



HAL
open science

Analyse multiéchelle de Carbone pyrolytiques

Philippe Mallet-Ladeira

► **To cite this version:**

Philippe Mallet-Ladeira. Analyse multiéchelle de Carbone pyrolytiques. Physique [physics]. Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier), 2014. Français. NNT : 2014TOU30172 . tel-01835123

HAL Id: tel-01835123

<https://hal.science/tel-01835123>

Submitted on 11 Jul 2018

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

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



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

Présentée et soutenue par :

Philippe Mallet

Le mardi 30 septembre 2014

Titre :

Analyse multiéchelle de carbones pyrolytiques

ED SDM : Physique de la matière - CO090

Unité de recherche :

Centre d'Élaboration de Matériaux et d'Études Structurales (UPR 8011)

Directeur(s) de Thèse :

Marc MONTHIOUX - Directeur de recherches - CEMES (Toulouse)

Pascal Puech - Maître de conférences - Université Paul Sabatier (Toulouse)

Rapporteurs :

Jean-Noël ROUZAUD - Directeur de recherches - ENS (Paris)

Raul ARENAL - Chargé de recherches - Universidad de Zaragoza (Espagne)

Autre(s) membre(s) du jury :

Virginie SERIN - Professeur - CEMES (Toulouse)

Jean-Louis BANTIGNIES - Professeur - LCC (Montpellier)

Lydia LAFFONT - Maître de Conférences - CIRIMAT-ENSIACET (Toulouse)

Olivier DUGNE - Ingénieur-Docteur - CEA (Bagnols sur Cèze)

Table des matières

Table des matières	1
Remerciements	5
Introduction	9
Partie 1 Échantillons	13
1.1 Généralités sur les pyrocarbones	15
1.2 Élaboration des pyrocarbones LR, LL et LRe	17
1.3 Élaboration des cokes	19
Partie 2 Comportement d'un matériau carboné traité thermiquement : exemple avec une série de cokes d'anthracène et une série de cokes de brai	21
2.1 Mise en place des domaines cohérents, illustration par les cokes d'anthracène à basses températures vus par le WAXS	23
2.2 Carbonisation et graphitisation d'un coke de brai avec des recuits de 1000 °C à 2500 °C	29
2.2.1 Détermination des L_a par DRX : modèle « standard »	36
2.2.2 Détermination des L_a par DRX : modèle à deux états	44
2.3 Conclusion	55
Partie 3 Raman	57
3.1 Introduction	59
3.2 Théorie	61
3.2.1 Lois de conservation	61
3.2.2 Règle de sélection fondamentale	61
3.2.3 Principe de la double résonance	63
3.2.4 Cônes de Dirac	68
3.2.5 Relation de Tuinstra et Koenig	72
3.2.5.1 Discussion pour les petits L_a	77

3.3 Résultats	81
3.3.1 Mesures sur les Pyrocarbones	81
3.3.1.1 Protocole d'ajustement des spectres	81
3.3.1.2 Résultats et interprétations	86
3.3.1.3 Diffusions multiples par les bords	90
3.3.2 Mesures sur les cokes de brai	93
3.3.2.1 Positions et dispersions	93
3.3.2.2 Largeurs à mi-hauteur	98
3.3.2.3 Rapport d'intensités	105
3.4 Conclusion sur le Raman	109
Partie 4 Microscopie Électronique à Transmission	111
4.1 Introduction	113
4.2 Diffraction électronique à sélection d'aire et angle d'ouverture	115
4.2.1 Procédure	118
4.2.2 Résultats sur les pyrocarbones	125
4.2.2.1 Laminaire Lisse (LL)	125
4.2.2.2 Laminaire Rugueux (LR)	127
4.2.2.3 Laminaire Régénéré (LRe)	130
4.2.2.4 Laminaire Régénéré traité à 1500 °C	133
4.2.2.5 Laminaire Régénéré traité à 2100 °C	136
4.2.3 Conclusion sur la diffraction électronique	139
4.3 Images de fond noir	141
4.3.1 paramètre d'(an)isotropie	141
4.3.2 Résultats	142
4.3.2.1 Laminaire Lisse (LL)	144
4.3.2.2 Laminaire Rugueux (LR)	151
4.3.2.3 Laminaire Régénéré (LRe)	156
4.3.3 Conclusion sur le Fond Noir	169

4.4	Images haute résolution : Franges de réseau	171
4.4.1	Introduction	171
4.4.2	Principes de mesure des franges de réseau	172
4.4.3	Franges de réseau des pyrocarbones	175
4.4.3.1	Laminaire Lisse (LL)	175
4.4.3.2	Laminaire Rugueux (LR)	188
4.4.3.3	Laminaire Régénéré (LRe)	195
4.4.3.4	Discussion–conclusion sur les franges de réseau	229
4.5	Mesures d'épaisseur et pic plasmon	235
4.5.1	Épaisseur	235
4.5.2	Pic plasmon	238
4.5.2.1	Introduction	238
4.5.2.2	Zones considérées	238
4.5.2.3	Influence de l'épaisseur	246
4.5.2.4	Influence du pas de mesure	250
4.5.2.5	Comparaison des distributions d'énergie de plasmon des échantillons	252
4.5.3	Discussion–Conclusion sur les plasmons	254
	Conclusion générale	257
	Bibliographie	263
	ANNEXE A Conditions expérimentales	267
A.1	WAXS	267
A.2	Rayons X	267
A.3	Raman	267
A.4	Microscopie Électronique En Transmission	268
	ANNEXE B Articles publiés	269
B.1	Behavior of Raman D band for pyrocarbons with crystallite size in the 2-5 nm range	269
B.2	A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials : a better alternative to the Tuinstra-Koenig law	279

Remerciements

Je tiens à remercier Pascal Puech et Marc Monthieux, mes deux co-encadrants qui ont rendu possible l'élaboration de cette thèse. J'ai pu leur poser toutes les questions que je me posais — parfois plusieurs fois, soit que j'en oubliasse les réponses, soit que ces dernières ne me satisfissent pas —, ils ont répondu présent à chaque fois. De même, je remercie Pierre-Ivan Raynal avec qui j'ai eu de nombreux échanges amicaux pour la reprise de son travail en microscopie.

Cette thèse a également été menée en collaboration avec des personnes de Bordeaux que je tiens à remercier : Gérard Vignoles qui a dirigé le projet et avec qui en dehors du cadre professionnel nous avons eu quelques conversations intéressantes au sujet de la langue portugaise, Patrick Weisbecker qui a élaboré les échantillons avec Maeva Lalanne et qui m'a aidé dans leurs préparation pour la MET ainsi que pour l'exploitation des diffractogrammes des cokes en RX, Jean-Marc Leyssale, Jean-Pierre Da Costa, Christian Germain avec qui je n'ai pas collaboré directement mais qui ont été des compagnons de table fort agréables lors des réunions du projet et enfin Baptiste Farbos, l'autre thésard du projet à qui j'adresse tous mes vœux de sympathie.

Au CEMES, je remercie Laure Noé qui m'a assisté lors de mes premiers essais en tant que microscopiste, Florent Houdellier pour ses formations, Robin Cours pour la préparation au PIPS. Je remercie très fortement Sébastien Joulié pour le temps que nous avons passé ensemble au TECNAI pour les mesures EELS. Pour la partie Raman, je remercie Antoine Zwick pour les explications techniques et Frédéric Neumeyer avec Sébastien Moyano pour la préparation des spectroscopes. Merci à Virgine Serin qui m'a conseillé pour la partie EELS et qui a accepté d'être présidente de jury. Merci à Nicolas Ratel-Ramon et Pierre Lecante pour ces longues discussions et réflexions sur la diffraction des rayons X sur les carbones turbostratiques. Il y a quand même bien quelques thésards et post-doctorants que je souhaite remercier, à commencer par Mathieu Delmas avec qui j'ai partagé une chambre avant même de le connaître (ma thèse a débuté par les journées annuelles du GFEC 2011 à Orbey) et qui a été d'un bon soutien moral au cours de la thèse ; Rajaa Bitar-Ayoub qui venait boire le thé au bureau ; Mathias Kobylko qui a partagé le bureau avec moi et qui a répondu aux nombreuses questions que je lui ai posées ; Celia Castro qui a remplacé Mathias a subi la même torture mais on a vachement bien rigolé ensemble ; Victoria Tishkova-Léoni qui venait aussi boire le thé avec Rajaa ; Thania Cazares, joie de vivre importée du Mexique et enfin Katia Pavelenko qui détient le record de longévité de partage de bureau, qui m'a appris quelques mots de russe et avec qui nous avons parfois pesté contre nos thèses respectives, toujours en rigolant. Ils ne

sont pas thésards, mais je leur parlais quand même très souvent : David Neumeyer et Wolfgang Bacsa.

Je remercie la JSPS (Japan Society for Promotion of Science) qui m'a permis de travailler deux mois au Japon avec une bourse du « Summer Program ». J'ai été à Nagano dans le laboratoire de Endo-sensei que je remercie pour son accueil. Je remercie Hayashi-sensei pour avoir partagé son savoir avec moi au microscope et Yamakami-san pour la préparation d'échantillons. Je remercie l'équipe mexicaine avec qui j'ai passé d'agréables moments et je remercie tout particulièrement Ferdinando Tristán et Sofia Vega qui m'ont bien aidé pour découvrir la vie à Nagano. Je n'oublie pas Manuel Belmonte qui a partagé mon bureau et avec qui j'ai bien rigolé de ses divers anecdotes. Mon séjour à Nagano n'aurait pas été possible sans la secrétaire Kurata-san qui s'est chargée de me trouver un logement et qui s'est occupée de toute la partie administrative. Les autres secrétaires Machida-san et Manami-san m'ont également été d'un secours appréciable pour la communication au sein du laboratoire. Enfin, je remercie Kitazawa-sensei pour ses leçons de japonais et sa gentillesse. Pour terminer ce paragraphe dédié à mon séjour au Japon, je tiens à donner un très grand merci à la famille Iwata qui m'a chaleureusement accueilli le temps d'un week-end (tous les boursiers de la JSPS passent un week-end en famille d'accueil) et avec qui j'ai le plaisir d'avoir gardé contact.

