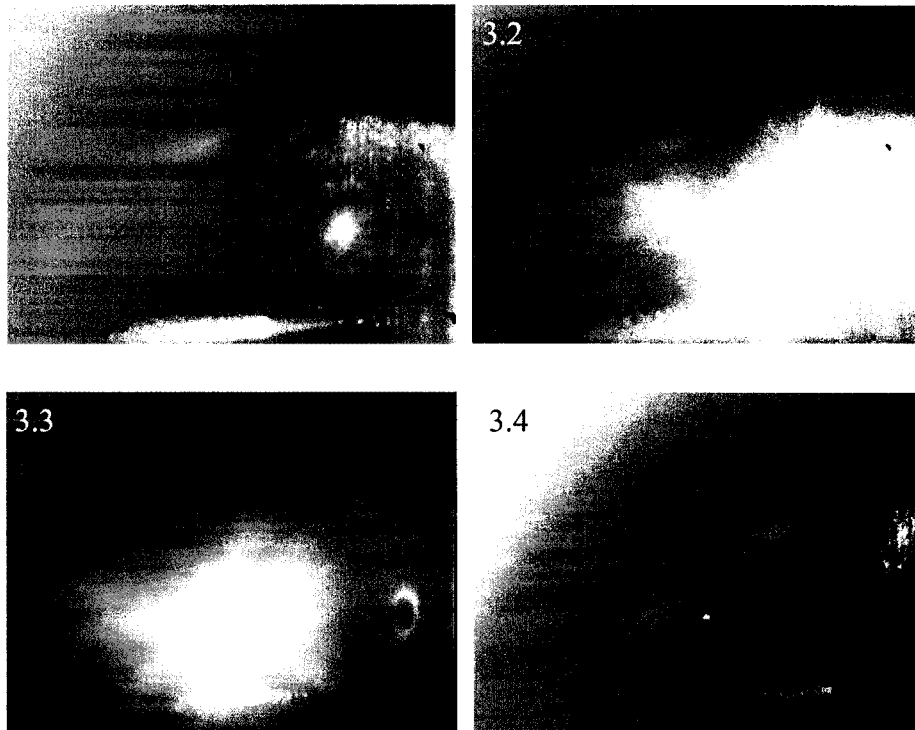


Figure 3.1) Initiation de la réaction, 3.2) Régime de croissance transitoire, 3.3) Régime de croissance établi, 3.4) Produit final

Les figures 3.5-3.7 montrent des fibres typiques par LP-LCVD. Ces images démontrent la précision avec laquelle on peut déposer ces fibres en choisissant leur position et leur diamètre ainsi que leur longueur.

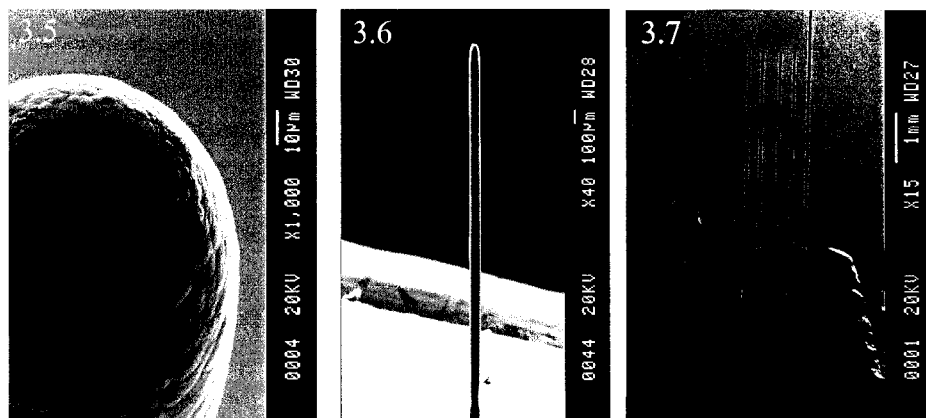


Figure : 3.5) Pointe de fibre, 3.6) Fibre uniforme, 3.7) Alignement précis de fibres

Il a été observé que chaque fibre avait une morphologie différente. En effet, plus la puissance laser et la pression étaient élevées plus les fibres étaient rugueuses. Ceci se voit dans la figure 3.8. Ici, la déposition est initiée à haute puissance laser. Une fois la réaction initiée, la puissance est diminuée à la valeur désirée. La différence de rugosité et le changement du diamètre sont clairement visibles dans cette image.

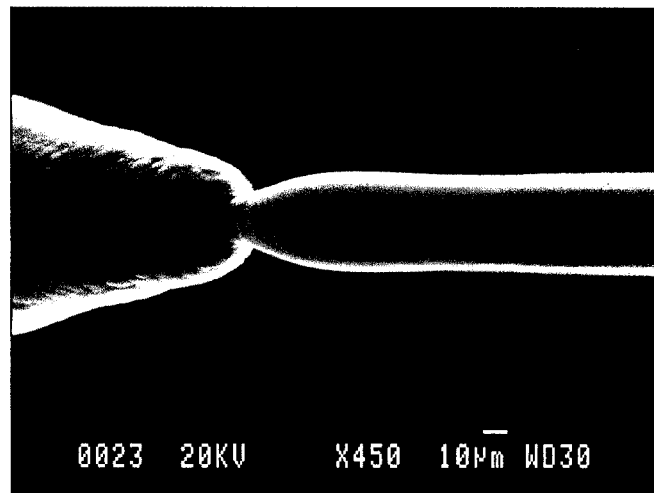


Figure 3.8 : Fibre à 0.2 W. On peut voir la différence entre les puissances laser

3.2 Paramètres expérimentaux

Les tableaux 3.1 et 3.2 présentent les effets de la pression et de la puissance laser sur le taux de croissance et sur le diamètre des fibres. Seulement un des deux paramètres a été varié durant chaque expérience. La plage de valeur montrée est très représentative des expériences effectuées pour ce projet. Il est à noter que le laser disponible ne permettait pas d'excéder 2.0 W.

Tableau 3.1: Pression moyenne de 98.4 kPa

Puissance Laser	Taux de croissance	Diamètre
Watts	$\mu\text{m/s}$	μm
0.2	9	35
0.3	11	50
0.5	14	75
0.75	24	115
1.0	15	87
1.25	17	96

Tableau 3.2: Puissance laser constante de 0.75 W

Pression Moyenne	Taux de croissance	Diamètre
kPa	$\mu\text{m/s}$	μm
23.3	2	89
41.1	5	131
60.5	6	84
81.3	9	98

3.3 Dépendances expérimentales

En ce qui a trait à la croissance des fibres, les résultats expérimentaux nous pointent vers les conclusions suivantes : la puissance laser influence le diamètre des fibres et le taux de croissance. La pression influence le taux de croissance et semble diminuer le diamètre de certains échantillons. Ces dépendances expérimentales sont illustrées dans les figures 3.9 et 3.10. La figure 3.9 montre que le taux de croissance dépend de la

pression selon une relation exponentielle. La figure 3.10 montre que le diamètre dépend de la puissance laser selon une relation linéaire à racine carré. Ces résultats correspondent aux observations présentées dans [2, 3, 10].

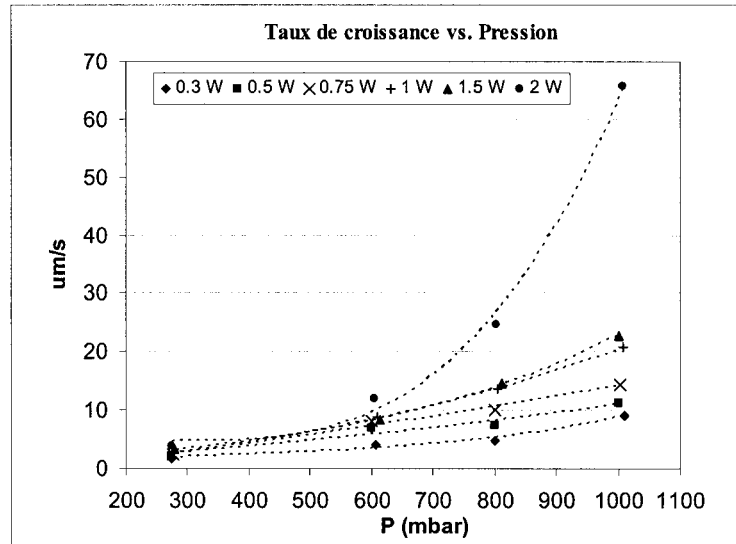


Figure 3.9: Effet de la pression sur le taux de croissance

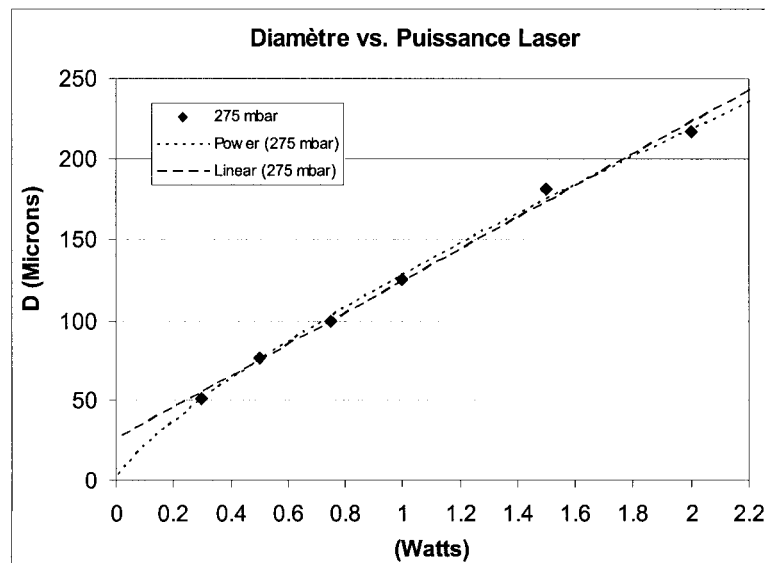


Figure 3.10 : Effet de la puissance laser sur le diamètre

3.4 Analyse de la section transversale de fibre

Les fibres sont composées de graphite nanocristallin. Une analyse de la zone de fracture a été faite. Trois régions sont discernables. Une croûte amorphe (skin) se trouve à la surface des fibres. À l'intérieur, la taille des cristaux de graphite change radialement avec et les plus gros cristaux se trouvent au centre. La région intermédiaire (edge) est composée de nanocristaux de graphite. Le cœur est très graphitique (core). Deux des régions sont visibles dans la figure 3.11.

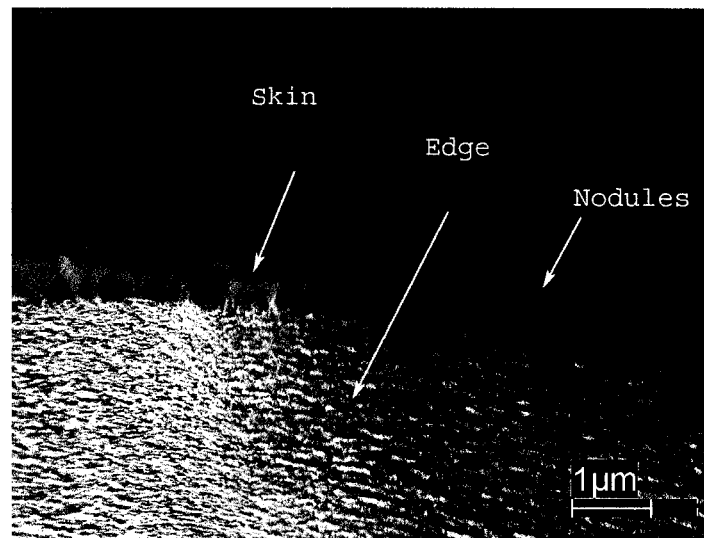


Figure 3.11: Coupe transversale montrant la surface et la région intermédiaire

CHAPITRE IV: NANOINDENTATION OF CARBON MICROFIBERS DEPOSITED BY LASER-ASSISTED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

Applied Physics A

(Submitted September 15th, 2003. Accepted October 27th, 2003)

R. Longtin^{1,2,*}, C. Fauteux^{1,2}, E. Coronel³, U. Wiklund³, J. Pegna², M. Boman¹.

Abstract

Carbon microfibers were deposited using laser-assisted chemical vapor deposition at atmospheric and sub-atmospheric pressures. Precursor pressures and incident laser powers were varied. Fibers were cast in acrylic resin and polished to allow nanoindentation of the cross-sections. Cross-section roughness was examined by optical profilometry. A radial change in mechanical properties was observed. The local elastic modulus (Young's modulus) and hardness for the edge and core regions are reported. These mechanical properties were investigated with respect to deposition parameters and corresponding fiber microstructure.

Keywords: Nanoindentation, Carbon, Elastic modulus, Hardness, LCVD

PACS #: 81.15.Fg, 81.05.Uw, 46.55.+d

¹ Department of Materials Chemistry, The Ångström Laboratory, Uppsala University, Box 538, 751 21 Uppsala, Sweden.

² Freeform Fabrication Laboratories, Department of mechanical engineering, École Polytechnique de Montréal, Box 6079, Station A, Montréal, PQ H3C 3A7, Canada.

³ Department of Materials Science, The Ångström Laboratory, Uppsala University, Box 534 751 21 Uppsala, Sweden.

*Corresponding author: Tel. +01 514 3404711; Fax. +01 514 3403246; Email: remi.longtin@polymtl.ca
Freeform Fabrication Laboratories, Department of mechanical engineering, École Polytechnique de Montréal, Box 6079, Station A, Montréal, PQ H3C 3A7, Canada

4.1 Introduction

The interest in the laser assisted chemical vapor deposition (LCVD) process is explained by its ability to produce a variety of three-dimensional micro-scale deposits directly from the gas phase. The flexibility in product nature and shape [1], the process control recently achieved by various feedback systems [2,3], and the high growth rates compared to other CVD techniques [1] make it an attractive processing tool.

Carbon has been used to produce rods [4], lines [5], trussed structures [6], and microsolenoids [7]. Carbon can be deposited from cheap, easily available and stable precursor gases. A variety of solid state arrangements (from amorphous carbon to graphite) having different thermal, electrical and mechanical properties can be obtained by changing the process parameters.

With respect to mechanical applications, the interest in carbon lies in its high strength-to-weight ratio. Mechanical testing of carbon whiskers and fibers has shown the advantage of such fibers over conventional metals. Carbon fibers have high elastic moduli between 200 GPa and 800 GPa [8]. Also, high-pressure LCVD produced fibers have tensile strengths approaching that of commercial intermediate modulus fibers [1].

As far as low-pressure LCVD fibers are concerned, a recent Raman investigation has shown a radial change in microstructure [9]. To the author's knowledge, no measurement of the local mechanical properties of such fibers has been done so far. Hence, a radial analysis of the mechanical properties, achieved by nanoindentation, is presented in this paper.

Nanoindentation has been an invaluable tool in the recent years to investigate the mechanical properties of amorphous carbon films (DLC, a-C) [10,11] and various carbon containing coatings [12,13]. Its high spatial resolution and accepted reliability make it an easy way to investigate mechanical properties on the micro-scale.

The main contribution of this work is that it directly relates the mechanical properties to the process parameters that determine the characteristic microstructure of the deposit.