D'une manière un peu moins conventionnelle, je souhaite aussi remercier les enseignants qui m'ont apporté plus que du savoir au cours de ma scolarité et sans qui je ne serais pas la personne que je suis aujourd'hui et sans qui je n'aurais peut-être pas écrit cette thèse. Ma mémoire n'est pas infallible aussi j'espère ne pas trop écorcher les noms. Je commence par M. et Mme Vatan, mes instituteurs qui m'ont appris à lire et compter — la base de tout — mais aussi qui m'ont donné le goût de l'école. M. Buret, mon prof' de maths du collège dont les talents en calcul mental m'ont toujours impressionné et qui me donnait plaisir à faire des maths — plaisir qui malheureusement se sera perdu par la suite... — ; M. Emmelin mon prof' de physique-chimie du lycée (il l'a été pendant trois ans), j'étais déjà attiré par la physique, mais il m'a donné encore plus envie d'en faire ;

Charles De Izarra, ex-directeur de la faculté de Bourges qui m'a encouragé à faire de la recherche et son humour en cours qui ne faisait pas toujours mouche ; Stéphane Pellerin avec qui nous avons préparé la fête de la science et qui m'a proposé mon stage de master qui m'a donné envie de faire de la recherche ; Léonard De Izarra, un autre stagiaire qui m'a grandement aidé pour ce stage et qui m'a convaincu d'essayer GNU/Linux ; Gilles Charles, le technicien de la faculté de Bourges avec qui nous avons réalisé des expériences amusantes sur les « lifter » ; toute l'équipe enseignante de la faculté de Bourges qui m'ont appris les bases.

Daniel Guinet et Bruno Masenelli de l'université de Lyon qui ont passé beaucoup de temps à répondre à mes questions sur leurs matières respectives et qui m'ont

aussi apporté un soutien moral quand j'en ai eu besoin à l'époque. Imad Laktineh qui m'a littéralement traumatisé — j'en tremblais avant d'aller en TD de mécanique quantique... — ; Hélène Courtois qui m'a donné des supers cours d'astrophysique et qui a un jour dit quelque chose comme « tout est basé sur le fait que la vitesse de la lumière est constante... enfin j'espère qu'elle l'est bien sinon on est mal... », la phrase qui me rappelle que la science ne repose que sur des hypothèses...

Je tiens à remercier tous les membres du jury — Jean-Louis Bantignies, Olivier Dugne, Lydia Laffont et Virginie Serin — d'avoir examiné mon travail de thèse, Raul Arenal et Jean-Noël Rouzaud d'avoir été mes rapporteurs, notamment pour la longue et enrichissante conversation téléphonique que j'ai eue avec ce dernier.

S'il y a une chose que je retiens de ma thèse, c'est que j'ai quand même beaucoup ri avec les gens que j'ai rencontré et le rire c'est important pour la santé, il paraît que ça aide à vivre plus longtemps, alors merci à tous.

Enfin, le plus gros et le plus tendre des mercis, je le dédie à celle qui m'a toujours soutenu, celle à qui je dois tout et plus encore, vous l'aurez deviné, il s'agit de ma bien-aimée femme : Sonia.

Introduction

Le carbone est un élément extrêmement important, base de la chimie organique, composant quasi-essentiel de la biochimie, ses formes solides naturelles graphite et diamant sont connues depuis l'antiquité. Chacune de ces formes allotropes possèdent des propriétés physiques qui leur sont propres et qui ont conduit à une utilisation diversifiée.

Depuis un peu plus d'une vingtaine d'années, un regain d'attention scientifique et médiatique s'est porté sur le carbone avec la (re)découverte¹ des nanotubes de carbone² dont les propriétés permettent d'améliorer certains matériaux (nouveaux composites plus conducteurs et/ou plus résistants pour des éléments de structure en aéronautique, le matériel sportif, le conditionnement, etc). Une autre découverte agite la communauté ces dix dernières années : le graphène. Cette structure planaire de carbones agencés selon un réseau hexagonal, apporte son lot de nouvelles applications et est également un matériau modèle intéressant du point de vue théorique — il existait dans l'imagination des chercheurs bien avant sa découverte — qui permet d'explorer différents aspects de la physique mésoscopique.

Malgré tout l'intérêt que suscitent les nanocarbones, les carbones massifs ne sont pas morts ! En effet, les nanocarbones n'ont pas encore livré toutes leurs promesses (dans l'application la plus extrême des nanotubes, on attend toujours l'ascenseur spatial³ !) et la recherche dans ce domaine se poursuit.

Les carbones massifs sont quant à eux très largement employés depuis de nombreuses années au niveau industriel où ils ont déjà fait leurs preuves dans bien des secteurs d'applications, d'ailleurs souvent les mêmes que ceux pour lesquels une amélioration significative des performances est escomptée par le recours aux nanocarbones. Ils n'ont pas encore livré tous leurs secrets. En effet, dans certains cas, les industriels savent fabriquer des matériaux ayant les propriétés recherchées, mais l'identification des propriétés par l'observation sans procéder à une longue série de tests manque encore. Il faut trouver des indicateurs quantitatifs permettant de classer de manière univoque ces matériaux. Au-delà de cet aspect descriptif, une meilleure compréhension des mécanismes conduisant de la structure du matériau (quelle que soit

¹ Bien que la publication d'Iijima [1] en 1991 soit le point de départ du succès des nanotubes car proposant une méthode pour les produire, ceux-ci furent en réalité découverts bien plus tôt par Radushkevich et Lukyanovich [2] en 1952 (Voir Monthieux, M. and Kuznetsov, V. L. (2006). Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?. *Carbon*, 44(9), 1621–1623.).

² Cette «découverte» fait suite et découle de celle des fullerènes — sorte de «ballon de football» nanométrique en carbone — dont l'intérêt fut lui aussi important mais relativement plus bref.

³ L'ascenseur spatial est un projet de créer un ascenseur supporté par un câble en nanotubes de carbone et allant dans l'espace au-delà de l'orbite géostationnaire à une altitude de 36000 km.

l'échelle) à ses propriétés mécaniques est un enjeu qui permettra à terme d'orienter plus facilement l'élaboration de nouveaux matériaux en fonction des propriétés recherchées.

C'est pour répondre à cette problématique sur des matériaux carbonés spécifiques appelés *pyrocarbonés* que le projet PyroMaN (**Pyrocarbon Matrices at the Nanoscale** : Matrices de Pyrocarbone à l'échelle nanométrique) a été créé. Ce projet est un projet collaboratif soutenu par l'ANR et le Pôle Aéronautique Aerospace Valley regroupant les compétences de trois laboratoires de recherche : le LCTS⁴ de Bordeaux, l'IMS⁵ de Bordeaux et le CEMES⁶ de Toulouse, laboratoire au sein duquel a été effectuée la présente thèse.

Le LCTS était entre autres chargé de l'élaboration des matériaux à étudier : des carbones pyrolytiques produits par *CVD*⁷/*CVI*⁸, dont une partie a été produite en partenariat avec la *Snecma*⁹. Il a réalisé sur ces échantillons des mesures de diffusion de neutrons permettant de connaître la *fonction de distribution de paires* ainsi que la taille intra-planaire des cristallites L_a . Ce laboratoire est aussi responsable de la partie centrale de ce projet : la modélisation de la structure atomique des matériaux à partir d'images de franges de réseau obtenues par HRTEM¹⁰. Ce travail permettra de faire des simulations sur les propriétés physiques et mécaniques des matériaux étudiés.

L'IMS est un partenaire spécialisé dans le traitement et l'analyse d'images texturées. À ce titre, il avait pour tâche de développer une technique de projections de statistiques issues d'une image en *2D* à un cube en *3D*. Il s'agissait, à partir des images de franges de réseau des pyrocarbonés fournies par le travail de cette thèse, de recréer une texture en *3D* compatible avec la texture observée au MET. Cette dernière étant le fruit de la projection d'une texture *3D*, une perte d'information due à la superposition des signaux à travers l'épaisseur de l'échantillon rend la reconstruction difficile. C'est pourquoi la connaissance de l'épaisseur de l'échantillon correspondant aux images de franges de réseau est une information importante pour comprendre les effets de ces superpositions sur la formation de la texture *2D* observée. L'utilisation des modèles atomistiques réalisés par le LCTS afin de simuler les images HRTEM est également un moyen de parvenir à cette compréhension.

⁴ Laboratoire des Composites ThermoStructuraux

⁵ Laboratoire d'Intégration du Matériau au Système

⁶ Centre d'Élaboration des Matériaux et d'Études Structurales

⁷ «Chemical Vapor Deposition» : dépôt chimique en phase vapeur.

⁸ «Chemical Vapor Infiltration» : infiltration chimique en phase vapeur.

⁹ société spécialisée dans l'étude et la fabrication de moteurs pour l'industrie aéronautique et spatiale.

¹⁰ «High-Resolution Transmission Electron Microscopy»: Microscopie électronique en transmission en haute résolution.

Au travers du travail de cette thèse, le CEMES avait la responsabilité d'une part, de fournir les images HRTEM permettant de construire le modèle atomique et d'autre part, de trouver des indicateurs quantitatifs de description des pyrocarbones. Il peut s'appuyer pour cela sur plusieurs techniques complémentaires, que sont la spectroscopie Raman, sensible aux modifications de la structure électronique et les différents modes de la microscopie électronique à transmission que sont la diffraction, le fond noir, la haute résolution, la mesure de pic plasmon par *spectroscopie de perte d'énergie des électrons* (EELS). En effet, le CEMES possède une longue tradition de la microscopie électronique faisant de lui un partenaire d'expérience dans ce domaine. Le laboratoire possède à ce titre un grand nombre de microscopes dont certains sont équipés d'un correcteur d'aberration sphérique — garantissant une image peu influencée par l'aberration la plus contraignante de cette technique — ou d'un spectromètre pour faire de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons, voire des deux. Le CEMES possède également un parc de spectromètres Raman couvrant tout le spectre allant de l'Ultra-violet à l'Infra-rouge ce qui lui permet d'explorer de manière exhaustive le comportement Raman des matériaux avec l'énergie d'excitation. En complément de ces deux principales techniques, et dans le cadre des besoins de ce travail, le laboratoire est également équipé pour effectuer de la diffraction des rayons X classique ou du WAXS¹¹.

Ce mémoire est découpé en quatre parties. Dans la **partie 1**, nous décrivons les matériaux étudiés. Il s'agit de pyrocarbones élaborés par le LCTS, matériaux étant d'une grande utilisation industrielle, notamment dans l'industrie aéronautique et spatiale. Ils sont complétés par d'autres matériaux carbonés que sont des carbonisats de différents précurseurs que sont des coques d'anthracène et de brai utilisés comme référence. Ces séries ont été élaborées par la Société MERSEN, à l'époque où elle s'appelait encore *Le Carbone Lorraine*, pour les besoins en références du *Groupe Français d'Étude des Carbones (GFEC)*. Ces séries sont donc étudiées depuis de nombreuses années par les laboratoires membres du GFEC, ce qui en fait des matériaux ayant déjà bénéficié de plusieurs études par des techniques diverses. La **partie 2** montre les mécanismes de carbonisation de type anthracène et brai, et met en avant les différences qu'il peut y avoir avec les pyrocarbones dans les processus physicochimiques qui président à la construction du matériau graphénique massif et de carbone pur. Cette partie donne l'occasion d'introduire les notions de réseau réciproque et de diffraction des rayons X qui seront utiles à la compréhension des résultats de la diffraction électronique et du fond noir et de la méthodologie associée qui seront décrits dans une partie suivante. La partie sur la carbonisation sera également illustrée par quelques résultats de mesures WAXS effectuées sur les coques d'anthracène dont la quantité que nous avons à disposition ne permettait pas d'effectuer des mesures par diffraction des rayons X classique.

¹¹ *Wide-Angle X-ray Scattering*: diffusion des rayons X aux grands angles

La partie 3 est consacrée aux résultats de la spectroscopie Raman, qui a été utilisée de façon exhaustive. Cela a été l'occasion de tester la validité de la loi de [Tuinstra et Koenig](#) [4] « récemment » étendue par [Cançado *et al.*](#) [5] à d'autres longueurs d'onde que 488 nm et qui permet de donner une taille moyenne de cristallite à partir du spectre Raman au premier ordre. Afin de compléter notre échantillonnage dans le domaine des carbones à faibles tailles de cristallite, et juger de la généralité de certaines observations vis à vis de la variabilité du précurseur, des processus de carbonisation, et des tailles de cristallite, nous avons effectué des mesures complémentaires avec la série de cokes de brai traitée thermiquement et qui présente des tailles de cristallite croissantes avec la température du traitement.

La **partie 4** rapporte la description des pyrocarbones à différentes échelles grâce à l'apport de la microscopie électronique à transmission : tout d'abord la description de la structure avec la diffraction électronique, ainsi que d'une première approche quantitative de la texture (anisotropie) à l'échelle micrométrique, puis la description plus détaillée jusqu'à une échelle sub-micrométrique de la texture avec le fond noir et la description de la nanotexture avec l'usage de la haute résolution qui donne accès aux franges de réseau. Nous terminerons par une étude des énergies des pics de plasmons déterminées par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS).

Enfin, dans la conclusion, nous récapitulons l'ensemble des résultats que le travail de cette thèse a apporté.

PARTIE 1

Échantillons

1.1 Généralités sur les pyrocarbones

Les pyrocarbones sont des matériaux ayant un intérêt industriel depuis fort longtemps. En effet, ils ont des propriétés de résistance à la chaleur telles qu'ils sont employés dans l'industrie aérospatiale en tant que composites ou revêtement des cols et divergents de tuyères (par exemple, ceux de la fusée Ariane V), des boucliers thermiques pour les rentrées atmosphériques, les tuiles de protection des Tokamaks dans le cadre de la fusion nucléaire ou encore sur des pièces de fours à très haute température. Associé à une grande résistance mécanique, ils sont utilisés en tant que matrices composites « tout carbone » pour les disques de frein des avions et des Formules 1. Enfin, étant un matériau bio-compatible, il est employé dans le revêtement de valves cardiaques et autres prothèses de genoux.

Au delà de leur intérêt industriel, ils présentent un intérêt scientifique car leurs conditions de fabrication en font un matériau ne contenant pas d'hétéro-atomes (hormis de l'hydrogène) ce qui permet d'étudier l'évolution d'un matériau carboné en écartant toute contribution chimique.

Les pyrocarbones sont très similaires au graphite : il s'agit dans les deux cas d'un empilement de graphènes. La différence provient des relations existant entre ces graphènes : l'empilement est parfaitement ordonné dans le cas du graphite et non dans le cas du pyrocarbone (sauf cas particulier comme le *HOPG*). Cependant, ce n'est pas ceci qui est à l'origine des différences de comportements thermiques, mécaniques et conducteurs entre ces deux matériaux, mais les défauts dans la structure hexagonale, la jointure entre les domaines d'empilement et leurs tailles. Ce sont ces paramètres que nous cherchons à identifier.

Trois types de pyrocarbones ont été étudiés dans cette thèse : un *Laminaire Lisse* abrégé en **LL**, un *Laminaire Rugueux* abrégé en **LR** et un *Laminaire Régénéré* abrégé en **LR_e**. Les termes « laminaire » comme « rugueux » et « lisse » viennent de l'aspect du matériau observé en coupes transversales polies par microscopie optique en lumière polarisée. Le terme « régénéré » vient quant à lui de la présence de petits cônes de croissance sur toute l'épaisseur du dépôt qui ne sont observables qu'en fond noir voir non observables dans certains cas[6].

Le nom « pyrocarbone », qui est la contraction de « carbone pyrolytique », n'est pas lié à la composition ou aux propriétés du matériau, mais à son procédé de fabrication : la pyrolyse d'un hydrocarbure - généralement gazeux - comme le propane suivit de la condensation du produit de craquage sur un substrat. Dans certaines conditions de température et de pression, le matériau obtenu est un monocristal de graphite de grandes dimensions appelé *Highly Ordered Pyrolytic Graphite* plus communément appelé *HOPG*. Nous allons voir dans le paragraphe suivant comment nos échantillons ont été élaborés.

1.2 *Élaboration des pyrocarbones LR, LL et LRe*

Les échantillons de pyrocarbones LR et LL sont deux matériaux qui ont été élaborés dans des conditions très similaires. En effet, deux tubes de quartz ont été placés pendant une semaine dans un four industriel où a été diffusé un mélange de 95% de méthane et 5% de propane. La différence entre les deux types de matériau vient du fait que le LR a été obtenu par infiltration en bouchant le tube à ses deux extrémités avec une préforme en feutre de carbone tandis que le tube du LL est resté ouvert. Pour des raisons de secret industriel, nous ne disposons pas d'autres informations sur les conditions d'obtention.

Le LRe quant à lui a été élaboré au LCTS de Bordeaux avec 100% de propane chauffé à 1050 °C. Le dépôt s'est formé autour des fibres d'un tissu de silice ce qui en fait un matériau composite contrairement aux LR et LL dont le dépôt s'est formé sur les parois du tube dans lequel ils ont été élaborés.

Cette différence de support entraîne une différence dans la forme du dépôt : tandis que les dépôts des LR et LL se font sur la surface concave d'un cylindre de 20 mm de diamètre, le dépôt du LRe se fait sur la surface convexe d'un cylindre de 100 μm ce qui fait un rapport de 2×10^6 entre les deux courbures. Concrètement, lors de l'observation en microscopie électronique à transmission les échantillons de films LR et LL apparaissent comme des feuillets plats tandis que l'échantillon LRe apparaît courbé.

Enfin, une différence notable entre les échantillons LR et LL est que le LR se présente sous forme de multiples feuillets là où le LL est monofeuillet. Le LR semble s'être formé par le décollement successif du dépôt de la parois du tube. À chaque décollement, un nouveau dépôt s'est formé sur la parois du tube ainsi que sur le feuillet décollé. Le sens de croissance de chaque feuillet de LR semble donc alterné.

Enfin, une série de traitements thermiques de l'échantillon LRe a été réalisée sous atmosphère inerte en autoclave à des températures de 1300, 1500, 1700 et 2100 °C, ceci après avoir dissout le tissu de silice à l'acide fluorhydrique.

1.3 *Élaboration des cokes*

Hormis les pyrocarbones, notre travail s'est porté sur une série de cokes d'*anthracène* et de brai de *houille* traités thermiquement.

Un brai est un résidu de distillation d'un précurseur carboné comme le pétrole ou le goudron de houille. Ce précurseur est enfourné dans un four de cokerie et chauffé pour que les éléments volatils soient récupérés après condensation. Ce condensat est un goudron chargé d'impuretés qui va alors être mûri par déshydratation jusqu'à l'obtention d'une matière solide et cassante qu'on appelle un « brai ». Bien que solide, le *brai*, lorsqu'il est chauffé, se ramollit jusqu'à devenir liquide. C'est la carbonisation de ce brai liquide par traitement thermique en atmosphère inerte, qui conduit à la formation d'un coke. La principale utilisation des cokes est la sidérurgie où il sert à réduire le minerai de fer. En fonction de sa graphitabilité, qui varie en fonction de la composition chimique du brai précurseur, le coke peut également être un constituant particulière d'électrodes industrielles. Les cokes d'*anthracène* sont, de même, issus de la carbonisation d'un précurseur organique, mais simple et chimiquement identifié ($C_{14}H_{10}$) contrairement aux brais, et vaporisable. Pour cette dernière raison, la carbonisation doit se faire sous pression.

Les cokes à notre disposition sont présentés sous forme de poudres qui ont été chauffées sous atmosphère inerte à température croissante de 1000 à 2500 °C conduisant à l'élimination progressive des dernières impuretés et la graphitisation progressive des cokes au delà de 2000 °C.

PARTIE 2

*Comportement
d'un matériau
carboné traité
thermiquement :
exemple avec
une série
de cokes
d'anthracène
et une série de
cokes de brai*

2.1 Mise en place des domaines cohérents, illustration par les cokes d'an-thracène à basses températures vus par le WAXS

Dans un solide, les atomes de carbone peuvent former entre eux deux types de liaisons¹² : les liaisons sp^2 et les liaisons sp^3 . Ces deux types de liaisons sont le fruit de l'hybridation des orbitales s et p . Concrètement, cela se traduit par des liaisons d'une longueur de 1,42 Å formant un angle de 120° dans le plan pour les liaisons sp^2 et des liaisons de 1,54 Å formant un tétraèdre avec des angles de 109.5° pour les liaisons sp^3 . Un solide n'ayant que des liaisons sp^2 sera un solide de type graphitique alors qu'un solide n'ayant que des liaisons sp^3 sera un solide de type diamant.

Nous allons nous intéresser à la carbonisation puis la graphitisation d'un précurseur carboné traité thermiquement à température croissante.

Au début de son traitement thermique, le précurseur a une structure relativement désordonnée du point de vue cristallographique, mais il contient déjà des cycles aromatiques du fait d'une proportion croissante de liaisons sp^2 . En effet, la fonction de distribution radiale obtenue après traitement de mesures WAXS¹³ atteste clairement la présence d'un grand nombre de liaisons ayant une longueur de 1,42 Å (**figure 2.1.1**), l'association de six atomes de carbone ayant cette hybridation forme alors un cycle aromatique en forme d'hexagone.

Ces cycles aromatiques s'associent en domaines polyaromatiques plus larges qui atteignent des dimensions de l'ordre de 1 nm, soit à peine plus grandes que de celles de la molécule de *coronène* — c'est à dire six cycles autour d'un septième cycle central. Ces domaines sont la base d'un futur feuillet de structure hexagonale qu'on appelle *graphène*. [Vorpagel et Lavin \[8\]](#) ont montré qu'à partir d'une taille correspondant à celle de cette molécule, ces futurs feuillets ont tout intérêt thermodynamiquement à s'empiler les uns au dessus des autres. Ce type d'empilements correspond à ce qui a été appelé par [Oberlin \[9\]](#) une USB : une Unité Structurale de Base. L'empilement de ces USB n'est pas cohérent, il se fait de manière aléatoire, les feuillets étant décalés, tournés les uns par rapport aux autres (bien que parallèles) : c'est ce

¹² On ne compte pas ici les solides de type *carbynes* formés à partir de la liaison sp^1 car ils ne forment pas des cristaux suffisamment gros et stables[7]. La liaison sp^1 est une liaison linéaire de 1,21 Å de longueur.