4.2 Experimental

4.2.1 The LCVD experiment

Cylindrical carbon microfibers were deposited on a glassy carbon substrate from ethylene at different precursor pressures and laser powers using an LCVD system. A system schematic is shown in figure 4.1. The light source used was a Coherent model Innova 90 continuous wave argon ion laser with a Gaussian intensity profile, operated at 514.5 nm, with a spot size of 88 μm . Tracking of the focus with a three axis micropositioning system allowed steady state growth and uniform fibers.

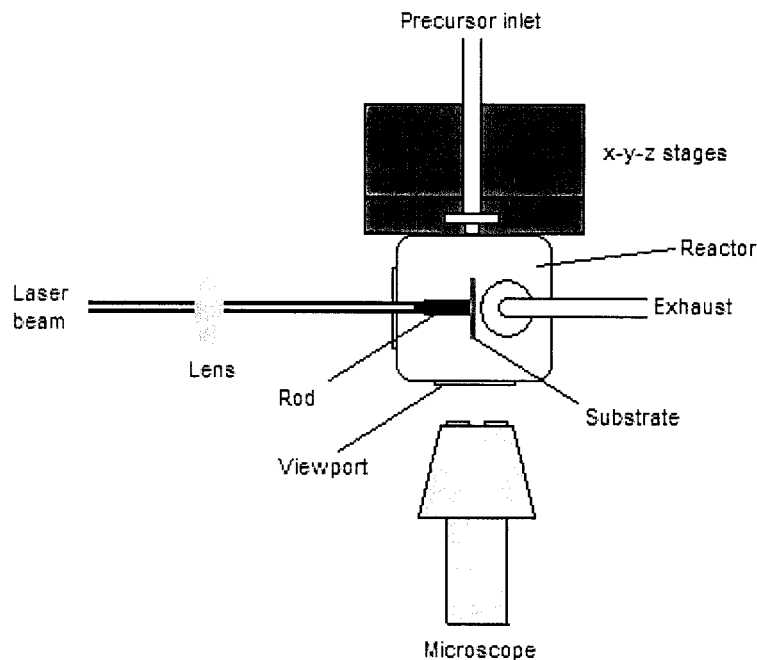


Figure 4.1: LCVD system schematic

4.2.2 Deposition parameters

A first set of fibers was produced at an average pressure of 985 mbar with laser powers ranging from 0.2 W to 1.25 W. Another set of fibers were produced at a constant laser power setting of 0.75 W with pressures ranging from 233 mbar to 813 mbar. These different powers and pressures produced fiber diameters of 35-135 μm .

4.2.3 Sample preparation

The fibers were removed from the substrate, cast in acrylic resin and then polished perpendicularly to the growth axis to show the cross-section. The polishing was first done with silicon carbide papers and then with diamond particles down to 1 μm in size. The samples were cleaned with ethanol and placed in an ultrasonic bath. A WYKO

optical profilometer was used to examine the cross-sections and to assess the fiber diameters. All the samples were adequate for nanoindentation with a maximum surface roughness of 1-4 μm , which is below the indenter's 10 μm approach height limit. Also, a measurement of a single fiber's surface was done. It was secured on its side in acrylic resin and indented along the growth axis. Figure 4.2 shows a typical fiber cross-section profile after polishing.

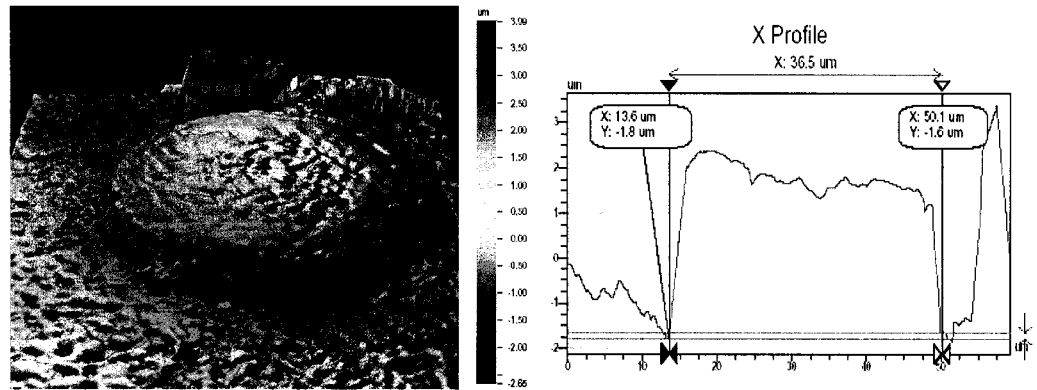


**Figure 4.2: *Left: 3D plot of the embedded fiber's cross-section.*
*Right: 2D interferometer profile***

4.2.4 Nanoindentation

A Berkovich diamond tip was used and the indents approximately 150 nm deep were placed 2 μm apart, in a straight line, across the centre of the fiber. The indenting was started 1 μm from the fiber's surface and was stopped prior to the opposite edge to avoid indenting past the fiber.

The measurements were conducted using a XP Nanoindenter (Nano Instruments, Oak Ridge, TN, USA). The hardness (H) and elasticity modulus (E) were calculated from the load-displacement curves according to the Oliver & Pharr procedure [14]. The

equipment was calibrated between every measurement by indentation of a fused silica reference sample. An uncertainty of 5% in the measurements was found based on the standard deviation of the measured values for the fused silica reference and for a glassy carbon test sample.

4.2.5 Microstructure

The fibers are graphitic in nature [9]. A Raman spectroscopy analysis [15] has shown that there exist three distinct fiber regions. The exterior surface of the fiber, approximately 1 μm thick, is made of amorphous carbon. The edge region is layered nanocrystalline graphite. The core region is well crystallized graphite with crystal sizes as high as 80 nm. This radial change in microstructure is induced by the laser's Gaussian power distribution [9]. There is a clear interface between the edge and core regions. The different regions are shown in figure 4.3.

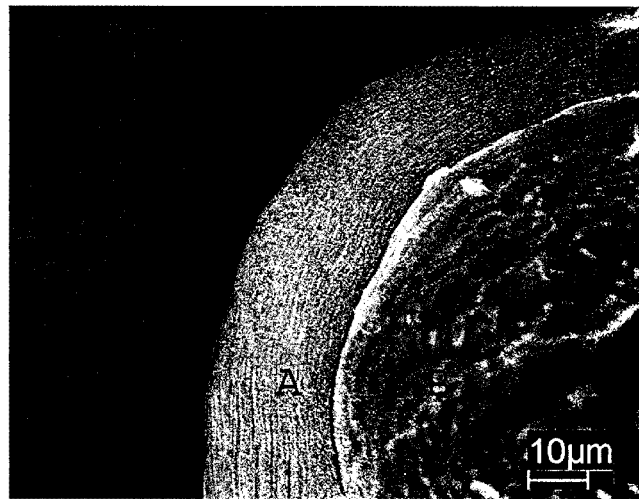


Figure 4.3: SEM micrograph of the internal structure of a fiber, exposed by cleaving, showing the interface between A) the edge region and B) the core region

4.3 Results and Discussion

4.3.1 Radial change in mechanical properties

For all samples indented, the local elastic modulus value decreases, from edge to center, as the structure changes from nanocrystalline to near-microcrystalline graphite. A symmetrical behavior is observed. Figure 4.4 shows the typical trend of elastic modulus as a function of radius. A fourth degree polynomial was fitted to emphasize the trend.

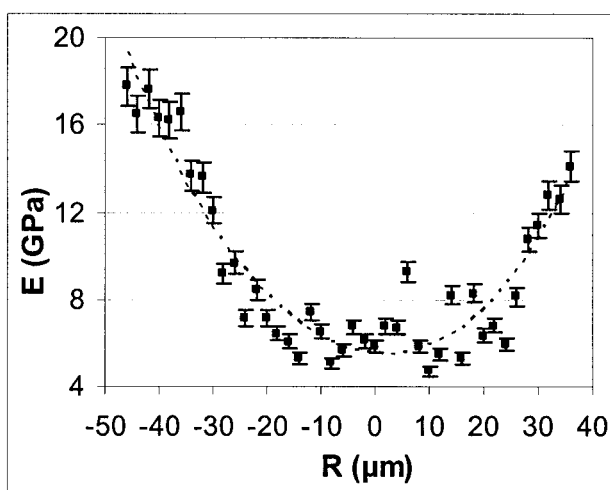


Figure 4.4: Elastic modulus vs. fiber radius. Fiber deposited at 985 mbar and 1.0 W

The trend in modulus is a direct consequence of the radial change in microstructure. The elastic modulus is an indicator of bond structure and strength. In the case of solid state carbon, preferred-oriented crystals (graphite) have lower elastic modulus than more randomly ordered crystals (amorphous carbon). Although graphite has strong planar carbon-carbon bonding, which maintains a high degree of order and gives it high in-

plane strength, a weaker π -bond linking the individual sheets reduces the overall strength of the structure.

For LCVD fibers, the surface and the edge region deposit at lower temperatures and are less graphitized. This explains why they have higher values of elastic modulus. Lower values of modulus are found at the center where maximum graphitization occurs.

The observed trend for hardness is different. The hardness decreases going from the edge to the interface of the core region where it then increases gradually until it attains a maximum at the center of the fiber. This can be seen in figure 4.5.

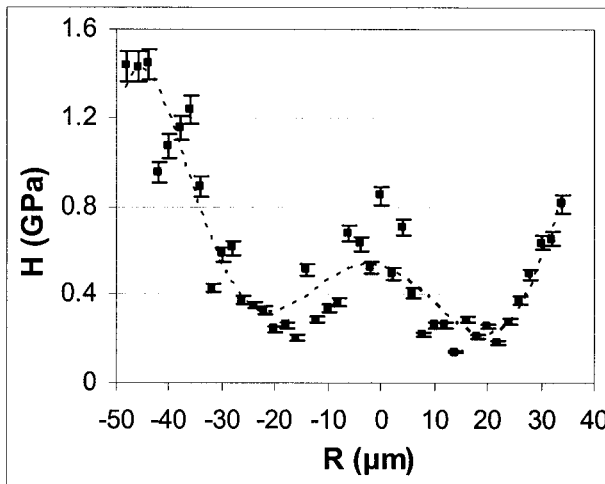


Figure 4.5: Hardness vs. fiber radius. Fiber deposited at 985 mbar and 1.0 W

This behavior is due to a shift in deformation mode in the core region. In the edge region, the material is deformed both elastically and plastically giving rise to accurate values of hardness and elastic modulus. Due to the graphitic nature of the core region, the material is only "flexing" under the load with very minor plastic deformation. The hardness values at the center are too high and unreliable since the load was insufficient for plastic deformation to occur. In this case, the maximum load required to reach the

target depth represents the force required to both deform the planes and to penetrate the material. For this reason, only the maximum and minimum values of hardness in the edge region are reported in this work. These local maximum and minimum values are used to show a trend rather than being absolute values of hardness.

The load-displacement curves presented in figure 4.6 illustrate the radial change in deformation mechanism. From the curves, as the radius decreases the load required for the target displacement decreases. This implies a softer material at the center. Also, the very elastic response of the core region is seen from the lack of significant hysteresis between the loading and unloading curves. Nevertheless, there is some form of plastic deformation occurring since a non-zero area is observed between the curves.

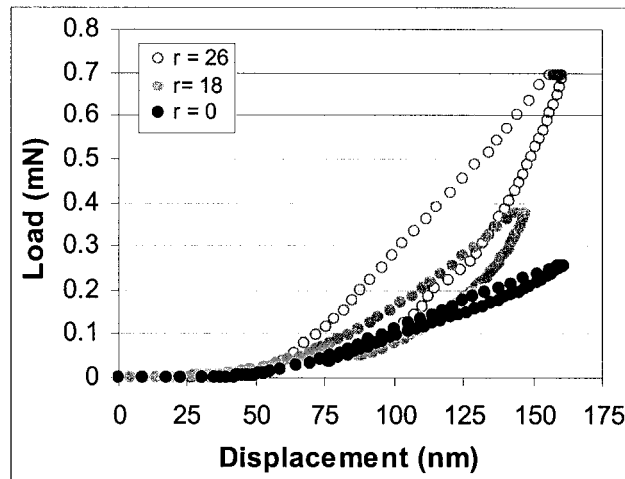


Figure 4.6: Evolution of the load-displacement curves with radius

4.3.2 Parameter dependence of mechanical properties

In the LCVD process, as we increase the laser power at a constant pressure we increase the temperature and the growth rate [16,17]. At a constant laser power, increasing the reactor pressure increases the linear growth rate. An increase in temperature increases

graphitization since a higher crystalline order needs more energy to be formed. An increase in growth rate hinders graphitization since it reduces the residence time of the focal point at a specific area of the fiber. The effects of pressure and laser power on the local mechanical properties are now presented since they affect the microstructure of the deposit, hence its local mechanical properties.

4.3.2.1 Variable pressure, constant power

Four different pressures were used to deposit fibers at a constant power. Figure 4.7 shows the elastic modulus at the edge (1 μm from the surface) and at the center of the fibers as a function of pressure. Figure 4.8 shows the maximum and the minimum values of hardness in the edge region as a function of pressure. The maximum value reported is taken 1 μm from the surface and the minimum is taken at the interface of the core region.

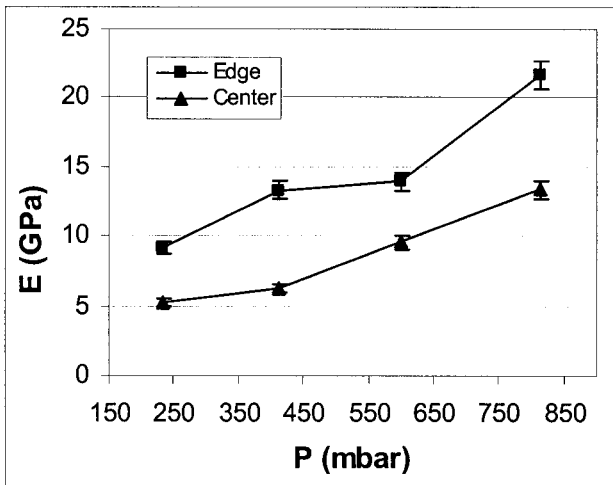


Figure 4.7: Elastic modulus at the center and at the edge as a function of pressure

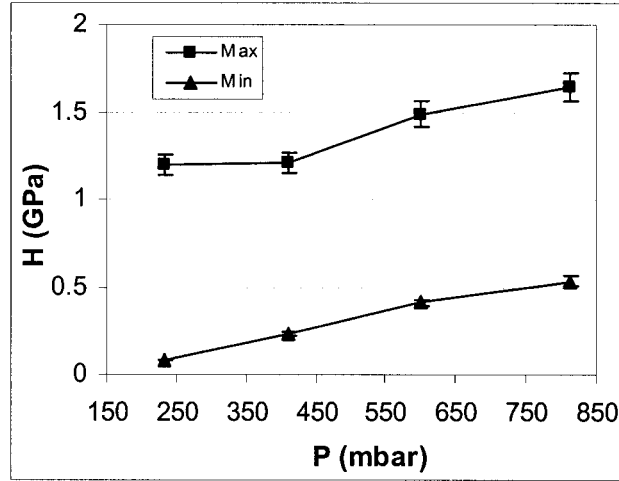


Figure 4.8: Extreme values of hardness in the edge region as a function of pressure

The elastic modulus and the hardness increase with pressure in every region of the fiber. The mechanical properties increase since higher linear growth rates, brought about by higher pressures, increases amorphization.