¹³ Wide-angle X-ray Scattering: Diffusion des rayons X aux grands angles.

qu'on appelle un empilement *turbostratique*. Cet empilement aléatoire empêche un rapprochement optimal des domaines et la distance entre deux domaines empilés est au minimum de 0,344 nm et peut être beaucoup plus grand. La formation de ces USB et leur immobilisation dans un état solide définitif marque la fin de ce qu'on appelle la *carbonisation primaire* — vers 450-550 °C en fonction des précurseurs. Ces USB sont assemblées en domaines où elles présentent la même orientation générale — *domaines anisotropes* — d'extension variant de nanométrique à micrométrique en fonction des caractéristiques de plasticité qu'a connues le précurseur au cours de cette première étape et qui dépend étroitement de sa composition chimique. En effet, plus il est hydrogéné, plus il aura été fluide, plus les domaines anisotropes résultants sont grands et plus il sera graphitable.

L'intensité diffusée par un échantillon, telle que l'a introduit Debye en 1915, vaut $I(\mathbf{Q})$ où $Q = |\mathbf{Q}| = 4\pi \sin \theta / \lambda$ est le module du vecteur d'onde diffracté. L'intensité comprend deux contributions, l'autodiffusion et la fonction d'interférence.

$$I(\mathbf{Q}) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=N}^N f_j f_k^* \langle \exp(i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k)) \rangle \quad [2.1]$$

$\langle \rangle$ est la moyenne temporelle, f le facteur de structure de l'atome considéré et \mathbf{r} sa position. Afin de caractériser la fonction d'interférence, nous définissons la fonction de structure de diffusion statique totale $S(Q)$ par :

$$S(Q) - 1 = \frac{I(Q)}{N \left(\sum_j f_j \right)^2} - \frac{\sum_j |f_j|^2}{\left(\sum_j f_j \right)^2} \quad [2.2]$$

Et finalement, nous aboutissons à la fonction de distribution radiale ou fonction de distribution de paires réduite $G(r)$:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q [S(Q) - 1] \sin(Q r) dQ \quad [2.3]$$

La fonction de distribution radiale réduite, appelée *fonction de distribution radiale* par abus de langage (exemple avec la **figure 2.1.1**), représente l'écart à la probabilité moyenne pour que deux atomes soient séparés par une distance r :

Si on considère un solide ayant une densité moyenne d'atomes ρ_0 par unité de volume, la probabilité de trouver un atome à une distance r d'un autre, est égale à cette densité ρ_0 multipliée par le volume de l'enveloppe élémentaire d'une sphère de rayon r centrée sur le premier atome ($4\pi r^2 dr$). Cette probabilité en fonction de r forme donc un parabole.

Dans un solide, les atomes se trouvent à des positions bien définies ce qui a pour conséquence de moduler cette parabole. La fonction de distribution radiale totale correspond à cette parabole modulée. Expérimentalement, on obtient directement la *fonction de distribution radiale réduite* qui oscille autour de zéro.

Lorsqu'on regarde la **figure 2.1.1**, qui représente la fonction de distribution radiale d'un coke d'antracène traité à 400, 510 et 900 °C, on voit une évolution de certains pics assez mal définis à 400 °C qui se séparent en de nouveaux pics plus fins avec le traitement thermique. Ce comportement montre qu'au départ, il y a une certaine organisation périodique des atomes, mais que leurs positions ne sont pas parfaitement bien définies ; au cours du traitement thermique, ces atomes bougent pour prendre leurs places définitives. Globalement, le nombre d'atomes ne change pas, seule leur répartition est modifiée donc la quantité d'atomes qui est dans le pic de départ se retrouve répartie dans les pics qui apparaissent à température plus haute.

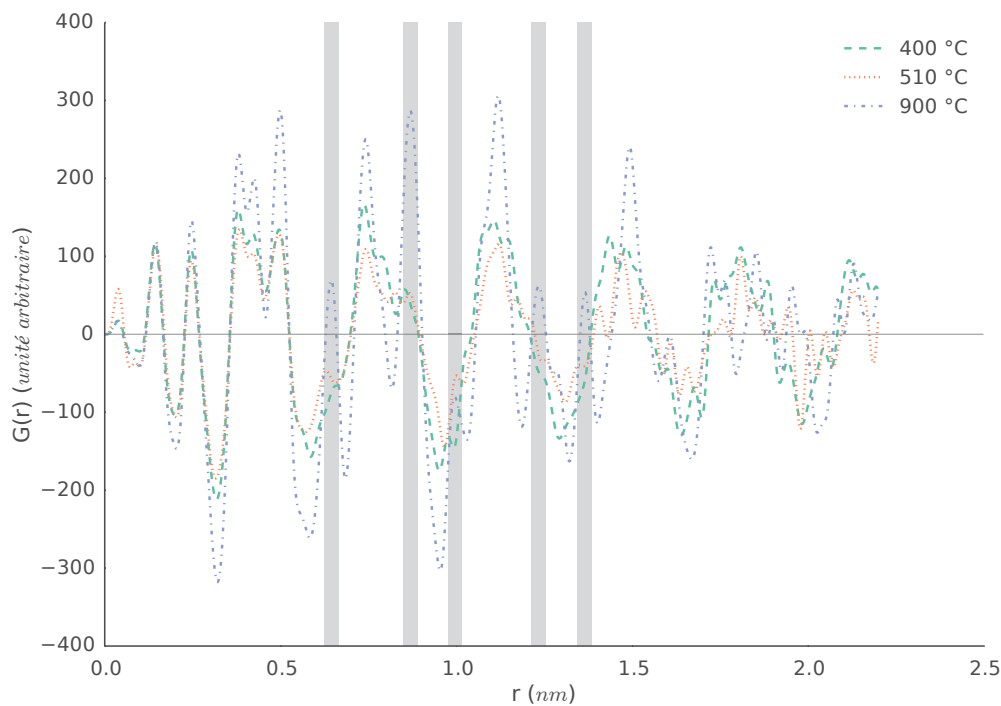


Figure 2.1.1 Fonction de distribution radiale (RDF) pour des cokes d'antracène traités thermiquement à 400 °C, 510 °C et 900 °C. Le premier pic est un artéfact de calcul, les zones grisées indiquent les pics qui apparaissent à 900 °C.

Au delà de la carbonisation primaire se situe le domaine de la carbonisation secondaire, au cours duquel les USB vont progressivement s'associer bord-à-bord et

face-à-face, par réarrangements atomiques en phase solide. La **figure 2.1.2** montre la simulation d'une fonction de distribution radiale d'un feuillet de 10 cycles aromatiques de côté (≈ 2.5 nm) et la compare à celle obtenue expérimentalement pour le coke à 400 °C. Les zones grisées correspondent aux zones où un pic est présent dans la simulation et non dans la courbe expérimentale. Elles sont à mettre en parallèle avec les zones grisées de la **figure 2.1.1** où ces pics sont présents uniquement pour une température de 900 °C, indiquant qu'il y a eu réorganisation des atomes au sein du feuillet entre ces deux températures.

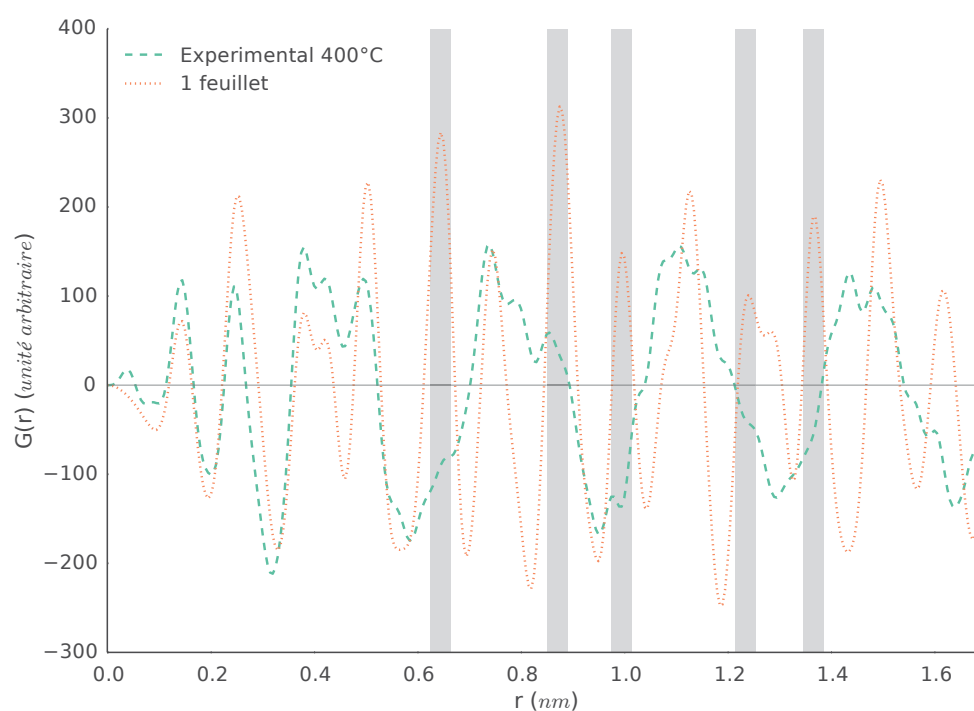


Figure 2.1.2 Comparaison entre la fonction de distribution radiale expérimentale du coke d'antracène traité à 400 °C et celle simulée d'un feuillet de 10 cycles aromatiques de côté.

Les positions des pics de la simulation et de la courbe expérimentale du traitement à 900 °C sont en correspondance parfaite et nous pouvons en conclure qu'à cette température, les feuillets ont une organisation parfaitement graphénique. Concernant leur empilement, l'étude de l'intensité réduite nous apporte plus d'informations.

L'intensité réduite correspond à la mesure WAXS à laquelle on a retiré le fond monotone décroissant. La **figure 2.1.3**, montre l'intensité réduite expérimentale du coke à 900 °C et la simulation d'un feuillet. On constate que la correspondance est très bonne, la seule différence étant que les pics des raies $00l$ (002, 004 etc.) ne sont

présents que sur la courbe expérimentale. En effet, ces pics sont caractéristiques de l'empilement des feuillets, ils ne peuvent donc pas apparaître dans la simulation. Leur présence dans la courbe expérimentale est la preuve que les feuillets s'empilent les uns au dessus des autres. En revanche, l'absence de raies hkl et la forme asymétrique des raies $hk-$ (10, 11 etc.) indiquent qu'il ne s'agit pas d'un empilement périodique mais d'un empilement turbostratique. Nous reviendrons sur ces caractéristiques par la suite.