The elastic modulus at the center and at the edge doubles in value with a three-fold increase in pressure. With respect to hardness, the maximum value slightly increases with pressure whereas the minimum value increases by five-folds.

4.3.2.1.1 Elastic modulus and crystalline order

Raman studies [15] of samples grown using the same experimental parameters showed that the crystal size decreases with pressure. The crystal size was estimated from the I_D/I_G ratio according to Tuinstra-Koenig (1) equation [18]:

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

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 wavelength.

Plotting the elasticity modulus against crystal size as seen in figure 4.9 shows how the mechanical properties improve with decreasing graphitization.

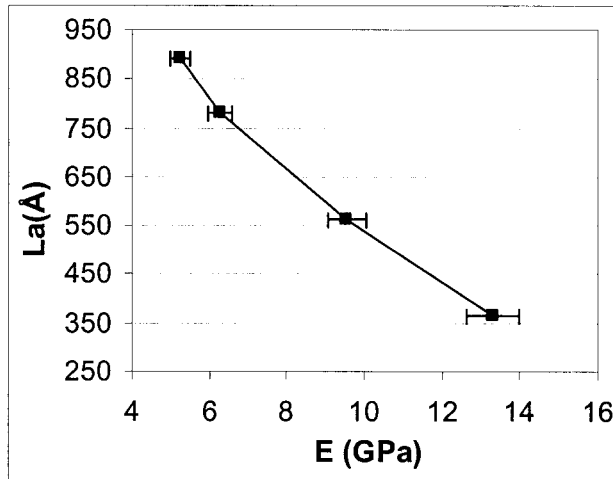


Figure 4.9: Crystal size vs. elastic modulus at the center

4.3.2.2 Variable power, constant pressure

A total of six different laser power settings were used with a constant pressure. Figure 4.10 shows the elastic modulus at the center and at the edge as a function of laser power. Figure 4.11 shows the hardness in the edge region with respect to laser power. Again, the maximum value reported is taken 1 μm from the surface and the minimum is taken at the interface of the core region.

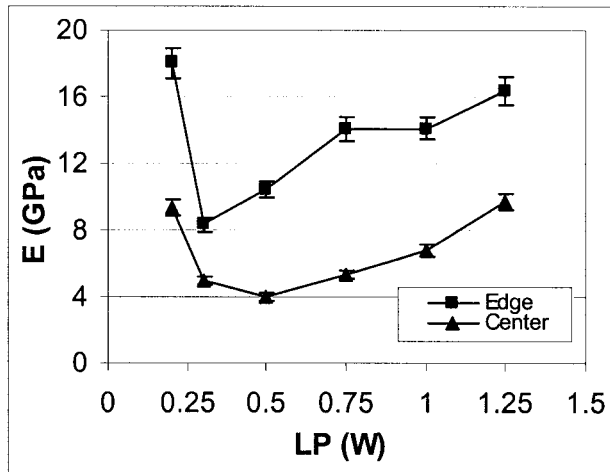


Figure 4.10: Elastic modulus at the edge and at the center as a function of laser power

From figure 4.10, it can be seen that the center's modulus decreases with increasing laser power between 0.2 W and 0.5 W after which it increases again. At the edge, the values attain a minimum at 0.3 W instead of at 0.5 W before increasing again with laser power. This is due to an indent position misalignment for the 0.3 W sample. Indenting was started further away from the fiber's rim, hence making the modulus value at the edge lower than it should be.

As seen in figure 4.11, in the edge region there is a decrease in hardness between 0.2 W and 0.5 W. Above 0.5 W, it increases with increasing power. The trends in elasticity and hardness are explained by the different degrees of graphitization achieved in the samples [15].

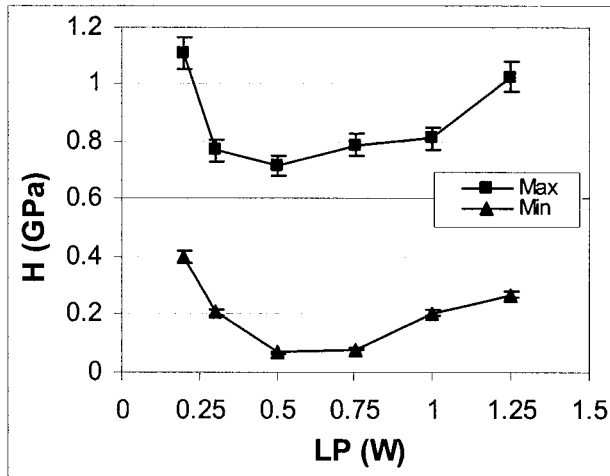


Figure 4.11: Extreme values of hardness in the edge region as a function of laser power

Therefore, the local mechanical properties result from laser power dependence and change according to the degree of graphitization reached during deposition.

4.3.3 Fiber surface

A Raman analysis showed that the amorphous fiber surface was very similar for all samples [15]. Indenting of a single fiber's surface produced average elastic modulus and hardness value of 20 GPa and 2.8 GPa respectively.

4.3.4 Comparison of mechanical properties

Other carbon specimens were indented for comparison. A plate of highly oriented pyrolytic graphite (HOPG) had an elastic modulus and hardness of 5 GPa and 0.2 GPa respectively. The fiber's center region approached these values. A V20 grade glassy carbon plate had a modulus and hardness value of 25 GPa and 3.7 GPa respectively. The edge region and the surface approached these values.

4.4 Conclusion

Polycrystalline graphite microfibers produced by LCVD at atmospheric and sub-atmospheric pressures have low hardness and elastic modulus. For the nanocrystalline edge region, local elastic modulus values of 9 to 22 GPa and hardness values of 0.1 to 1.6 GPa were measured. For the core, local elastic modulus values of 5 to 13 GPa were obtained. Hardness measurements at the center were inconclusive. The local mechanical properties are directly related to the microstructure induced by the Gaussian laser intensity distribution. The elastic modulus decreases, from edge to center, as the structure changes radially from nanocrystalline to near-microcrystalline graphite ($L_a < 100\text{nm}$). Varying the deposition parameters showed that the local elastic modulus and hardness increased with amorphitization. This is achieved by increasing the pressure and increasing the laser power above a specific turning point. The LP-LCVD fibers have poor mechanical properties when compared to other forms of carbon. The fibers are expected to be structurally weak due to their layered graphitic nature [19]. Even so, the material's elasticity could prove useful in certain micro-mechanical application, especially in the design of low-load highly sensitive micro-coil.

REFERENCES

- [1] F.T. Wallenberger, P.C. Nordine and M. Boman: *Comp. Sci. Tech* **51**,193 (1994)
- [2] J. L. Maxwell, J. Pegna, D.V. Messina: *Appl. Phys. A* **67**, 323 (1998)
- [3] D. Jean, C. Duty, R. Johnson, S. Bondi, W.J. Lackey: *Carbon* **40**, 1435 (2002)
- [4] D. Bäuerle: *Laser Processing and Chemistry*, 2nd ed. (Springer, Berlin, 1996)
- [5] H. Westberg, M. Boman, A-S. Norekrans, J-O. Carlsson: *Thin solid films* **215**, 126 (1992)
- [6] J. Pegna, D. Messina, Woo Ho Lee: *Solid Freeform Fabrication Symposium*, 49 (1997)
- [7] K. Williams, J. Maxwell, K. Larsson, and M. Boman: *Proceedings of the IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) 1999. Proceedings of the 1999 12th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, MEMS*. pp. 232-237 (Orlando, FL, USA, 1999)
- [8] M.S Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I-L. Spain, H.A. Goldberg: *Graphite fibers and filaments*, Springer series in material science, pp.122 (1988)
- [9] C. Fauteux, J. Pegna: *Appl. Phys. A*, published online September 16th, 2003.
- [10] E. Martínez, J.L Andújar, M.C. Polo, J. Esteve, J. Robertson, W.I. Milne: *Diam. Rel. Mat* **10**,145 (2001)
- [11] M. Lindstam, O. Wänstrand, M. Boman, K. Piglmayer: *Surf Coat. Tech* **138**, 264 (2001)
- [12] V. L. Solozhenko, S. N. Dub, N. V. Novikov: *Diam. Rel. Mat* **10**, 2228 (2001)
- [13] O. Takai, N. Tajima, H. Saze, H. Sugimura, *Surf. Coat. Tech* **142-144**, 719 (2001)
- [14] W. C. Oliver, G.M. Pharr: *MRS Bulletin* **7**, 1564 (1992)
- [15] C. Fauteux, R. Longtin, J. Pegna, M. Boman: *J. Appl. Phys.* Accepted Nov 26th, in press.
- [16] G. Leyendecker, D. Bäuerle, P. Geittner, H. Lydtin: *Appl. Phys. Lett* **39**, 921 (1981)
- [17] G. Leyendecker, H. Noll, D. Bäuerle, P. Geittner, H. Lydtin, *J. Electrochem. Soc* **130**,157 (1983)

- [18] F. Tuinstra, J.L. Koenig: J. Chem. Phys **53**, 1126 (1970)
- [19] L.S. Nelson, N.L. Richardson: Mater. Res. Bull **7**, 975 (1972)

CHAPITRE V: MICROMECHANICAL TESTING OF CARBON FIBERS DEPOSITED BY LOW-PRESSURE LASER-ASSISTED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

Carbon

(Submitted 13th September 2003, revised December 6th 2003)

R. Longtin^{1,2*}, C. Fauteux^{1,2}, J. Pegna², M. Boman¹

1) Department of Materials Chemistry, The Ångström Laboratory, Uppsala University, Box 538, 751 21 Uppsala, Sweden.

2) Freeform Fabrication Laboratories, Department of mechanical engineering, École Polytechnique de Montréal, Box 6079, Station A, Montréal, PQ H3C 3A7, Canada.

*Corresponding author: Tel. +01 514 3404711; Fax. +01 514 3403246; Email: remi.longtin@polymtl.ca. Freeform Fabrication Laboratories, Department of mechanical engineering, École Polytechnique de Montréal, Box 6079, Station A, Montréal, PQ H3C 3A7, Canada.

Abstract

Carbon fibers were deposited directly from ethylene by laser-assisted chemical vapor deposition. The precursor gas pressures and the incident laser powers were varied. Micromechanical testing was carried out using a high-precision micromanipulator. During three-point bend testing the fibers showed an elastic response, with no residual strain upon unloading, until fracture. The fibers' strength and Young's modulus are reported. A model for fiber fracture is proposed based on fiber cross-section analysis. Scanning electron microscopy was used to study the fiber cross-sections and the fiber surface morphology. Mechanical properties parameter dependence is presented and the mechanical properties are related to the fiber microstructure.

Keywords: A) Pyrolytic carbon, Graphitic carbon, B) Laser irradiation, Chemical vapor deposition, D) Mechanical properties.

5.1 Introduction

The search for new high-performance materials is of great importance in the materials processing industry. Inorganic and organic fibers have been used in a variety of applications ranging from textile related applications to the creation of super-resistant composite materials. Of the many different fibers, carbon fibers are especially interesting for their high strength-to-weight ratio. When corrected for density, their mechanical properties make them the strongest or stiffest materials available [1]. These fibers have high strength and modulus and are resistant to creep or fatigue. Perfectly graphitic fibers theoretically have the highest Young's modulus of about 1000 GPa due to the high degree of alignment of the graphene planes along the fiber axis [2].

Freeform fabrication by laser-assisted chemical vapor deposition (LCVD) allows the creation of three-dimensional micro-sized structures directly from the vapor phase from a variety of precursor gases [3]. More specifically, pure carbon fibers can be deposited directly by LCVD [3-6].

Based on diameter, fibers can be classified into 4 major groups as rods (diameters greater than 200 μm), as very large diameter fibers (diameters ranging from 100 to 200 μm), as microfibers (diameters between 1 to 25 μm) and as nanofibers (diameters ranging from 1 to 25 nm) [7]. LCVD can produce structures ranging from a few microns to several hundreds microns in diameter. The majority of structures produced by LCVD are in the hundreds of microns in diameter and are generally referred to as fibers in the literature.

LCVD provides the freedom to produce carbon fibers from a variety of stable and cheap precursors. Simple changes in the process parameters allow the production of a variety of fibers of different size, length and microstructure. Additionally, an LCVD setup can

be modified to include process control systems [8,9]. An investigation of low-pressure LCVD (LP-LCVD) fibers has shown that they are graphitic in nature, with a radial change in microstructure [10]. A radial change in local mechanical properties was also observed [11]. A limited investigation of the mechanical properties of high pressure LCVD carbon fibers has already been published [12,13]. However, no information has been gathered on the bulk mechanical properties of LP-LCVD fibers and on possible mechanical properties deposition parameters dependencies. Hence, to complete the investigation of laser-grown carbon fibers, a three-point bend test was devised and carried out with the use of a micromanipulator. It was specifically designed for mechanical testing of micromachined beams [14]. It has been successfully used to investigate the strength and elastic properties of silicon and boron microfibers also deposited by LCVD [15,16].

5.2 Experimental

5.2.1 Fiber deposition

Laser chemical vapor deposition (LCVD) is a processing technique that uses a focused laser beam to initiate and maintain a chemically driven deposition process. The laser beam locally heats a substrate exposed to a precursor gas. The gas decomposes by pyrolysis on the heated spot to leave a solid residue. By moving the laser beam or the substrate, a variety of three-dimensional structures can be produced via this process. This process can use most of the precursors employed in conventional chemical vapor deposition (CVD).

Carbon fibers were deposited on a glassy carbon substrate directly from ethylene at different precursor gas pressures and incident laser powers using an LCVD system. A system schematic can be found in a related article [11]. A Coherent model Innova 90

continuous wave argon ion laser with a Gaussian intensity profile, operated at 514.5 nm with a spot size of 88 μm , was used as light source. Tracking of the focus with a three-axis micropositioning system allowed steady-state growth of uniform fibers.

5.2.2 Deposition parameters

A number of fibers were deposited at pressures of 275 mbar up to 1000 mbar. The laser powers used, between 0.3 W and 2 W, produced fibers of 35-240 μm in diameter. The average fiber length was 3 mm. The fibers produced were uniform with a constant diameter over their entire length and had varying surface roughness from fiber to fiber.

5.2.3 Micromechanical testing

A wedge-shaped stylus attached to a microlever was used to apply a load at the center of the fibers to cause bending. The manipulator had a force resolution of 0.1 mN. Various micromanipulator specifications and a more detailed description can be found in an article by Greek [14].

The fibers were placed across a 2 mm trench in 200 μm wide slits in a specifically designed brass sample holder seen in figure 5.1. The depth of the trench was 1 mm.

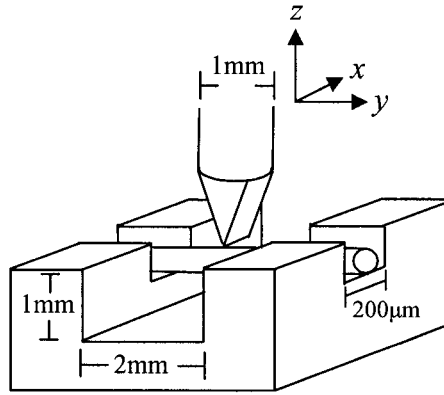


Figure 5.1: Sample holder and wedge stylus used for three-point bend testing (Not to scale)

A CCD camera mounted in a stereomicroscope allowed real time observation and recording of the bending process with a maximum magnification of 100X. In this way deflection pictures at specific force values were taken. The deflection and the radius of curvature were measured. A Lab view computer program was used for control and data acquisition. Before testing, the fiber diameters were measured with an accuracy of $0.3\ \mu\text{m}$ using a microscope at 50X magnification. After fracture, the cross-sections were examined with a HR-SEM.