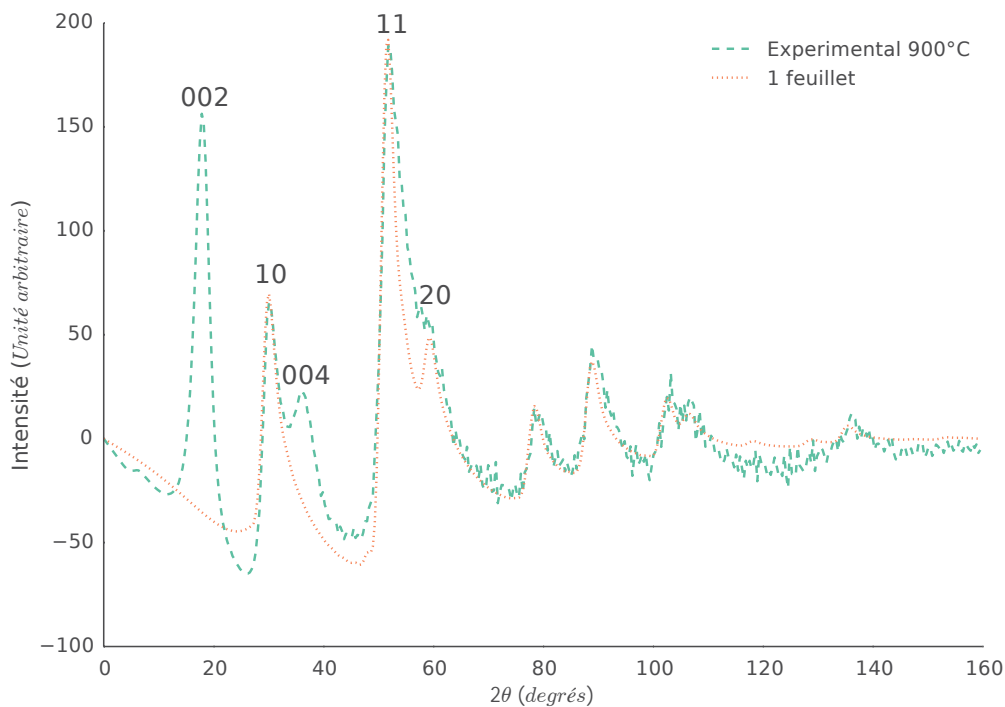


Figure 2.1.3 Intensité réduite du coke d'anthracène traité à 900 °C et celle simulée d'un feuillet de 10 cycles aromatiques de côté.

2.2 Carbonisation et graphitisation d'un coke de brai avec des recuits de 1000 °C à 2500 °C

Pour poursuivre notre étude sur la graphitisation d'un matériau carboné graphitable, nous n'avions malheureusement pas de *cokes d'anthracène* recuits à plus de 900 °C. Nous avons donc étudié une série de *coke de brai* dont nous possédions les recuits de 1000 à 2650 °C. Nous avons effectué des mesures de taille de cristallite par *diffraction des rayons X* ainsi que des mesures de *spectrométrie Raman* à différentes longueurs d'ondes excitatrices allant de l'*Ultra-Violet* (300 nm) à l'*Infra-Rouge* (700 nm).

La différence entre les cokes d'anthracène et les cokes de brai vient du précurseur utilisé : alors que les cokes d'anthracène sont issus de la pyrolyse sous pression de la molécule d'anthracène ($C_{14}H_{10}$), les cokes de brai sont issus de la pyrolyse de brai de houille¹⁴, lui-même issus de la distillation de goudron de houille. L'origine du précurseur a une influence sur l'évolution de l'échantillon sous l'effet des recuits. Les cokes issus de l'anthracène sont graphitables, avec un empilement parfaitement périodique des graphènes à la température de graphitisation (~ 2800 °C) tandis que les cokes issus du brai peuvent n'être que partiellement graphitables avec un empilement périodique des graphènes où de temps à autre un défaut d'empilement vient briser cette périodicité, ou avec un mélange de phases, de degrés de graphitisation variables.

Les cokes de brai contiennent à l'origine un certain nombre d'*hétéroatomes* tels que soufre, azote, oxygène etc. L'étude attentive de l'évolution thermique de plusieurs cokes de brais de houille a montré qu'à 1000 °C leur composition chimique est typiquement de l'ordre de 98% C, 0-0.5% H, 0.1-1%O, 0-1% N, 0.4-0.5% S. Ces contenus en H, O, et N décroissent rapidement avec la température de carbonisation croissante de telle sorte qu'il en reste rien — ou des traces — à 1500 °C. Le contenu en S, au contraire, ne commence à décroître qu'à partir de 1500 °C seulement, et une petite quantité (0.05-0.1%) peut encore être trouvée à 2000 °C [10] [11]. Cette phase où les hétéroatomes sont éliminés est appelée la phase de *carbonisation secondaire*. D'autre part, une analyse qualitative¹⁵ par *spectrométrie de fluorescence X* nous a montré la présence d'infimes traces de Fe, Cu et Pb dont la plupart ont disparu à 1500 °C et au-delà de 2000 °C, plus aucun de ces atomes n'ont été détectés. S'il n'est

¹⁴ Pour nos échantillons. Il existe également des cokes de brai de pétrole.

¹⁵ La mesure a été effectuée par une machine non dédiée à cette technique, mais au WAXS. Par conséquent, les mesures n'ont pas la précision requise pour une étude quantitative. De plus, l'appareil n'est sensible qu'aux atomes «lourds».

Comportement d'un matériau carboné traité thermiquement

pas possible de déterminer la quantité exacte de ces atomes, la faiblesse du signal permet toutefois d'affirmer qu'ils sont en quantité tout à fait négligeable.

La *spectrométrie de fluorescence X* est une technique qui mesure l'énergie des photons émis lors de la désexcitation des atomes du matériau après ionisation. Cette énergie est caractéristique de l'élément ionisé ce qui permet son identification. Dans notre cas, l'ionisation des atomes est produite par l'interaction d'un photon X avec leurs cortèges électroniques.

Définir ce qu'est la taille d'une cristallite est sujet à discussion. En effet, selon la technique de caractérisation employée ainsi que son interprétation, le résultat peut être différent. La **figure 2.2.1** résume la situation : N feuillets de graphènes sont empilés de manière ordonnée ou turbostratique. Ils ont une longueur L_2 mais ne sont pas parfaitement rectilignes, ils sont composés de morceaux rectilignes de longueur L_1 qui forment un angle β entre eux, le tout sans qu'il n'y ait de réelle discontinuité. A priori, une cristallite est un ensemble de motifs se répétant périodiquement. Strictement parlant, la cristallite devrait donc être définie par les dimensions L_1 et la longueur formée par l'empilement des graphènes appelée L_c . Cependant, la séparation entre les portions rectilignes n'est pas forcément très claire car il n'y a pas de brisure nette, d'autant plus si l'angle β est faible. On définit habituellement L_a comme étant l'équivalent de L_1 vue par la diffraction des rayons X mais il n'est pas certain que ces deux longueurs soient en parfaite correspondance. À cela s'ajoute le fait que la longueur L_1 ne sera pas forcément la même selon le plan dans lequel on se place (un feuillet est un objet bidimensionnel alors que notre schéma le représente comme un objet unidimensionnel), que toutes les cristallites du matériau n'ont pas la même taille sans que nous ayons accès à la distribution de tailles.

Lorsqu'on définit une taille moyenne de cristallite pour un matériau il faut donc garder à l'esprit l'ensemble de ces paramètres ainsi que leur interprétation.

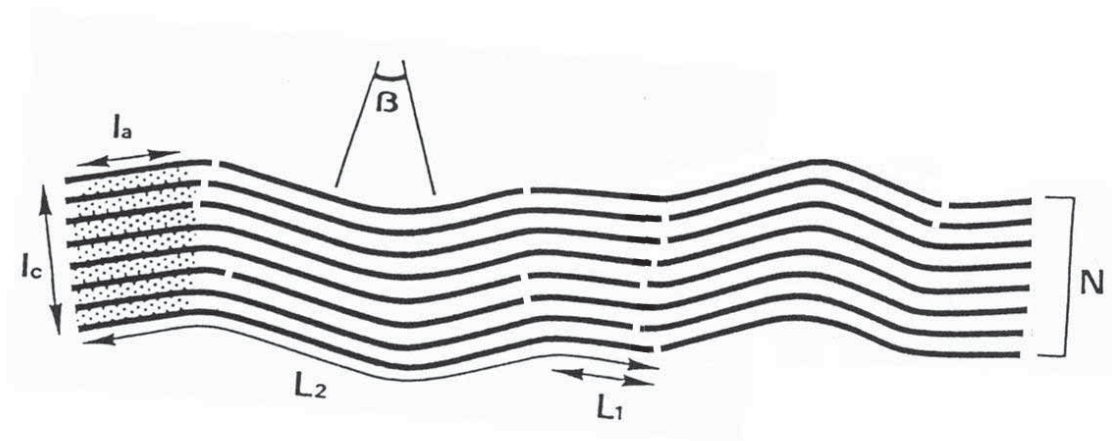


Figure 2.2.1

Dans un cristal parfait, la détermination de la taille de cristallite par les rayons X se fait généralement en utilisant la formule de Scherrer sur une raie correspondant à la direction du plan que l'on souhaite mesurer. Dans le cas du graphite, la raie 100 pour L_a et la raie 002 pour L_c par exemple, mais d'autres réflexions comme la 110 et 004 respectivement, peuvent être préférées..

$$Taille = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad [2.4]$$

Où λ est la longueur d'onde de la radiation incidente, β la largeur à mi-hauteur de la raie, et θ l'angle de Bragg exprimé en radians. Le paramètre K est un facteur correctif sans dimensions qui prend en compte la forme de la raie.

Normalement, la formule de Scherrer n'utilise pas la largeur à mi-hauteur de la raie, mais sa largeur intégrale, c'est à dire le rapport de l'aire de la raie par son intensité apparente. Comme il est plus aisé de déterminer la largeur à mi-hauteur d'une raie que sa largeur intégrale, on exprime généralement la formule de Scherrer avec la largeur à mi-hauteur et on introduit le facteur K qui est le rapport entre les deux largeurs.

Dans le cas d'une gaussienne avec un écart-type σ , la largeur intégrale vaut $\beta_{int} = \sigma\sqrt{2\pi}$. Compte tenu de la relation entre la largeur à mi-hauteur β et σ ($\beta = 2\sigma\sqrt{2\ln 2}$), on remplace β_{int} par $\frac{\beta}{K}$ où $K = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \approx 0,94$. Le même traitement appliqué à une pseudo-Voigt, qui est la forme de raie la plus utilisée, donne un facteur $K \approx 0,89$. Certains emploient donc la valeur intermédiaire 0,9 indépendamment de la forme de raie.

Dans le cas des carbones turbostratiques, les choses ne sont pas aussi simples : la raie 100 n'existe pas à proprement parler, à la place il y a une raie 10 fortement asymétrique en direction des grands angles (**figure 2.2.2**).