5.3 Results and discussion

5.3.1 Fiber microstructure

The fibers are composed of polycrystalline graphite. Raman spectroscopy has shown that there exists a radial change in the microstructure [10,17,18]. The crystal domain size in the basal plane (L_a) changes with fiber radius. The evolution of the Raman spectra with respect to fiber radius is shown in figure 5.2. The change in width and in the

relative intensity of the D ($\sim 1355 \text{ cm}^{-1}$) peak, characteristic of polycrystalline graphite, and the G ($\sim 1581 \text{ cm}^{-1}$) peaks for single crystal graphite show a radial change in microstructure. This change is due to the laser's Gaussian power distribution.

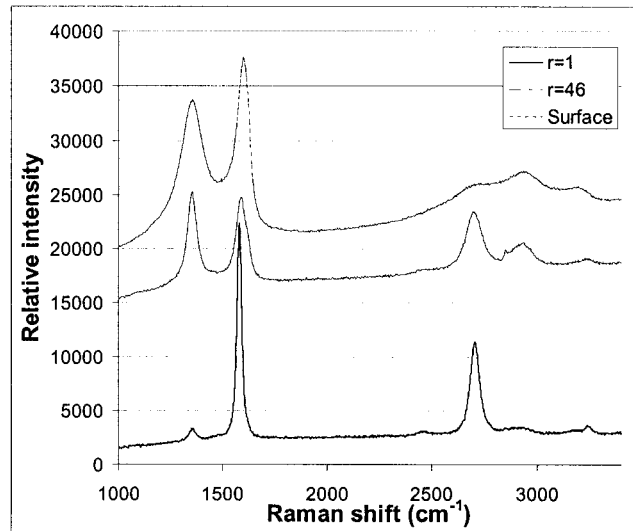


Figure 5.2: Evolution of the Raman spectra with respect to fiber radius [17]

Distinct fiber regions can be seen from the cross-section in figure 5.3. The exterior surface of the fiber is made of amorphous carbon. The edge region is layered nanocrystalline graphite (Fig. 5.3A). The core region is well crystallized graphite with crystallite sizes as high as 80 nm (Fig. 5.3B).

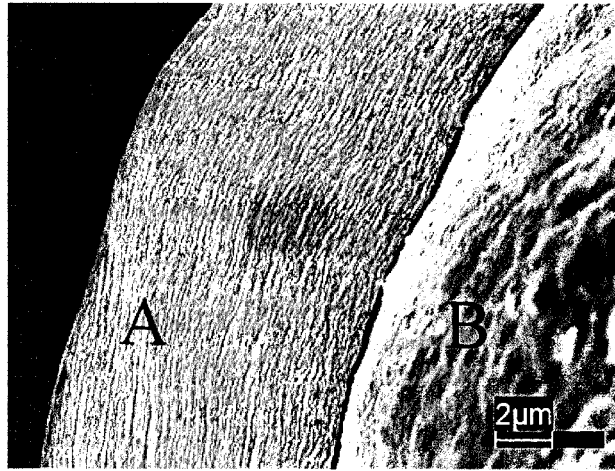


Figure 5.3: Fiber cross-sectional regions, A) Edge region, B) Core region

The microstructure changes depending on the incident laser power and the precursor pressure used during deposition. An increase in precursor pressure reduces graphitization [17]. An increase in laser power improves graphitization by increasing the temperature until a specific laser power value. Beyond this value, further increase in laser power will hinder graphitization due to an increase in linear growth rate brought about by higher temperatures [17,18]. A high growth rate hinders graphitization by reducing the residence time of the laser focus at a specific point of the fiber, therefore reducing the energy deposited to support crystal formation during growth. The threshold laser power value beyond which graphitization decreases with increasing laser power is referred to as the graphitization turning point.

5.3.2 Fiber fracture pattern

An investigation of the local mechanical properties, achieved by nanoindentation of the fiber cross-sections, has shown that the local elastic modulus and hardness decreases from edge to center [11]. The trend in modulus is a direct consequence of the radial change in microstructure. The fibers are a combination of a softer core surrounded by a

stiffer edge region. This composite nature is responsible for the specific fracture pattern observed.

Based on the fiber growth model by Arnold [19], as well as on the cross-sectional analysis, the fibers are modeled as a stacking of successive parabolic deposits. A parabolic deposit shape occurs since growth rate is highest at the center of the fiber (axial growth rate). The growth rate decreases away from the tip (lateral growth rate) as a result of the laser's Gaussian power distribution [20]. A periodic layered fiber structure was first observed by Nelson and Richardson [6], and later by Fauteux and Pegna [10]. Also, from a polished longitudinal section, a set of crack occurring periodically, following the surface of the fiber, were observed by Leyendecker et al. [20]. From the orientation of the deposit layers and the crack patterns, the fibers are not expected to have great strength [6]. Figure 5.4 shows a model of the layered structure responsible for the fracture pattern. It can be seen that the deposited layers are parallel near the fiber's surface. At the center, the planes deposit in a parabolic shape due to the different axial and lateral growth vectors.

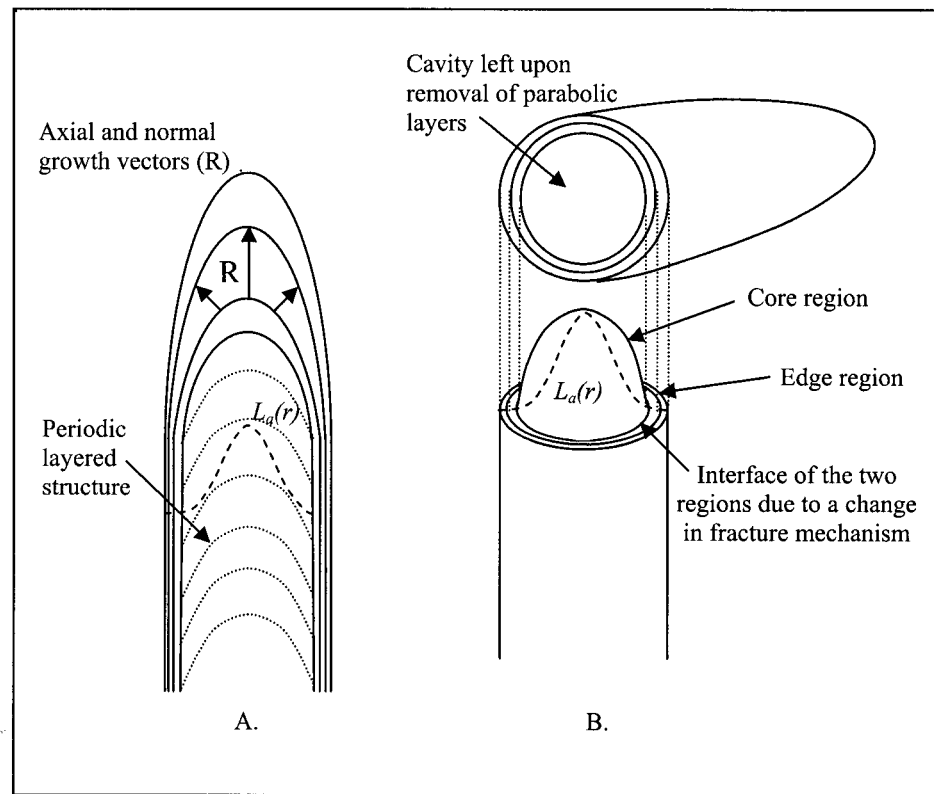


Figure 5.4: A) Layered fiber structure, B) The fracture pattern leading to the creation of the two regions

As stress is applied, the fibers deform and bend. The inside of the bend is under compression whereas the outside is under tension. Fracture occurs when axial strain equals the tensile breaking strain. The concentric layers in the edge region support the load and resist the strain until fracture. On the side being compressed, the induced stress causes disorder among the deposited layers in the edge region. This can be seen in figure 5.5C. The edge region has a brittle behavior due to transverse crack propagation and can collapse under the load as seen in figure 5.5D. When the edge layers fracture, the core's graphitic layers separate and peel away.

After fracture, residual parabolic layers in the core region were found. Separation occurs between the graphitic layers. This can be seen in figure 5.5A. The corresponding fiber end houses a cavity created upon removal of these parabolic layers as can be seen in figure 5.5B. The presence of the interface between edge and core regions marks a change in fracture mechanism due to a change in microstructure.

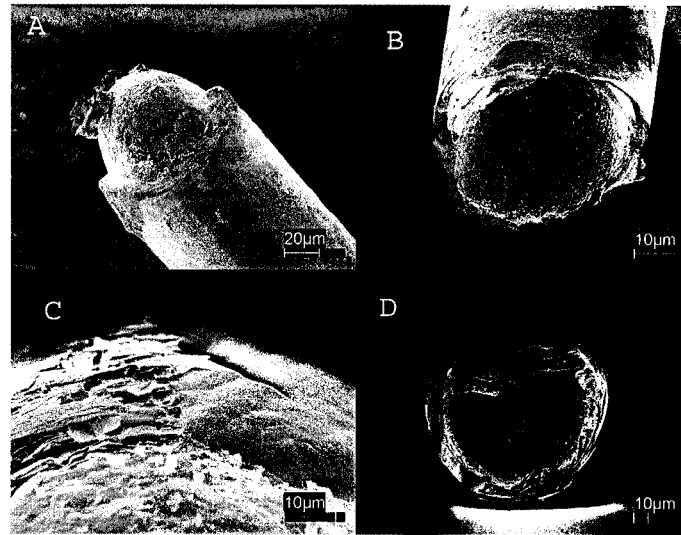


Figure 5.5: Characteristic cleaving pattern observed. A) Core region's parabolic layers remaining after fracture. B) Cavity left in other fiber segment, C) Disturbed ordering of edge layers on compressed fracture face, D) Edge that has collapsed under the load

At higher laser powers and pressures a more even fracture was observed. This is explained by the fact that all the regions are less graphitized at higher laser powers and pressures [17], making the fracture pattern in the core region similar to the one found in the edge region. Overall strength is improved by a reduced graphitization level which limits fracture propagation due to the fiber's oriented layered structure.

5.3.3 Fiber region size dependence

At atmospheric and sub-atmospheric pressures, it has been observed that the different fiber regions vary in size. Fiber cross-sections were exposed by cleaving. The sizes of the edge and core regions were measured from SEM pictures. Different power settings were used at four constant pressures to deposit fibers. Figures 5.6-5.9 show the radius of the different regions as a function of laser power for specific pressures.

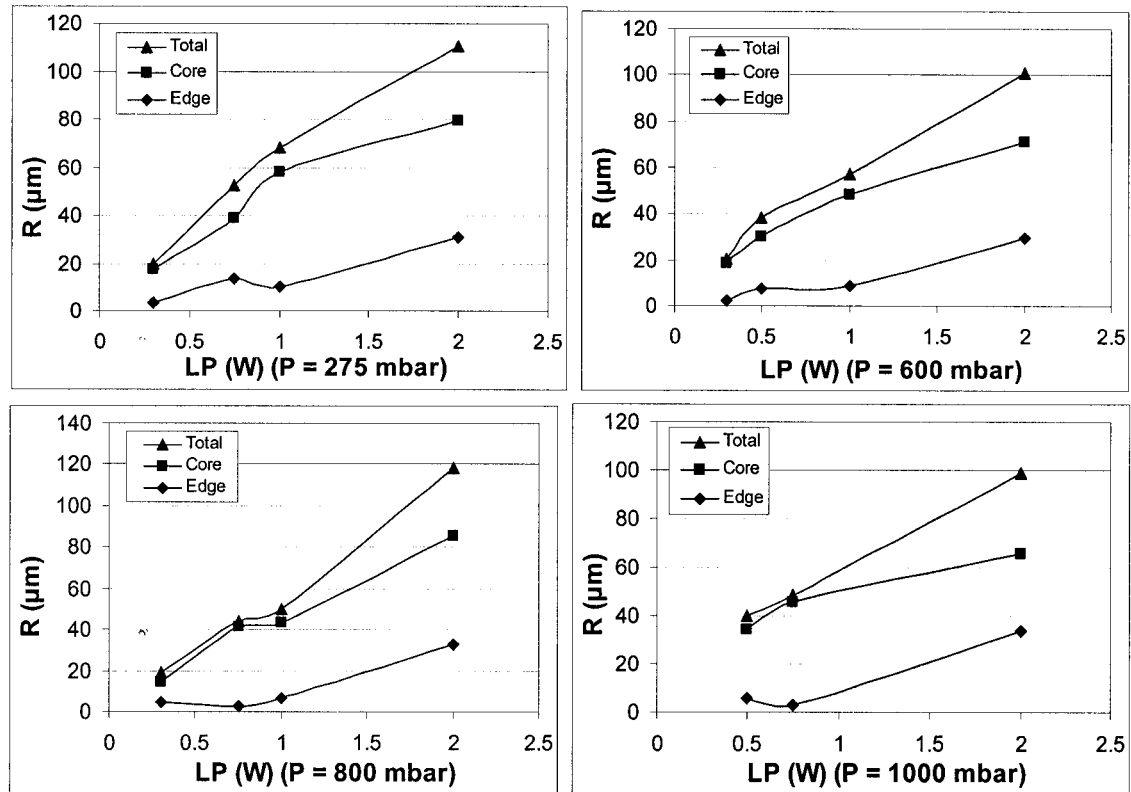


Figure 5.6-5.9: Fiber region size vs. laser power at constant pressures

From these figures, it can be said that the core is the dominant fiber region. It represents 70-90% of the fiber radius. It increases in size with laser power for all pressures studied. Higher laser powers increase the temperature at the tip of the growing fiber, allowing the

deposition of graphitic material ($L_a > 100 \text{ \AA}$) [17]. The edge also increases with laser power and does so significantly above 1.0 W.

The size of the fiber regions, with respect to the whole fiber, was not significantly affected by pressure for the interval studied. Increasing the pressure decreases graphitization in every region of the fiber [17]. Fiber region size differences can be seen in figure 5.10. In figure 5.10A, a very thin edge region with a pronounced parabolic structure is seen whereas figure 5.10B shows a thicker edge with flatter core.

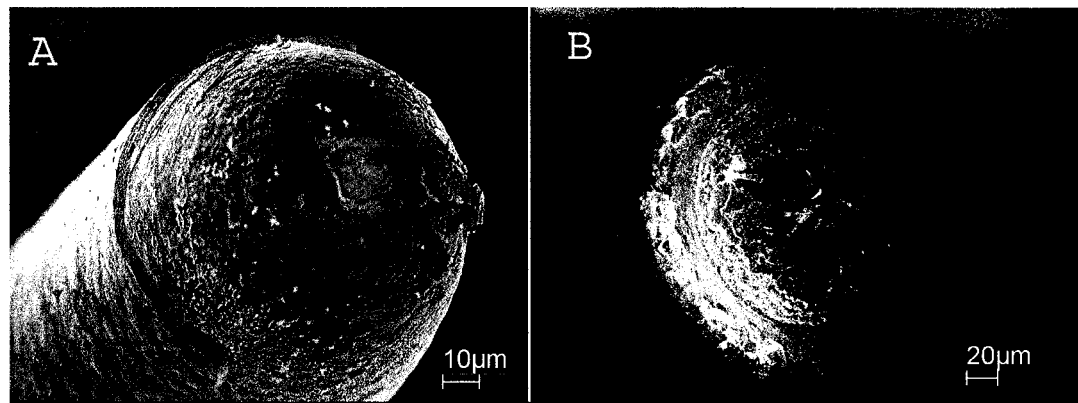


Figure 5.10: Region size differences: A) 0.75 W, 985 mbar B) 2.0 W, 600 mbar

5.3.4 Fiber morphology

At lower pressures and laser powers, the fibers were extremely smooth with very few surface defects. This can be seen in figure 5.11A. The formation of surface nodules occurred at higher laser powers and pressures as seen in 5.11B. This observation is significant since surface uniformity will influence the strength measurements. Surface flaws and irregularities can induce stress concentration that combine with structural defects to cause premature fracture.

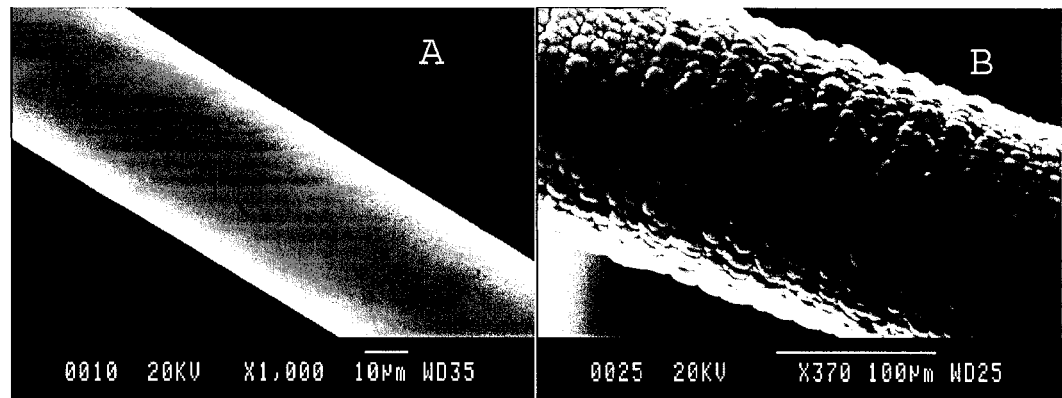


Figure 5.11: Surface morphology comparison: A) smooth fiber deposited at 0.3W and 600 mbar, B) very nodular surface at 2 W and 1000 mbar

5.3.5 Micromechanical testing

Forces of 2 mN up to 0.6 N were applied at the center of the fibers to cause bending and fracture. Fiber selection was based on diameter uniformity. Figure 5.12 shows linear force-deflection curves for different fibers diameters. The deflection for a specific force decreases with increasing fiber diameter. This shows how fiber stiffness increases with diameter. All fibers bent elastically until fracture even with an applied load close to the fracture threshold. No residual strain was observed upon retraction of the stylus.

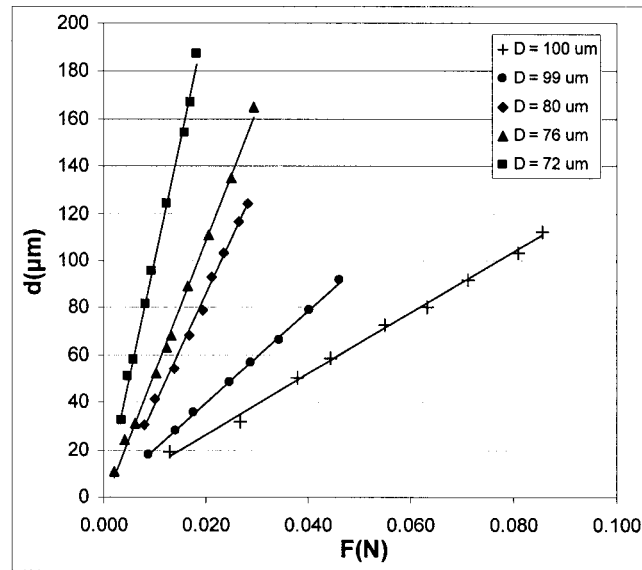


Figure 5.12: Linear force-deflection curves for different fiber diameters

5.3.6 Elasticity

The Young's modulus was calculated according to equation (1):

$$E = \frac{Fl^3}{12\pi\delta r^4} \quad (1)$$

where l is the distance between the outer supports, F is the load applied at the center, δ is the deflection and r is the fiber radius. Equation (1) describes the bending behavior of a circular homogeneous beam with an applied load at the center. For this reason, the above equation is used as an approximation for the fiber's modulus since a varying microstructure is observed.

Figure 5.13 shows two fibers at maximum deflection before fracture. Young's modulus values of 11-21 GPa were obtained depending on the deposition parameters. These values correspond to the maximum and minimum in local elastic modulus of LP-LCVD fibers found by nanoindentation [11]. The uncertainty in the modulus is 5-9 % depending on the fiber.



Figure 5.13: Fibers bending under the stylus: A) Fiber produced at 0.3W, 1000 mbar, $D = 42.1 \mu\text{m}$, B) Fiber at 1.0 W, 275 mbar, $D = 125.4 \mu\text{m}$

5.3.6.1 Parameter dependence

The Young's modulus was plotted against laser power for different pressures in figure 5.14. A general trend is observed. The moduli decrease with increasing laser power and reach a minimum before increasing thereafter to reach a maximum. After this maximum there is a further decrease with increasing laser power.

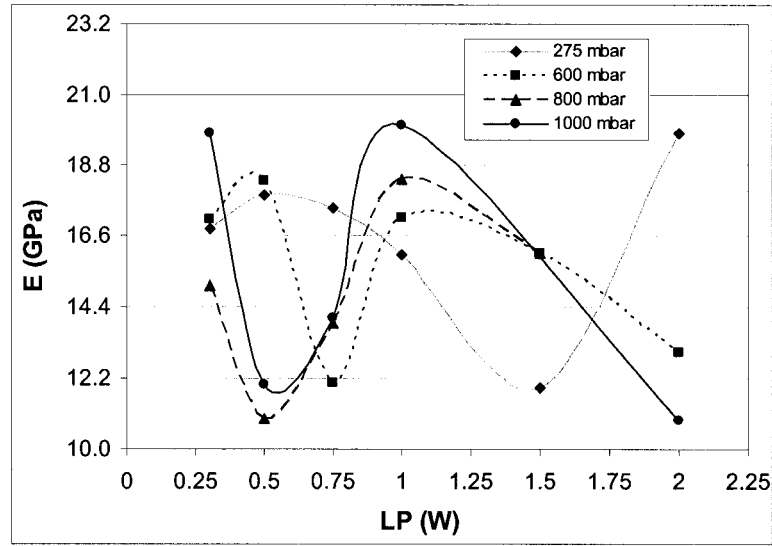


Figure 5.14: Young's modulus vs. laser power at different pressures

The minimum and the maximum in Young's modulus change from one pressure to another. The trends are attributed to a change in fiber microstructure, more specifically to the different degrees of graphitization reached in the fibers [17,18]. The more graphitized fibers have lower Young's modulus. The further decrease in modulus occurring at higher powers is attributed to a rougher surface morphology creating stress concentrations. Also, poor fiber quality due to inefficient focus tracking at higher linear growth rates is responsible for this effect.

5.3.6.2 Graphitization turning points

Based on the trends in Young's modulus, there exists a laser power value unique for every pressure at which maximum graphitization is achieved. The opposite is also true; there is a laser power value at which least graphitization occurs.

Figure 5.15 shows the parameter values for different fiber graphitization levels. In this way, depending on the pressure and laser power chosen, very flexible graphitized fibers or stiffer less graphitized fibers can be deposited. It should be mentioned that previous work has estimated maximum graphitization to occur between 0.5-0.75 W at atmospheric pressure [11, 17]. These values correspond to the results of this analysis.

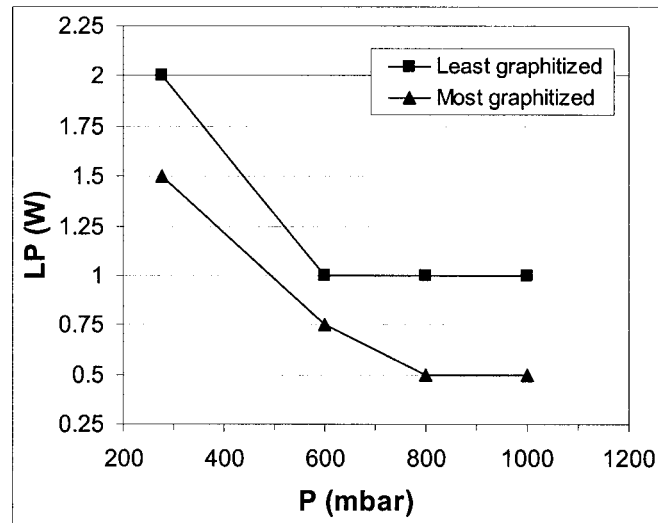


Figure 5.15: Parameter values for graphitization extremes

As the pressure is increased, the graphitization turning points occur at lower power values. Interestingly, at 275 mbar the laser power can be increased well beyond 1.5 W before an increased growth rate begins to hinder graphitization.

5.3.7 Fiber strength

Figure 5.16 illustrates how strength improves with size. Fiber diameter is a function of laser power [5]. As the laser power is increased more layers deposit to form the fibers. More layers, especially in the stiff edge region, increases the maximum load supported before fracture. Furthermore, at high enough powers an increase in growth rate will

hinder graphitization and increases the overall strength of the fibers. The maximum transverse stress supported was 15.7 MPa and the least was 2.2 MPa.

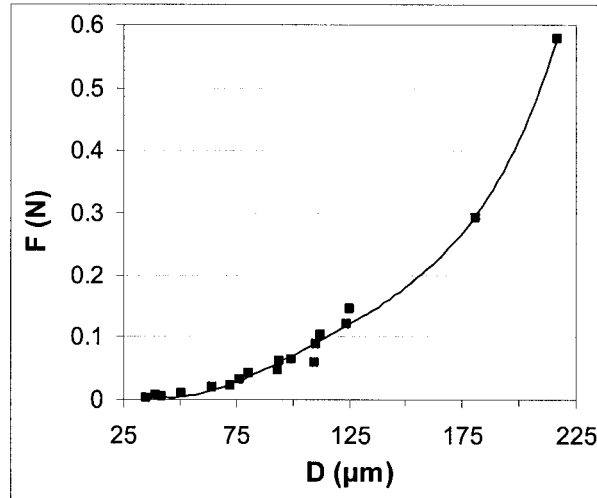


Figure 5.16: Fracture force vs. fiber diameter

This behaviour is specific to LP-LCVD fibers since other polyacrylonitrile (PAN) or pitch-based carbon fibers decrease in strength with increasing diameter. This is explained by the fact that commercial fibers have more orientation in the basal planes near the surface than at the center. As the fiber size decreases, the proportion of the core to the near-surface region is decreased, hence increasing fiber strength [1].

5.3.8 Tensile strength

The maximum bending strains, r/R , where r is the fiber radius and R is the maximum radius of curvature before fracture were computed and are plotted against laser power (LP) for two test pressures as shown in figure 5.17.

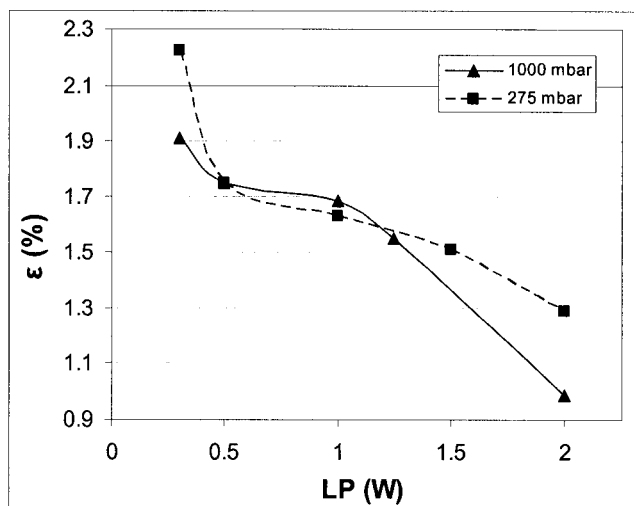


Figure 5.17: Bending strain vs. laser power at different pressures

From figure 5.17, the bending strain decreases with increasing laser power for both pressures. The most bend-resistant fiber was produced at 0.3 W at 275 mbar. It has a nominal bending strain of 2.2 %. The least resistant fiber was deposited at 2 W and 1000 mbar with a value of 0.99 %. Between 0.5 and 1.5 W, there appears to be relatively little pressure dependence.

As the laser power is increased, the size of the stiff edge region increases. Furthermore, as the pressure is increased the fibers become less graphitized. Hence increasing laser power and pressure produces fibers that have lower bending strain tolerance with respect to their size.

With these values of strain and the Young's moduli, we can estimate the tensile strength of the fibers. With a strain of 2.2 % and a Young's modulus of 16.8 GPa we can estimate a maximum tensile strength of 0.37 GPa. The minimum is estimated at 0.11 GPa. On average, the fibers have a maximum tensile strength of 0.26 GPa. This is quite low compared to the tensile strength values of 3.0 GPa for HP-LCVD fibers reported by

Wallenberger and Nordine [12,13]. This is probably explained by the fact that higher pressures lead to a more amorphous fiber structure.

5.3.9 Fiber quality and defects

Examination of fiber fracture location has shown that fibers at higher pressures and higher laser powers have structural weaknesses. Indeed, they fracture at a weakness point rather than at the center. This can be seen in figure 5.18.



Figure 5.18: Fiber fracturing. Left: 0.5 W, 800 mbar, $D = 77.9 \mu\text{m}$, Center: 1.0 W, 275 mbar, $D = 181.32 \mu\text{m}$, Right: 2 W, 1000 mbar, $D = 243.1 \mu\text{m}$

As stated previously, surface roughness causes stress concentration that lead to fracture. At higher laser powers and pressures a large amount of surface nodules are present and explaining the lower values of modulus. Furthermore, less efficient manual tracking creates structural weaknesses. This occurs when the focus is not kept exactly at the tip of the growing fiber. Precise manual focus tracking becomes more difficult at higher pressures and laser powers due to an increase in the linear growth rate. A small misalignment in focus changes the energy density in the reaction zone. This creates segments of the fiber that deposit under different conditions, hence have different microstructures. In addition, “loosing focus” results in less longitudinally uniform fibers.

In this analysis, tracking difficulties occurred at powers of 1.5 W and beyond. This occurred for most pressures except at 275 mbar. It is then clear that for superior fiber quality a high degree of process control must be achieved.

5.4 Conclusion

LP-LCVD carbon fibers have poor mechanical properties when compared to HP-LCVD or other commercially produced carbon fibers. Their weakness is due to their unique graphitic layered structure. An increase in fiber strength is possible by increasing the size of the fibers. This is achieved at higher laser powers. An increase in Young's modulus can be achieved by decreasing graphitization. Although an increase in pressure does reduce graphitization, it also reduces the overall fiber quality. Structural defects due to difficult manual tracking occur at higher pressures and powers. Furthermore, surface nodules cause stress concentrations that reduce the overall strength of the fibers. Nevertheless, the LP-LCVD fibers' main advantage is their high flexibility and bending strain tolerance. This can prove useful in certain micro-mechanical applications for which a high flexibility is required.