Pour comprendre l'origine de cette asymétrie, il faut regarder ce qu'il se passe dans l'espace réciproque du graphène. L'espace réciproque est la transformée de Fourier en trois dimensions de l'espace réel (positions des atomes). Les dimensions sont alors inversées. Par conséquent, un volume dans l'espace réel devient un point dans l'espace réciproque, un plan devient une ligne, une ligne devient un plan et un point devient un volume.

La représentation d'un feuillet de graphène dans l'espace réciproque est donc un ensemble de lignes orientées suivant l'axe Z^* et situées aux sommets d'un hexagone comme le montre la **figure 2.2.3**. Ces lignes sont en fait à plus proprement parler des cylindres dont le profil radial est une gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est, elle, inversement proportionnelle à L_a . Leur profil longitudinal est lui aussi en forme

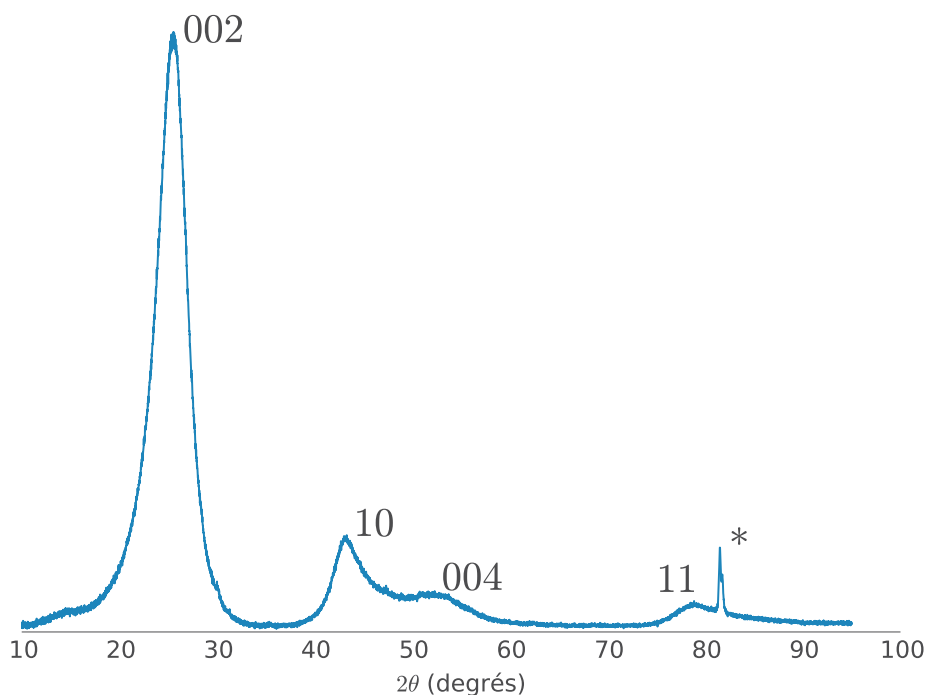


Figure 2.2.2 Diffractogramme d'un coke de brai turbostratique (température de recuit : 1000 °C). À la place des raies hkl on a des raies hk asymétriques vers les grands angles. Le label « * » indique un artéfact de mesure.

de gaussienne dont la largeur à mi-hauteur est, elle, inversement proportionnelle à l'épaisseur du feuillet dans l'espace réel et qui correspond au diamètre d'un atome de carbone¹⁶

Lorsque deux feuillets sont superposés avec une rotation l'un par rapport à l'autre d'un angle α autour de l'axe Z, il se forme deux systèmes de lignes réciproques décalées d'un angle α ainsi que des nœuds correspondants aux plans $00l$ (cf **figure 2.2.4**).

Ainsi, à chaque fois qu'un graphène vient s'empiler, un nouveau système de lignes s'ajoute. Si ces feuillets s'empilent turbostratiquement, c'est à dire en formant un angle quelconque les uns par rapport aux autres, l'ensemble des lignes réciproques

¹⁶ L'épaisseur d'un graphène unique est sujette à débat. Elle est en toute rigueur égale au diamètre d'un atome de carbone, mais il est commun qu'elle soit prise égale à la distance de Van-Der-Waals entre deux plans (0,335 nm).

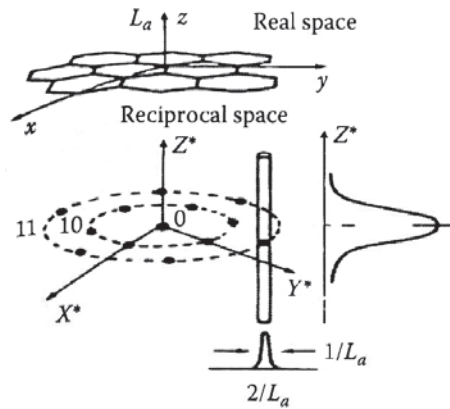


Figure 2.2.3 Espace réciproque d'un feuillet de graphène d'extension L_a .

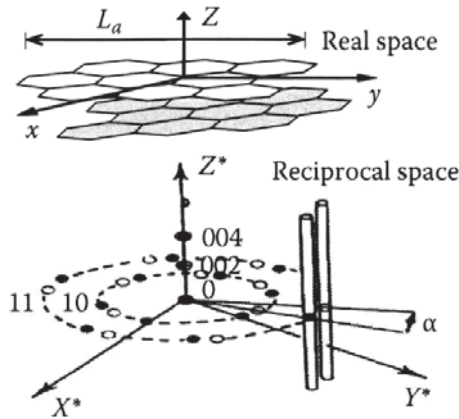


Figure 2.2.4 Espace réciproque de deux feuillets de graphène tournés d'un angle α l'un par rapport à l'autre.

finira par former une série de cylindres concentriques comme illustré par la **figure 2.2.5**.

Le diagramme de diffraction associé à une irradiation perpendiculaire à l'axe Z (axe normal aux feuillets de graphènes) sera une coupe de l'espace réciproque selon le plan P_1 de la **figure 2.2.5** et est illustré par la **figure 2.2.6**. Il s'agit de nœuds correspondant aux réflexions $00l$ au centre et de lignes correspondant aux réflexions hk de part et d'autre.

Lorsque le matériau commence à graphiter, c'est à dire qu'un ordre d'empilement se met en place, les lignes se transforment en bâtonnets centrés sur chacune des positions hkl . La longueur de ces bâtonnets est inversement proportionnelle à l'empilement cohérent des graphènes. Finalement, lorsque le matériau est un parfait

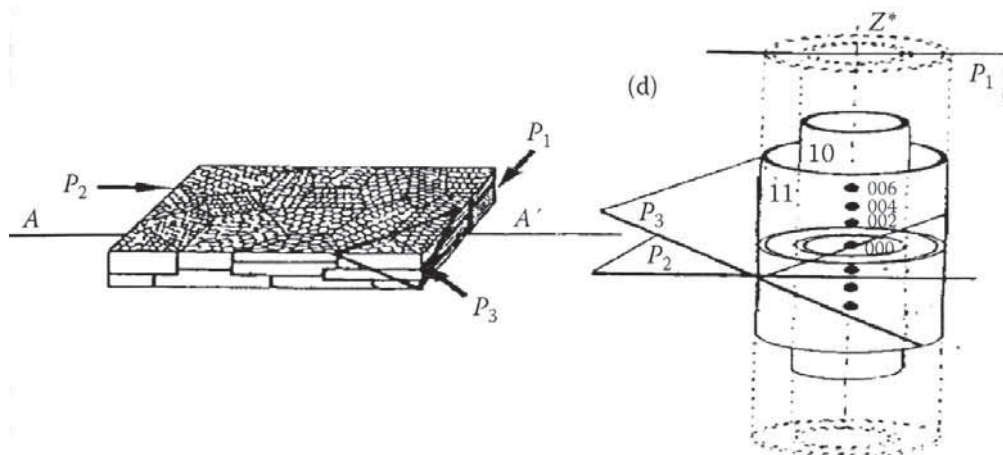


Figure 2.2.5 Espace réciproque d'un empilement turbostratique de graphènes.

graphite, il n'y a plus que des nœuds plus ou moins sphériques dont le diamètre est inversement proportionnel à la taille du cristallite selon la direction de la réflexion.

Dans le graphite, l'empilement est cohérent, c'est à dire que les feuillets s'empilent avec un ordre répétitif, noté *ABA* (voir [figure 2.2.8](#)) où tous les atomes équivalents du feuillet *A* se retrouvent à la même position dans le troisième feuillet *A* avec un feuillet intermédiaire *B* décalé d'une longueur de liaison C–C dans la direction de cette liaison.

Dans le cas d'un matériau désordonné ou dans le cas d'une poudre, les cristallites ont une orientation quelconque par rapport au faisceau. Dans ce cas, le réseau réciproque de chaque cristallite a lui aussi une orientation quelconque et le réseau réciproque global résultant est une série de sphères concentriques. Pour les sphères formées à partir des cylindres *hk*, le profil de leurs coquilles ne sera pas symétrique. La [figure 2.2.9](#) illustre ce fait : les lignes réciproques étant tangentes à la sphère, leurs intensités ne contribuent pas à l'intérieur de la sphère, mais à l'extérieur, elles se croisent cumulant ainsi leur intensités respectives. Comme l'intensité des lignes réciproques n'est pas constante sur l'ensemble de leur longueur, mais qu'elle est gaussienne avec leur maximum au point de contact de la sphère, l'intensité résultante va elle aussi en décroissant au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la sphère. Le maximum quant à lui ne se situe pas au point de contact car en ce point une seule ligne contribue, mais il est légèrement décalé à l'extérieur, là où deux lignes se croisent et que la somme de leurs intensités est encore supérieure à l'intensité maximale d'une seule ligne. La conséquence de ceci est que, pour un carbone turbostratique, la position d'une réflexion *hk*, marquée par son maximum d'intensité, est décalée vers les grands angles (donc vers les plus petites valeurs de d_{hk}) par rapport à la valeur réelle qui est donnée par la position de la réflexion *hk0*

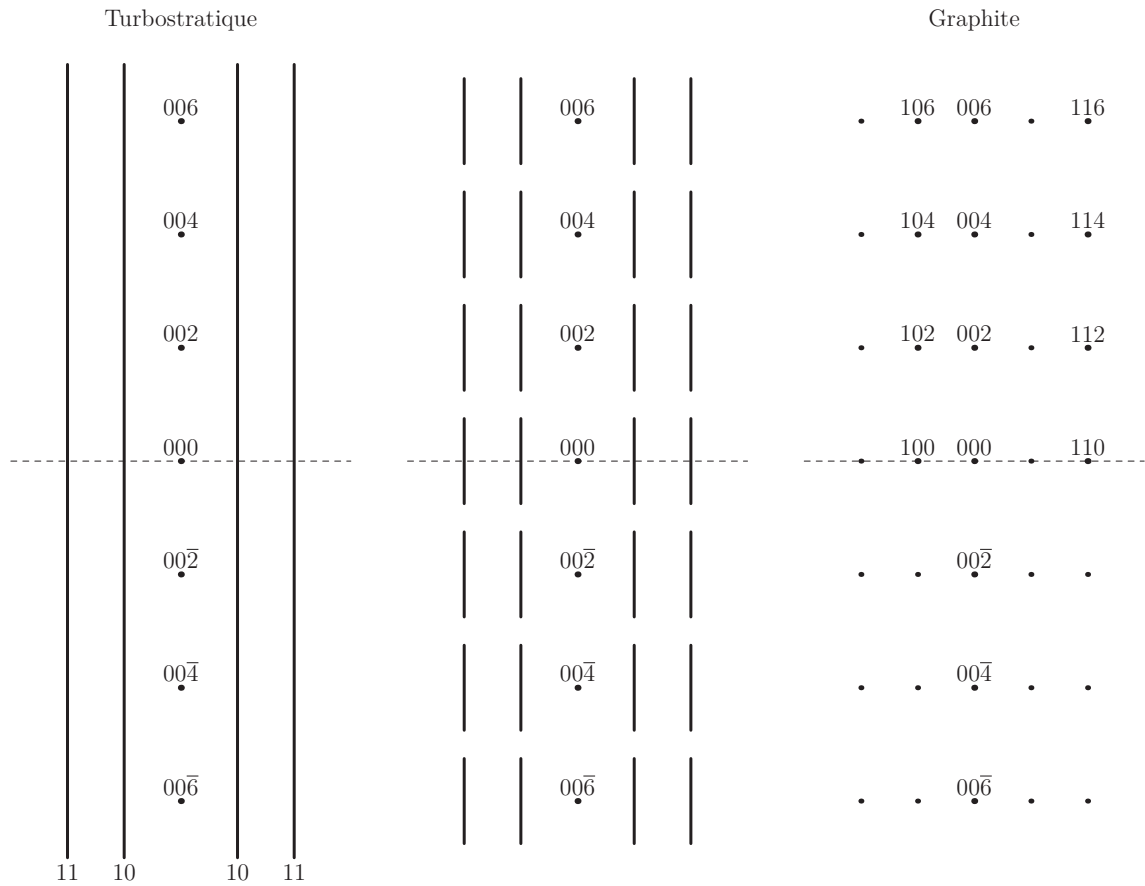


Figure 2.2.6 Schémas de l'évolution du diagramme de diffraction d'un empilement de graphènes « vu sur la tranche » par les RX au cours de son évolution d'une structure turbostratique (à gauche) vers une structure graphitique (à droite). Un cas réel de diagramme de diffraction correspondant au cas intermédiaire est donné par la **figure 2.2.7**.

correspondante du graphite. Ce décalage n'est donc pas à relier à une variation du réseau graphénique, qui reste inchangé.

1 *Détermination des L_a par DRX : modèle « standard »*

mesures de diffraction des rayons X que nous avons effectuées ont été réalisées en configuration Bragg–Brentano avec une source au molybdène sur des échantillons préparés sous forme de poudre. Le diffractogramme obtenu est donc un profil d'intensité du réseau réciproque que nous venons de décrire.

Si le profil d'une raie est directement relié à la taille de cristallite dans le cas où la cohérence est tridimensionnelle, cela n'est plus le cas dans le cas où elle n'est que bi-dimensionnelle comme pour la raie 10 de nos coques.

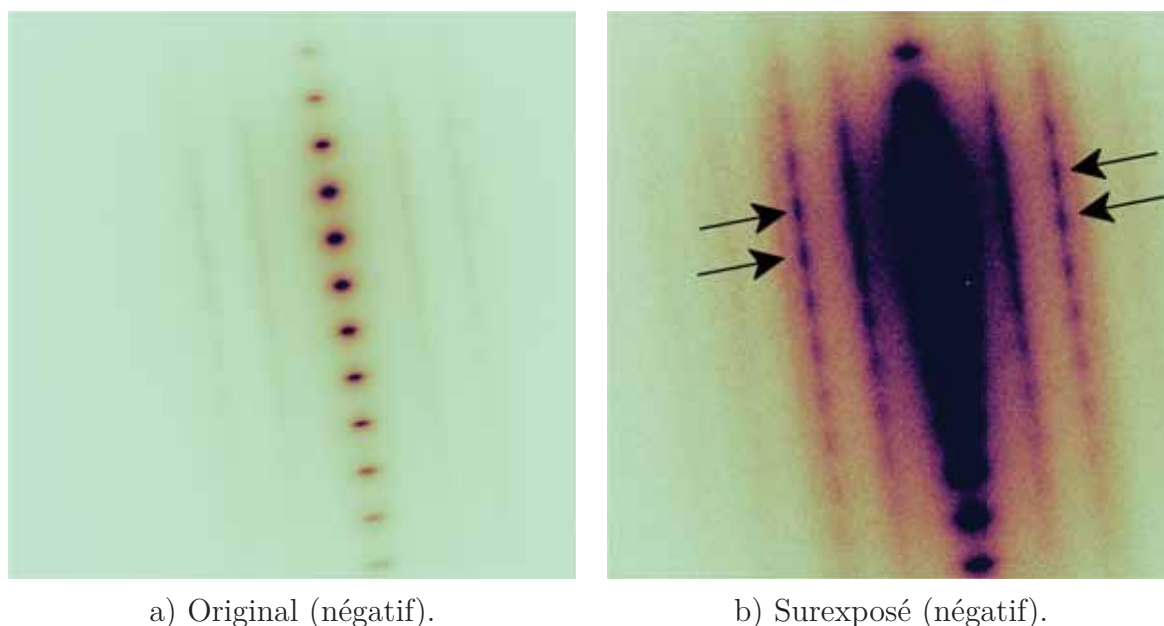


Figure 2.2.7 Images en négatif de la diffraction d'une zone¹⁷ du LRe traité à 2100 °C montrant qu'à cette température, la structure n'est plus que partiellement turbostratique, puisque l'intensité le long des lignes réciproques hk présentent (flèches) des maxima périodiques (à rapprocher du schéma intermédiaire de la **figure 2.2.6**).

Dans une publication de 1941, Warren [12] a établi une formule de profil de raie pour les empilements turbostratiques, et a montré que la relation entre la largeur à mi-hauteur de ce profil et la taille de cristallite L_a était de la même forme que la formule de Scherrer, mais avec un facteur de 1,84. En 1966, il apporte une correction à son modèle. Auparavant basé sur des feuillets de forme rectangulaire, il est désormais basé sur des feuillets de forme circulaire. Ce changement le conduit à réviser son coefficient qui passe de 1,84 à 1,77, soit une correction de $-3,8\%$.

Pour effectuer l'ajustement du diffractogramme, nous¹⁹ avons employé le logiciel Topas. Pour les échantillons traités jusqu'à 2000 °C, correspondant au domaine de la carbonisation secondaire, nous avons utilisé des Pseudo-Voigt pour les raies 00 l , et pour la raie 10 une combinaison de fonctions de Pearson de type VII fractionnées²⁰ au profil asymétrique. Le but de cette combinaison n'était pas d'obtenir un modèle ayant une signification physique, mais d'avoir un ajustement correct du diffractogramme pour approximer la forme de la raie 10 et en mesurer la largeur à mi-hauteur avec une macro écrite en VBA²¹. L'avantage d'utiliser un ajustement par

¹⁹ Cette tâche a été réalisée par nos partenaires du LCTS de Bordeaux.

²⁰ *split Pearson VII*: pour une même position, on considère les parties gauche et droite comme deux fonctions de *Pearson VII* ayant des paramètres différents ce qui rend le profil asymétrique.

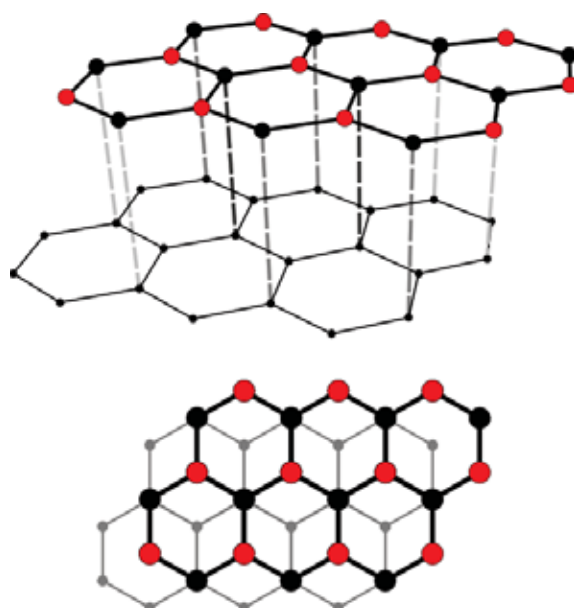


Figure 2.2.8 Vue en perspective (en haut) et en projection (en bas) de deux graphènes dans l'ordre AB du graphite. Les atomes rouges de la couche du dessus sont ceux situés en regard du centre d'un hexagone de la couche du dessous. ([source Wikipedia¹⁸](#)).

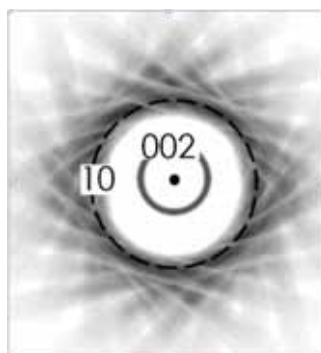


Figure 2.2.9

rapport à la méthode décrite par Warren où la mesure à mi-hauteur se fait directement sur les données²², c'est que la présence d'une raie 004 n'a plus d'influence sur celle-ci.

²¹ Visual Basic for Applications: le langage de macro de Microsoft Office.

²² À l'époque de Warren il n'y avait pas d'ordinateur permettant de faire des ajustements de courbe.

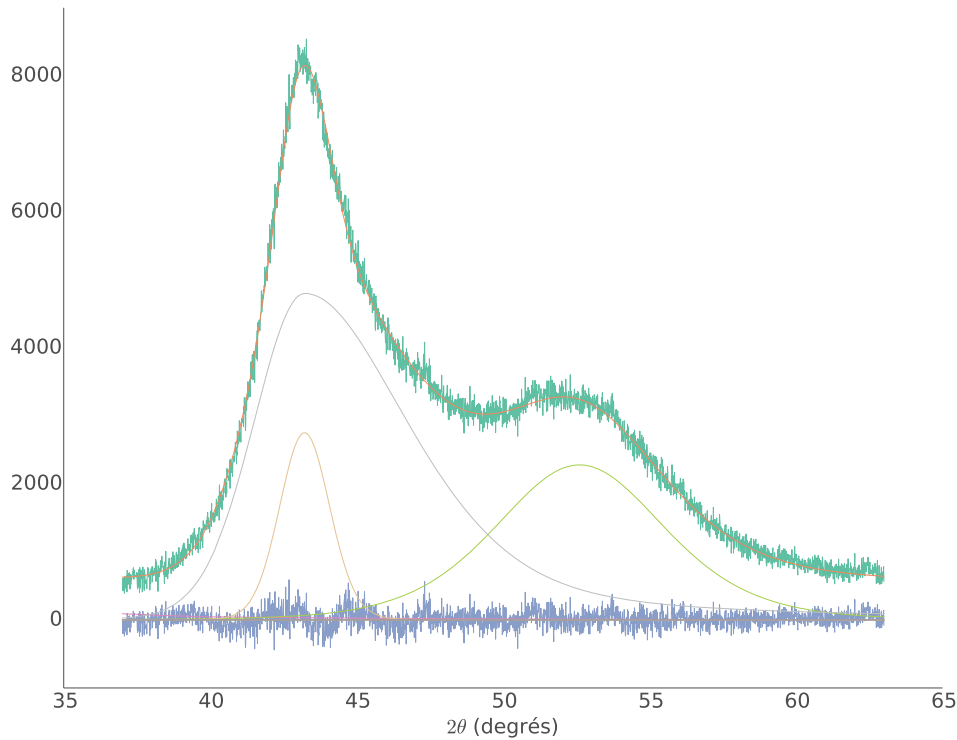


Figure 2.2.10 Coke traité à 1000 °C. N'ayant pas de fonction permettant d'ajuster le profil de la raie 10, une combinaison de plusieurs profils est utilisée.