Acknowledgements

The authors wish to acknowledge Anders Johansson for his help with the HR-SEM and Marcus Lehto for his help with the micromanipulator's setup as well as for the creation of the LabView control program.

REFERENCES

- [1] Lavin JG. Fracture of carbon fibers. In: Elices M, Llorca J. editors. Fiber Fracture. Amsterdam: Elsevier. 2002:158-179.
- [2] Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Sugihara K, Spain IL, Goldberg HA. Graphite fibers and filaments. Berlin: Springer-Verlag. 1988:122.
- [3] Wallenberger FT, Nordine PC, Boman M. Comp. Sci. Tech 1994; 51:193-212.
- [4] Pegna J, Messia D, Lee WH. Solid Freeform Fabrication Symposium. 1997; 49.
- [5] Leyendecker G, Bäuerle D, Geittner P, Lydtin H. Appl. Phys. Lett 1981; 39(11):921-923.
- [6] Nelson LS, Richardson NL. Mater. Res. Bull 1972; 7:971-976.
- [7] Wallenberger FT. Advanced Inorganic Fibers: Processes, Structures, Properties, Applications. Boston: Kluwer Academic Publishers. 2000:1-20.
- [8] Maxwell JL, Pegna J, Messia DV. Appl. Phys. A 1998; 67:323-329.
- [9] Jean D, Duty C, Johnson R, Bondi S, Lackey WJ. Carbon 2002; 40:1435-45.
- [10] Fauteux C, Pegna J., Appl. Phys. A; published online September 16th, 2003.
- [11] Longtin R, Fauteux C, Coronel E, Wiklund U, Pegna J, Boman M., Appl. Phys A. 2003. Accepted for publication Oct 27th, in press.
- [12] Wallenberger, FT. Ceramic Int. 1997; 23:119-126.
- [13] Wallenberger FT, Nordine PC. Science 1993; 260:66-8.
- [14] Greek S, Ericson F, Johansson S, Schweitz JÅ Thin Solid Films 1997; 292:247-254.
- [15] Johansson S, Schweitz JÅ, Westberg H, Boman M. J. Appl. Phys 1992; 72(12): 5956-63.
- [16] Westberg H, Boman M, Johansson S, Schweitz JÅ. J. Appl. Phys 1993; 73(11): 7864-7871.
- [17] Fauteux C, Longtin R, Pegna J, Boman M. J. Appl. Phys 2003. Accepted Nov 26th, in press.
- [18] Fauteux C, Longtin R, Pegna J, Boman M. European Materials Research Society (E-MRS) Conference Proceedings of 2003. Accepted Aug. 27th 2003, in press.

- [19] Arnold N, Thor E, Kirichenko N, Bäuerle D. Appl Phys A 1996; 62:503-508.
- [20] Leyendecker G, Noll H, Bäuerle D, Geittner D, Lydtin H: J. Electrochem. Soc. 130(1) 1983. p.157-160.

CHAPITRE VI – DISCUSSION

6.1 Résultats

L'analyse par nanoindentation a démontré que le module de Young diminue en direction du centre des fibres. Ce comportement suit le changement de la microstructure. La surface extérieure des fibres était la région la plus dure. Cette région très amorphe ressemblait à du carbone vitreux. Cette couche influence beaucoup le comportement de flexion de la fibre.

Dans cette analyse, une variation des paramètres expérimentaux a démontré que le module d'élasticité et la dureté augmentent dans le cas d'une microstructure plus amorphe. Des fibres plus amorphes sont obtenues en augmentant la pression et la puissance laser au delà de la valeur de graphitisation critique (entre 0.5-0.75W) après laquelle le produit devient plus amorphe.

L'analyse par microflexion a démontré que les fibres avaient un comportement élastique. La résistance des fibres dépend de leur diamètre. Une augmentation du diamètre des fibres est possible en utilisant des puissances laser plus élevées. Aussi, le module de Young augmente lorsqu'on réduit la graphitisation des fibres en augmentant la pression et la puissance laser. Ces résultats correspondent avec les résultats obtenus par nanoindentation et confirment les effets des paramètres expérimentaux sur les propriétés mécaniques.

De plus, l'analyse des coupes transversales a démontré que les fibres sont constituées de couches graphitiques, courbées à l'extrémité, superposées le long de l'axe. Cet

assemblage est responsable du comportement de fracture décrit dans le chapitre V. Cette structure en couches explique la fragilité de ces fibres.

Finalement, il est possible d'affirmer que les fibres amorphes sont résistantes et rigides tandis que les fibres très graphitiques sont faibles mais très flexibles.

6.2 Interprétation des résultats

6.2.1 La nanoindentation

6.2.1.1 La rugosité

Il est important de discuter des effets de la rugosité de surface sur les valeurs obtenues par indentation. En effet, la plupart des sections transversales des échantillons avaient une certaine rugosité. Cette rugosité affecte la forme de l'aire de contact donc la profondeur de pénétration. Ceci vient modifier les valeurs du module et de la dureté puisque la rugosité était plus large que la profondeur de pénétration.

Néanmoins, il est important de réaliser qu'une comparaison des échantillons entre eux reste valide. Dans le cadre de cette analyse, les valeurs obtenues sont utilisées afin de démontrer le changement radial des propriétés mécaniques. Ces valeurs illustrent bien les tendances des propriétés mécaniques par rapport aux différents paramètres expérimentaux. De plus, deux échantillons de carbone, servant d'échantillon de contrôle et ayant des phases cristallines différentes, ont permis de vérifier la validité des mesures.

Ainsi, ces résultats sont jugés satisfaisants et intéressants d'un point de vue scientifique. Pour continuer cette analyse, il est recommandé d'opter pour une meilleure préparation

d'échantillon. L'utilisation d'un faisceau d'ions focalisé est proposée pour exposer la coupe transversale et pour assurer une rugosité adéquate.

6.2.1.2 La déformation plastique

Une déformation plastique suffisante est nécessaire pour l'obtention de valeurs fiables de module et de dureté. Il était particulièrement difficile d'accepter les valeurs de dureté au centre. En effet, la charge était insuffisante pour causer une déformation plastique. Ceci se voit dans la forme des courbes force-distance. Ce problème est mentionné dans le chapitre IV. Néanmoins, une déformation suffisante s'est produite dans la région intermédiaire (edge). Ainsi, les valeurs dans cette région sont utilisées pour illustrer les tendances des propriétés mécaniques par rapport aux paramètres expérimentaux. Pour continuer cette analyse, il est recommandé d'utiliser une plus grande charge pour assurer une déformation plastique suffisante.

6.2.2 La micro-flexion

Par rapport à l'analyse par microflexion, il est important de mentionner qu'un modèle plus approprié est nécessaire pour déterminer précisément le module de Young. Les valeurs obtenues sont jugées adéquates et elles permettent d'observer une tendance par rapport au différent degré de graphitisation. Le modèle devra tenir compte du changement de la microstructure. Ce changement radial de la structure cause une variation des contraintes internes locales dans la fibre. Une analyse plus poussée de la structure interne est nécessaire. À cet effet, une analyse par microscope électronique à transmission est recommandée. Avec ces informations, il sera possible de construire un modèle plus approprié pour décrire le comportement des ces fibres anisotropes.

6.3 Comparaison de différentes fibres

Pour mettre ces résultats en perspective, il est intéressant de comparer les propriétés des fibres LP-LCVD avec d'autres fibres par LCVD. Le tableau 6.1, tiré de la référence [12], montre les propriétés mécaniques des fibres de carbone par HP-LCVD.

Tableau 6.1: Propriétés des fibres de carbone par LCVD à haute pression (Wallenberger, 1997)

Table 3. Mechanical properties of HP-LCVD carbon fibres

Carbon fibre type	Strength (GPa)	Elongation (%)	Modulus (GPa)
Commercial IM	~3.5	~1.5	~250.0
HP-LCVD (Range)	0.2–3.0	>1.5	28–180
Flexible fibres	0.2–0.4	TBD	<30
Brittle fibres	TBD	TBD	TBD
Graphitic fibres	>0.5	TBD	180

Il devient évident que les fibres à basse pression sont moins performantes. Ces résultats confirment effectivement l'hypothèse concernant le rôle de la pression. À des pressions de quelques centaines de kilopascals, les fibres deviennent très amorphes donc plus résistantes. Le tableau 6.2 compare les propriétés de différentes fibres inorganiques [12].

Tableau 6.2: Propriétés des différentes fibres inorganiques (Wallenberger, 1997)

Table 6. Incumbent structural inorganic whiskers and fibres

Short whiskers and continuous fibres	Maximum fibre length	Fibre structure	Strength (GPa)	Modulus (GPa)	Lit. Ref.
VLS silicon carbide whiskers	< 28 mm	single crystal	> 7.5	578	20
Silicon carbide/carbon fibres	continuous	polycrystalline	3.5	400	21
Nicalon silicon carbide fibres	continuous	nanocrystalline	3.0	190	22
Sapphire whiskers	< 1 mm	single crystal	10.5	415	23
Saphikon sapphire fibres	continuous	single crystal	4.0	415	24
LHPG sapphire fibres	continuous	single crystal	5.7	415	25
Slurry spun alumina Fibre FP	continuous	polycrystalline	1.4	380	26
Sol-gel aluminate fibres	continuous	nanocrystalline	1.7	162	27
Melt spun aluminate fibres	continuous	amor., glassy	4.0	125	28
CVD boron/tungsten fibres	continuous	nanocrystalline	4.0	400	29
HP-LCVD boron fibres	continuous	amor., glassy	7.5	360	1-3

Il devient alors évident que le carbone n'est pas le matériau de choix pour faire des fibres par LCVD à moins d'utiliser des hautes pressions. Les fibres de SiC et de bore ont vraiment de bonnes propriétés car elles ont un module élevé et une bonne résistance en tension. Néanmoins, le carbone est intéressant car les précurseurs utilisés sont peu coûteux, sécuritaires à utiliser et abondants. De plus, le carbone est plus léger que certains matériaux conventionnels. Si on compare la valeur du module normalisé par la densité (ρ) pour différents matériaux, tel que montré dans le tableau 6.3, il devient évident que les fibres de carbone déposées à haute pression sont intéressantes.

Tableau 6.3: Module par rapport à densité

Matériaux	Module (E) (GPa)	Densité (ρ) (Kg/m ³)	E/ ρ
HP-LCVD (C)	Min = 28 Max = 180	1400	0.02 0.128
LP-LCVD (C)	Min = 5 Max = 20	1400	0.0036 0.014
Aluminium	70	2700	0.026
Acier	206	7840	0.025

6.4 Comparaison avec les fibres de carbone commerciales

Il existe plusieurs types de fibres de carbone commerciales. Ces fibres synthétiques sont obtenues par un procédé de carbonisation à hautes températures. Les trois matières primaires utilisées pour leur production sont la rayonne, le brai (pitch) et le polyacrylonitrile (PAN). Une brève discussion des procédés de fabrication et de mise en forme de ces fibres de carbone est présentée.

6.4.1 Fibres PAN

Premièrement, le polymère polyacrylonitrile en solution est séché et mis sous la forme d'un filament. Le filament est par après enroulé, étiré et chauffé jusqu'à 300°C dans un environnement riche en oxygène. Cette oxydation stabilise le filament et lui permet de résister à de hautes températures pendant la pyrolyse. Le filament est étiré afin d'augmenter l'orientation des chaînes de molécules le long de l'axe. Ensuite, la carbonisation se fait à des températures élevées (entre 1000°C et 1500°C). Ce processus expulse progressivement les atomes d'oxygène, d'hydrogène et d'azote et de larges couches aromatiques commencent à se former [23]. Les fibres perdent habituellement 50% de leur poids et rétrécissent considérablement pendant cette étape. La pyrolyse et l'étirage peuvent être poursuivis pour obtenir des fibres graphitiques à haut module. Par après, la surface des fibres est traitée. Le traitement de surface vise à nettoyer et permet d'attacher différents groupes de molécules pour améliorer les liaisons chimiques à l'intérieur des fibres. Une finition permet aussi de minimiser les dommages pendant la manipulation ou l'entreposage.

6.4.2 Fibres produites à partir du brai

Le brai ou le «pitch» est un mélange complexe d'hydrocarbonés. Ce résidu pâteux provient du raffinage du pétrole ou de la distillation de matières organiques. Il est très riche en carbone (90%). Le brai subit une étape de traitement avant son utilisation. Ce traitement permet d'obtenir la bonne viscosité et la bonne masse moléculaire pour la fabrication de fibres résistantes. Le brai prétraité contient une phase cristalline du liquide surnommée la mésophase. Cette phase permet le développement de longues chaînes moléculaires orientées le long de l'axe. Par après, les étapes de production sont les mêmes que pour les fibres PAN. Les détails spécifiques du procédé de fabrication sont généralement gardés secret par les producteurs. Un schéma décrivant les étapes de production est présenté à la figure 6.1. Les fibres obtenues à partir du brai sont plus sensibles à un traitement thermique à cause de leur structure moléculaire initialement plus ordonnée.

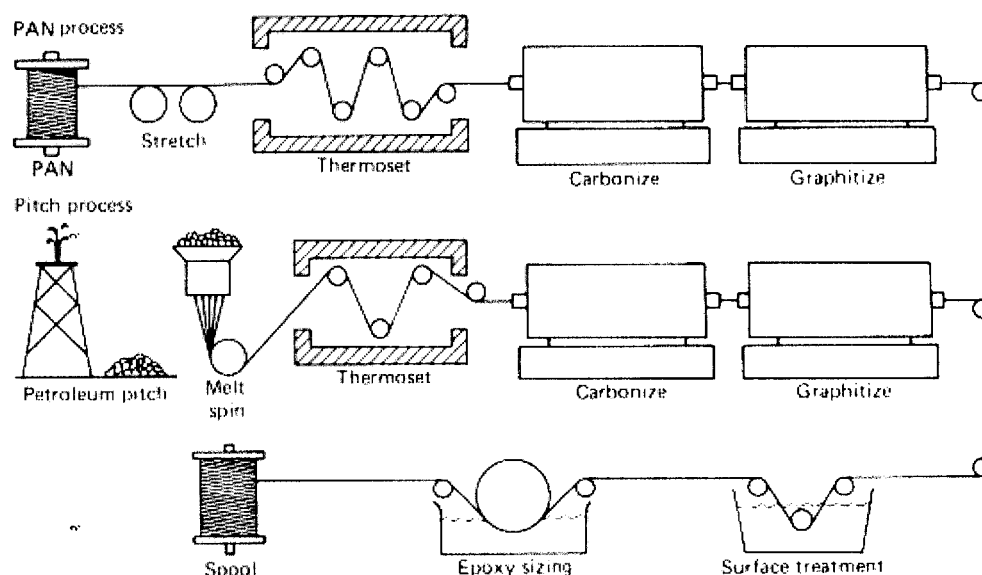


Figure 6.1 : Étapes de production de fibres de carbone commerciales [24]

6.4.3 Autres précurseurs

Le procédé de fabrication et de mise en forme de fibres à partir de la rayonne est le même que pour les fibres PAN. Autrement, des fibres de carbone sont produites par une pyrolyse catalytique à partir de précurseurs gazeux. Les particules catalytiques sont principalement des métaux nobles. La plupart des gaz contenant du carbone sont utilisables.

Le procédé débute par une insertion des particules catalytiques dans un tube de quartz. Les particules sont chauffées jusqu'à 600°C et un mélange de gaz inerte, d'hydrogène et d'hydrocarbures est introduit dans le système. La réaction consiste en une adsorption et une décomposition d'hydrocarbures à la surface des particules métalliques. Les atomes de carbone diffusent à travers les particules pour finalement se condenser à l'arrière pour former des fibres [24].

6.5 Problèmes rencontrés

La majorité des problèmes rencontrés pendant ce projet étaient reliés à la croissance des fibres. En effet, il était très difficile avec l'équipement disponible de focaliser le laser parfaitement sur le substrat avec la technique «Speckle» [8]. Cette technique consiste à observer le changement des motifs d'interférences causées par la réflexion d'une lumière cohérente sur une surface, pour déterminer la position du point focal. Deuxièmement, il était difficile de garder la focale exactement à la pointe des fibres croissantes. Ce mauvais suivi rendait les fibres moins uniformes. Si la position du point focal change légèrement, la densité d'énergie déposée sera changée. Alors, certaines parties de la fibre vont croître sous différentes conditions expérimentales. La fibre aura donc des faiblesses structurales. Evidemment, il est très difficile de quantifier le changement de condition qui se produit.

Puisque le suivi se fait manuellement, il est impossible d'éliminer ce problème. Ce qu'il faut faire c'est automatiser le procédé à l'aide de systèmes qui observent la réaction et qui contrôlent les paramètres critiques. Deux de ces systèmes existent déjà et sont présentés dans [10,11]. Pendant la déposition, il y avait aussi une fluctuation de la pression dans le réacteur avec le temps. Cette fluctuation ne représente pas un problème important.

Pour l'analyse par nanoindentation, un problème d'alignement est survenu lors de la sélection de la trajectoire de la pointe. Effectivement, les premières indentations étaient toujours commencées à 1 μm de la surface de fibres. Cependant, il y a eu une erreur de positionnement pour un des échantillons. L'expérience n'a pas été répétée faute de temps.

Très peu de problèmes sont survenus pendant l'analyse par microflexion. La difficulté principale était liée à la croissance des fibres. En effet, plusieurs fibres produites ont été rejetées car elles n'étaient pas longitudinalement uniformes. En général, la taille des fibres les rendait difficile à manipuler. Il était important de ne pas les abîmer en les transportant à l'aide des pinces.

6.6 Qualité des fibres

Tel que mentionné auparavant, une augmentation de la pression réduit la graphitisation des fibres et augmente leur résistance. Aussi, une augmentation de la puissance laser rend les fibres plus résistantes. Cependant, lorsqu'on augmente la puissance laser les fibres deviennent plus nodulées. La présence de ses nodules peut entraîner des concentrations de contraintes en surface qui peuvent causer une rupture prématurée. Or, la résistance des fibres est diminuée par une morphologie plus rugueuse.

De plus, des pressions et des puissances laser élevées rendent la croissance plus difficile à contrôler ce qui cause des défauts dans la structure des fibres. Nous devons alors établir un équilibre entre les paramètres qui donneront les propriétés désirées et les paramètres qui produiront la meilleure qualité de fibre. Il est donc clair qu'un très grand degré de contrôle est nécessaire pour obtenir de bonnes fibres.

CONCLUSION

Finalement, cette analyse complète l'étude des propriétés mécaniques des fibres produites par LCVD à basse pression. Elle est importante et unique car personne auparavant n'avait caractérisé d'une manière aussi complète les propriétés de ces fibres. Cette analyse est aussi la première à utiliser la nanoindentation pour caractériser l'intérieur des fibres et est la seule à utiliser un micromanipulateur pour effectuer un test de microflexion. De plus, cet ouvrage est important car il relie les propriétés mécaniques à la microstructure. Aussi, les effets de la pression et de la puissance laser sur les propriétés mécaniques sont présentés. Avec ces informations, il est maintenant possible de produire des fibres cristallines ou amorphes ayant les propriétés spécifiques que l'on désire.

La justification d'utiliser le régime de basse pression s'explique par le fait que l'utilisateur a plus de contrôle sur le procédé. Aussi, puisque les taux de croissance sont moins élevés, la réaction est plus facilement observable. De plus, il est possible d'obtenir des minces fibres très graphitiques et flexibles à basse pression. Sans ces fibres, la structure en couche présentée dans le chapitre V n'aurait jamais pu être observée.

Ce mémoire montre clairement que les propriétés mécaniques sont directement reliées à la microstructure spécifique des fibres par LCVD. La microstructure est dictée par la distribution de température induite par le laser à profil gaussien. Les fibres de carbone par LP-LCVD ont de mauvaises propriétés mécaniques lorsqu'on les compare à d'autres fibres produites par LCVD. Cependant, la grande flexibilité des fibres graphitiques et leur taille microscopique les rendent attrayantes pour la construction de systèmes

microélectromécaniques (MEMS) et de certaines composantes micromécaniques très sensibles.

En terminant, pour améliorer le procédé et ses produits, nous devons améliorer notre capacité à focaliser précisément sur le substrat. Nous devons automatiser le suivi de la focale pour faciliter la croissance en régime établi. Pour des fibres résistantes, la pression du précurseur et la puissance laser doivent être augmentées. Cependant, nous devons être conscient des effets de ces paramètres sur la qualité générale des fibres. Une fois ces problèmes réglés, le LCVD sera un procédé extrêmement intéressant pour la fabrication en forme libre d'une variété de fibres microscopiques de qualité.

RÉFÉRENCES

- [1] NELSON, L.S., RICHARDSON, N.L. «Formation of Thin Rods of Pyrolytic Carbon by Heating with a Focused Carbon Dioxide Laser». *Mater. Res. Bull.* Vol. 7, 1972. p.971-975.

- [2] LEYENDECKER, G., BAUERLE, D., GEITTNER, P., LYDTIN, H. «Laser Induced Chemical Vapor Deposition of Carbon». *Appl. Phys. Lett.* Vol. 39, n° 11, 1981. p.921-923.

- [3] LEYENDECKER, G., NOLL, H., BAUERLE, D., GEITTNER, P., LYDTIN, H. «Rapid Determination of Apparent Activation Energies in Chemical Vapor Deposition». *J. Electrochem. Soc.* Vol. 130, n° 1, 1983. p.157-160.

- [4] WESTBERG, H., BOMAN, M., NOREKRANS, A., CARLSSON, J. «Carbon Growth by Thermal Laser-assisted Chemical Vapour Deposition». *Thin solid films.* Vol. 215, 1992. p.126-133.

- [5] PEGNA, J., MESSIA, D., LEE, W.H. «Trussed Structures: FreeForm Fabrication without the Layers». *Solid Freeform Fabrication Symposium.* 1997. p.49-58

- [6] WILLIAMS, K., MAXWELL, J., LARSSON, K., BOMAN, M. Proceedings of the IEEE Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) 1999. *Proceedings of the 1999 12th IEEE International Conference on Micro Electro Mechanical Systems, MEMS.* Orlando, FL, USA, 1999. p. 232-237.

- [7] WALLENBERGER, F. T., NORDINE, P. C., BOMAN, Mats. «Inorganic Fibers and Microstructures Directly from the Vapor Phase». *Comp. Sci. Tech.* Vol. 51, 1994. p.193-212.
- [8] BAUERLE, D. *Laser Processing and Chemistry*, 2nd ed. Berlin: Springer, 1996. 800p.
- [9] ARNOLD, N., THOR, E., KIRICHENKO, N., BAUERLE D. «Pyrolytic LCVD of Fibers: A Theoretical Description». *Appl Phys A*. Vol. 62, 1996. p.503-508.
- [10] MAXWELL, J.L., PEGNA, J., MESSIA, D.V. «Real-time Volumetric Growth Rate Measurements and Feedback Control of Three-dimensional Laser Chemical Vapor Deposition». *Appl. Phys. A*. Vol. 67, 1998. p.323-329.
- [11] JEAN, D., DUTY, C., JOHNSON, R., BONDI, S., LACKEY, W.J., «Carbon Fiber Growth Kinetics and Thermodynamics using Temperature Controlled LCVD». *Carbon*. Vol. 40, 2002. p.1435-1445.
- [12] WALLENBERGER, F. T., «Inorganic Fibres and Microfabricated Parts by Laser Assisted Chemical Vapour Deposition (LCVD): Structures and Properties». *Ceramic Int.* Vol. 23, 1997. p.119-126.
- [13] WALLENBERGER, F.T., NORDINE, P.C., «Strong, Pure, and Uniform Carbon Fibers Obtained Directly from the Vapor Phase». *Science*. Vol. 260, 1993. p.66-68.
- [14] JOHANSSON, S., SCHWEITZ, J-Å., WESTBERG, H., BOMAN, M. «Microfabrication of Three-dimensional Boron Structures by Laser Chemical Processing». *J. Appl. Phys.* Vol. 72, 1992. p.5956-5963.

- [15] WESTBERG, H., BOMAN, M., JOHANSSON, S., SCHWEITZ, J-Å.
«Freestanding Silicon Microstructures Fabricated by Laser Chemical Processing». *J. Appl. Phys.* Vol. 73, 1993. p.7864-7871.
- [16] FAUTEUX, C., PEGNA, J. «Radial Characterization of 3D-LCVD Carbon Fibers by Raman Spectroscopy». *Appl. Phys. A.* published online Sept. 16th, 2003.
- [17] FAUTEUX, C., LONGTIN, R., PEGNA, J., BOMAN, M. « Microstructure and Growth Mechanism of Laser Grown Carbon Microrods as a Function of Experimental Parameters». *J. Appl. Phys.* Accepted Nov 26th, in press.
- [18] OLIVER, W.C, PHARR, G.M. «Measurement of Thin Film Mechanical Properties using Nanoindentation». *MRS Bulletin.* Vol. 7, 1992. p.28-33.
- [19] GONG, J., MIAO H., PENG Z. «Analysis of the Nanoindentation Data Measured with a Berkovich Indenter for Brittle Materials: Effect of the Residual Contact Stress». *Acta. Mat.*, 2004, in press.
- [20] OLIVER W.C, PHARR G.M. « An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments». *J. Mater Res.* Vol. 7, 1992. p.1564.
- [21] BOUZAKIS K.D., MICHAILIDIS N., HADJIYIANNIS S., SKORDARIS G., ERKENS G. «The Effect of Specimen Roughness and Indenter Tip Geometry on the Determination Accuracy of Thin Hard Coatings Stress–strain Laws by Nanoindentation». *Mat. Charact.* Vol. 49, 2003. p.149– 156.
- [22] BHUSHAN B., *Handbook of Micro/Nano Tribology*. Boca Raton, Flor. : CRC Press, 1995. 628p.

- [23] ATTAF M. T., «Step by Step Building of a Model for the Berkovich Indentation Cycle». *Mat. Lett.* Vol. 58, 2004. p.507– 512.
- [24] WALSH P.J. «Carbon Fibers». *ASM Handbook: Composites*, Vol. 21, 2001, p.35

ANNEXE

Microstructure and Growth Mechanism of Laser Grown Carbon Microrods as a Function of Experimental Parameters

Journal of Applied Physics

(Received September 16th 2003. Accepted November 26th 2003. in press)

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

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 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

* 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

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 but also in its ability to produce high growth rates 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 pyrolytic graphite with a columnar layer structure ⁶. 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 pyrolytic graphite ³. A recent investigation of a longitudinally polished carbon rod showed that these conclusions were also valid for the carbon rods ⁷.

Pyrolytic 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 microstructures 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 completely 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 its 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 I. 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 ($\pm 2 \mu\text{m}$). 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. Since carbon is a very brittle material, the surface left after polishing is probably left very little modified and to a very shallow depth. Studies of damaged graphite surfaces have been done by Vidano and Fishbach⁹. According to this reference, the size of the graphite crystals is greatly diminished upon polishing and that is indicated by the growth of large D peak where it was absent before. This is clearly not what has been observed during our experiments as highly crystalline regions have been found in our samples. Additionally, a spectrum of a surface that was polished and oxidized to remove the damaged layer is found in the reference. This spectrum shows that the removal of the damaged layers leaves the spectrum only lightly affected. This corresponds to the results we have observed. We can thus conclude that the polished surface of the carbon rods that was characterized by Raman spectroscopy has not been damaged extensively by the sample preparation and that the results obtained are meaningful, despite the possible alteration of the surface by polishing.

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 various 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 shown 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 ¹⁰:

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

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 wavelength. 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 *et al.*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 crystallized 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 ($r = 1 \mu\text{m}$), 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 ($r = 46 \mu\text{m}$), 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 *et al.*¹⁷, if L_a decreases below $\sim 20 \text{ \AA}$, 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 I, it is seen that the growth rate increases as expected with laser power and pressure. According to experimental results and theoretical 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. If we look at table 1 (experimental parameters), we can see that there are differences in the trend of growth rate and diameter for the 1.25 W sample (laser power varied part of the experiment) and for the 1004 mbar sample (pressure varied part of the experiment). The growth rate and diameter of both samples should have been higher. For both samples, these results are probably due to a slight loss of the laser focus during growth because of the difficulty of maintaining the focal point exactly at the tip when the growth rate is high. The power density in the reaction zone and the graphitization level were thus lower than it should have been. However, the effect of those variations are not dramatic as both samples are less graphitized than the previous sample, as they should be for such experimental parameters. If we had had ideal growth conditions, the graphitization level of the 1.25 W sample should have been a slightly closer to the graphitization level of the 0.75 W sample. The 1004 mbar sample's graphitization level has not been diminished as much compared to the preceding samples in this set of samples as it was the pressure's effect that was studied and not the laser power. For this sample, a loss of focus was less consequential. Hence, it is believed that the 1.25 W sample and the 1004 mbar sample should not be removed from the results. Indeed, the main objective of this paper is to show trends found while the experimental parameters were varied and even though the growth of these sample were less controlled than the others, they fall into the trend. Also, by giving a fifth curve to observe on the

charts, the trend is easier to observe. Conversely, no quantitative data will be reported for these samples.

C. Expected results

With increasing laser power (or increasing temperature of growth), the deposit is predicted to be more graphitized, i.e. larger crystals will be found in the whole core region. 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 (TEM₀₀)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 Lespade¹⁶ and Chieu²⁰. 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 microstructure 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. A combination of Lorentzian and Gaussian functions was used as opposed to a fit using only Lorentzian functions. This can affect the fitted peak form, especially if we have to peaks overlapping as it is the case in this region. 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 ($\sim 2706\text{ cm}^{-1}$) 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 increase 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 graphites¹². 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 $850 \text{ \AA}$ in the center of the core region and from 25 to $30 \text{ \AA}$ 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 $30 \text{ \AA}$). 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 distribution 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 asymmetrical. 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 *et al.*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. The growth temperature was high enough and the growth rate low enough to induce this level of graphitization.

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. This difference in R ratio further confirms our hypothesis that the Gaussian temperature gradient induced by the laser determines the microstructure of the rods. 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.

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.

Tables

Table I. Growth parameters

Constant pressure, varying laser power				Laser power = 0.75 W, varying pressure		
Laser Power (W)	Pressure (mbar)	Growth rate ($\mu\text{m/s}$)	Diameter (μm)	Average Pressure (mbar)	Growth Rate ($\mu\text{m/s}$)	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 fractured 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 fractured 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

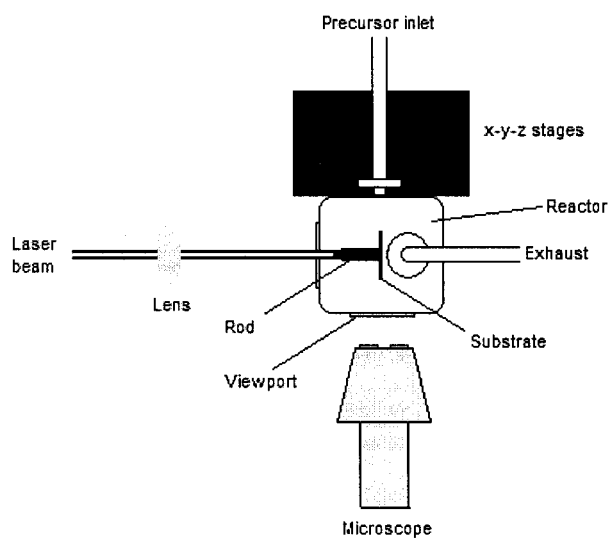


Figure 1

Journal of applied physics

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

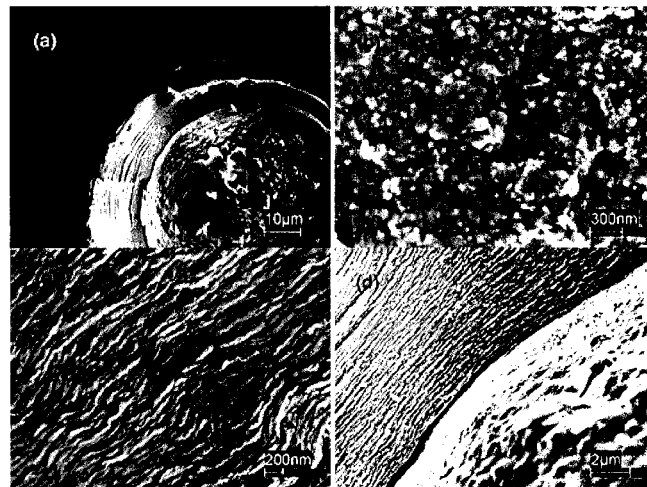


Figure 2

Journal of applied physics

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

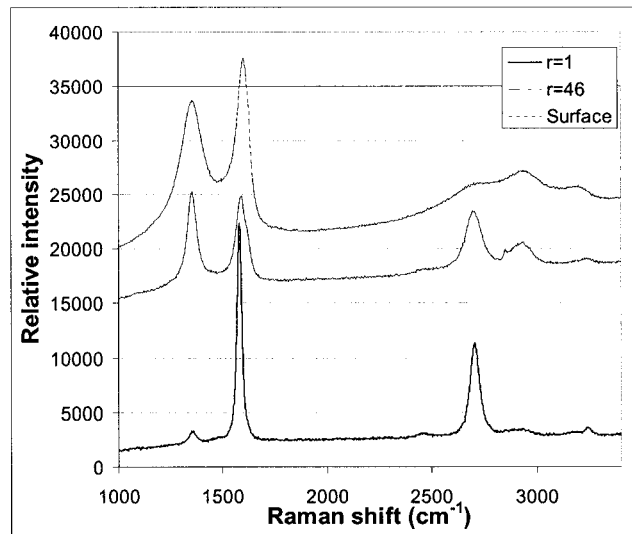


Figure 3

Journal of applied physics

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

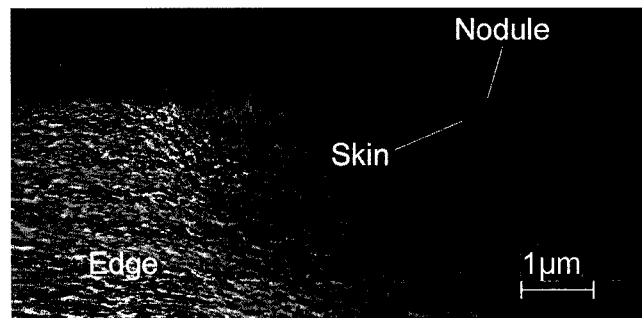


Figure 4

Journal of applied physics

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

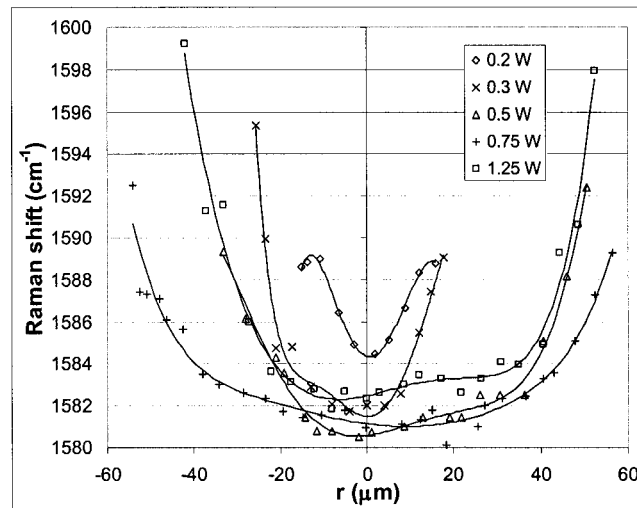


Figure 5

Journal of applied physics

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

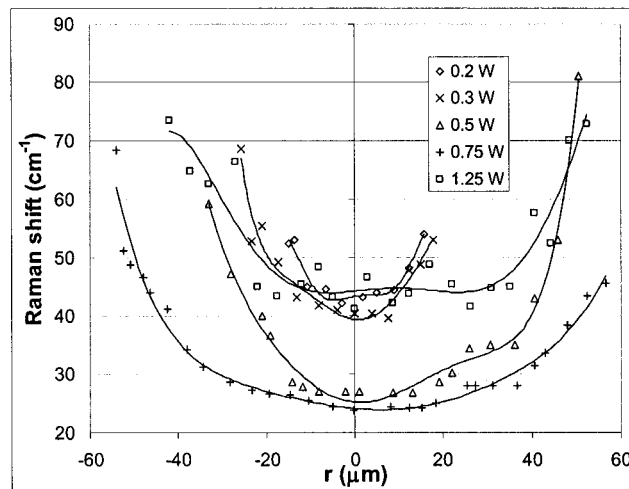


Figure 6

Journal of applied physics

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

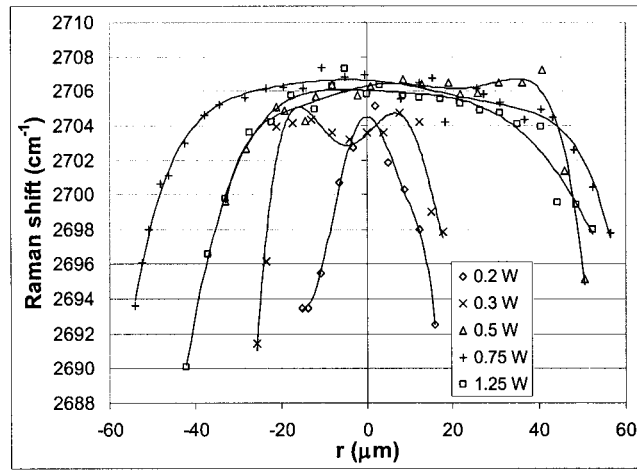


Figure 7

Journal of applied physics

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

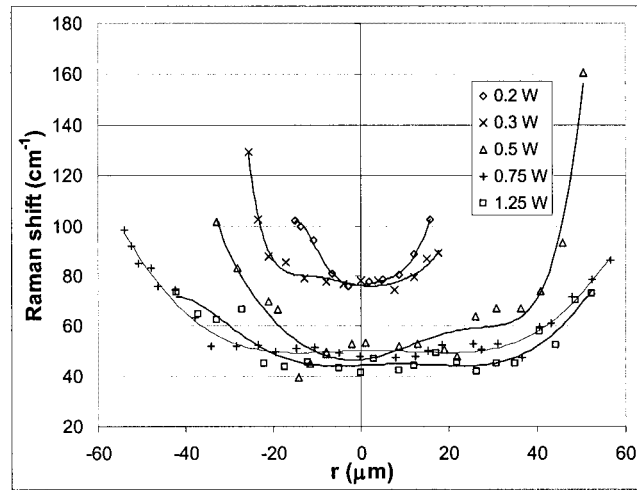


Figure 8

Journal of applied physics

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

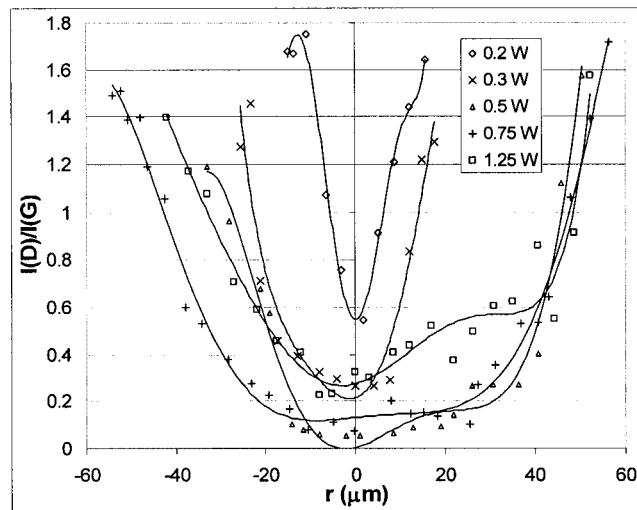


Figure 9

Journal of applied physics

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

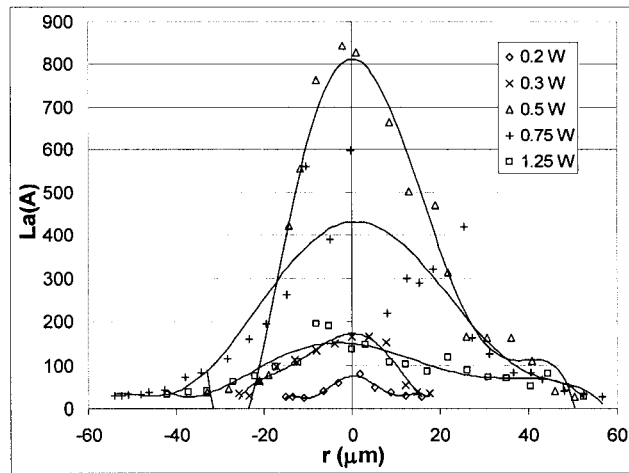


Figure 10

Journal of applied physics

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

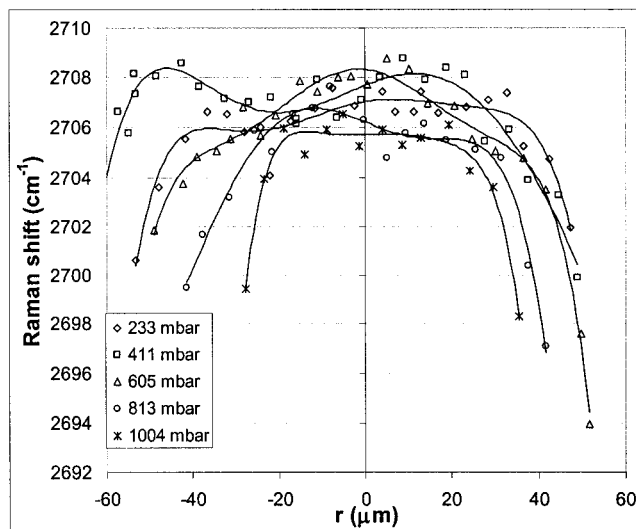


Figure 11

Journal of applied physics

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

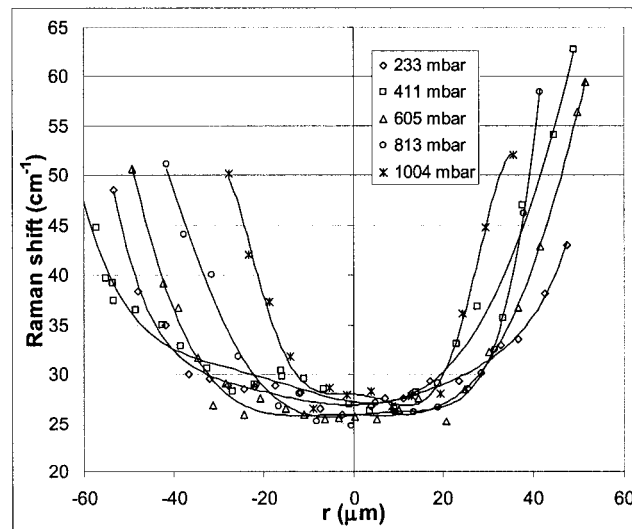


Figure 12

Journal of applied physics

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

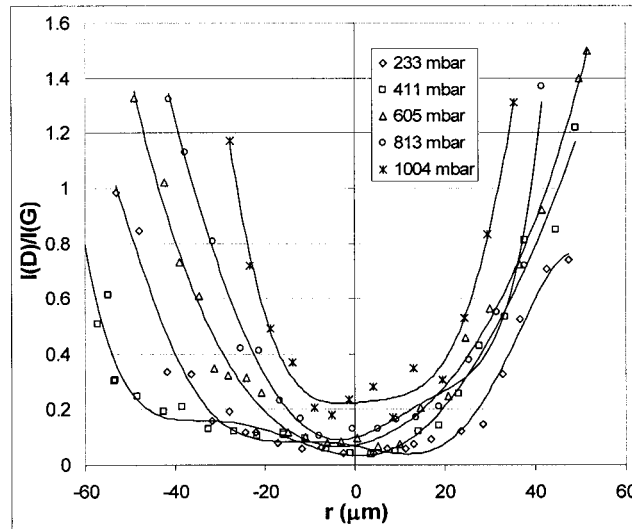


Figure 13

Journal of applied physics

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

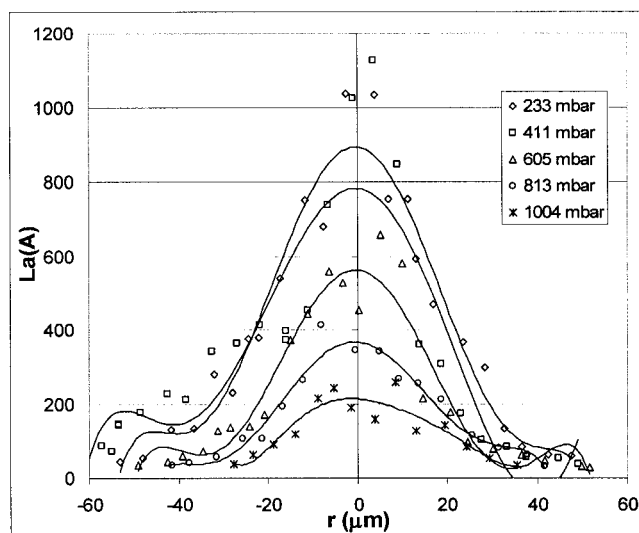


Figure 14

Journal of applied physics

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