Pour les échantillons traités à une température supérieure à 2000 °C, nous avons utilisé des Pseudo-Voigt pour chaque raie et utilisé le facteur correctif de Scherrer classique (0, 89).

Si chacune des deux méthodes semble donner des résultats cohérents au niveau de l'ordre de grandeur et au niveau de l'évolution relative des échantillons, le passage de l'une à l'autre pose problème. En effet, bien que relativement soudain, le passage de l'ordre bi-dimensionnel (turbostratique) à l'ordre tri-dimensionnel (graphitique) n'en est pas moins graduel pour un ensemble de paires de couches[14], or il n'y a pas de méthode intermédiaire que nous puissions appliquer. Il apparaît donc sur la **figure 2.2.11**, une discontinuité entre 1900 et 2000 °C pour laquelle la taille de cristallite chute et passe de 10.7 nm à 9.9 nm alors qu'un tel comportement est impossible. Nous savons que l'emploi de la formule de Scherrer a ses limites quant à la représentation des tailles de cristallite compte tenu de ses approximations, mais nous nous attendons tout de même à un comportement cohérent sur une série de recuits d'un même échantillon.

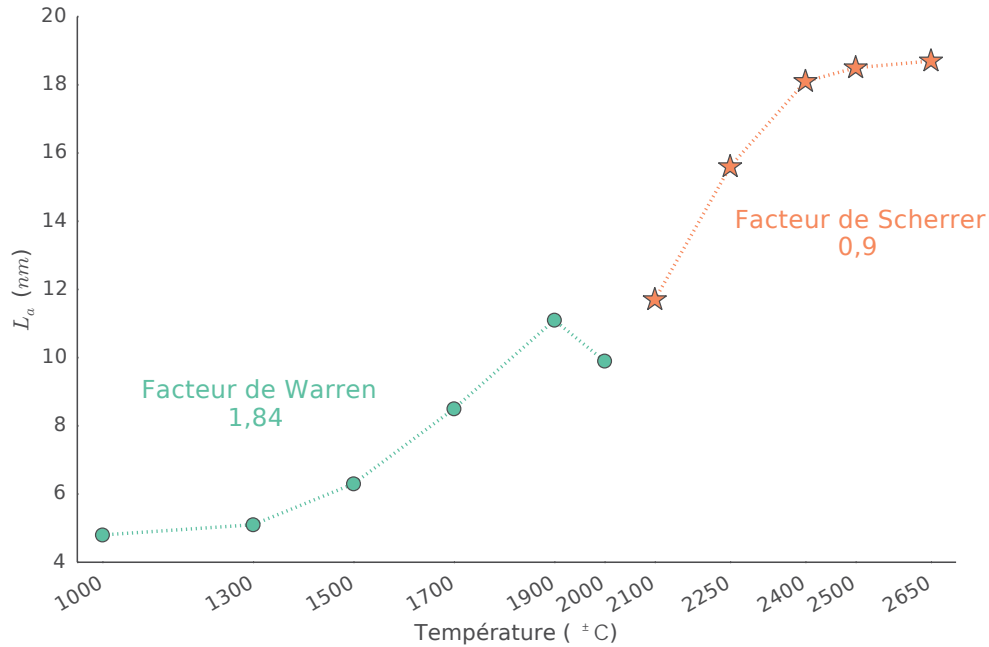


Figure 2.2.11 Tailles des cristallites L_a en fonction de la température de recuit. Les tailles ont été obtenues par mesure de diffraction des rayons X.

Un indicateur du degré de graphitisation est la distance inter-feuillet. En effet, dans le graphite, un atome sur deux d'un feuillet se retrouve dans le creux d'un cycle du feuillet du dessous ; de cette manière, la distance entre le plan moyen de chaque feuillet est minimale et vaut 3.354 \AA . À partir du moment où l'empilement est turbostratique, la plupart des atomes du feuillet supérieur se retrouvent en face à face avec ceux du feuillet inférieur ce qui a pour conséquence d'augmenter la distance inter-feuillet. Cette distance est variable, mais sa valeur minimale lorsque deux feuillets sont tournés l'un par rapport à l'autre (turbostratique) est de 3.44 \AA . Cette distance peut être déterminée à l'aide de la position des pics $00l$ et de la formule de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin(\theta) = n \lambda \quad [2.5]$$

- d_{hkl} = distance inter-feuillet entre les plans hkl nm
- θ = angle de Bragg rad
- λ = longueur d'onde de la radiation nm
- n = nombre entier

Comportement d'un matériau carboné traité thermiquement

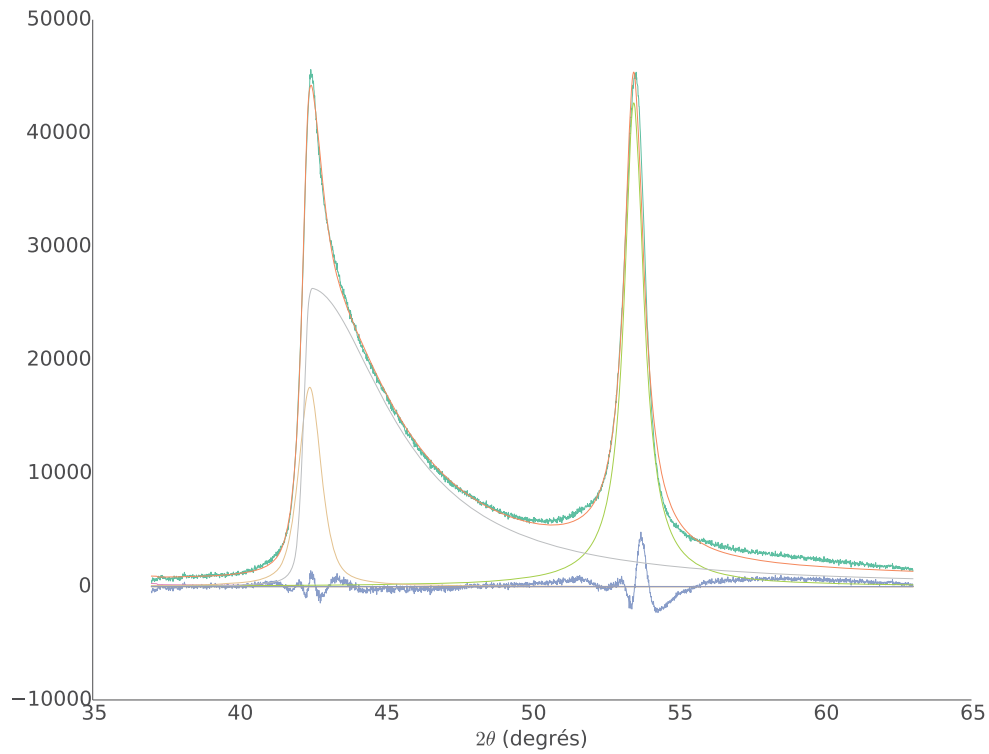


Figure 2.2.12 Coke traité à 2000 °C. Il ne semble toujours pas y avoir de raie 101 indiquant un ordre graphitique expliquant l'utilisation du facteur de Warren encore à cette température.

Comportement d'un matériau carboné traité thermiquement

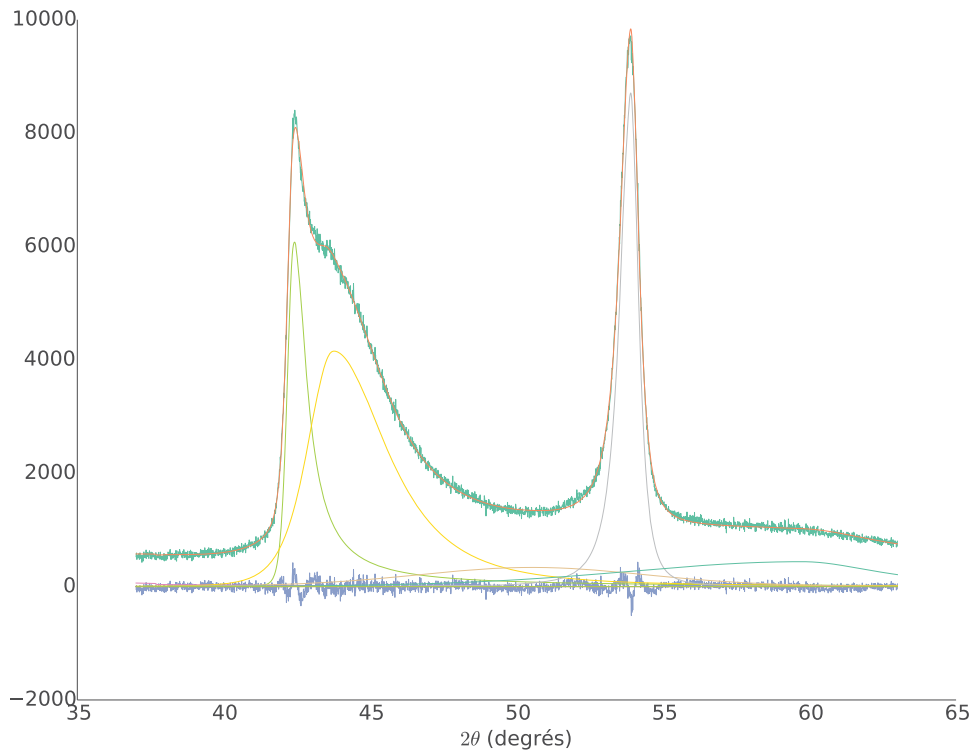


Figure 2.2.13 Coke traité à 2100 °C. La raie 101 apparaît indiquant le début de l'ordre graphitique. On utilise donc le facteur de Scherrer.

Comportement d'un matériau carboné traité thermiquement

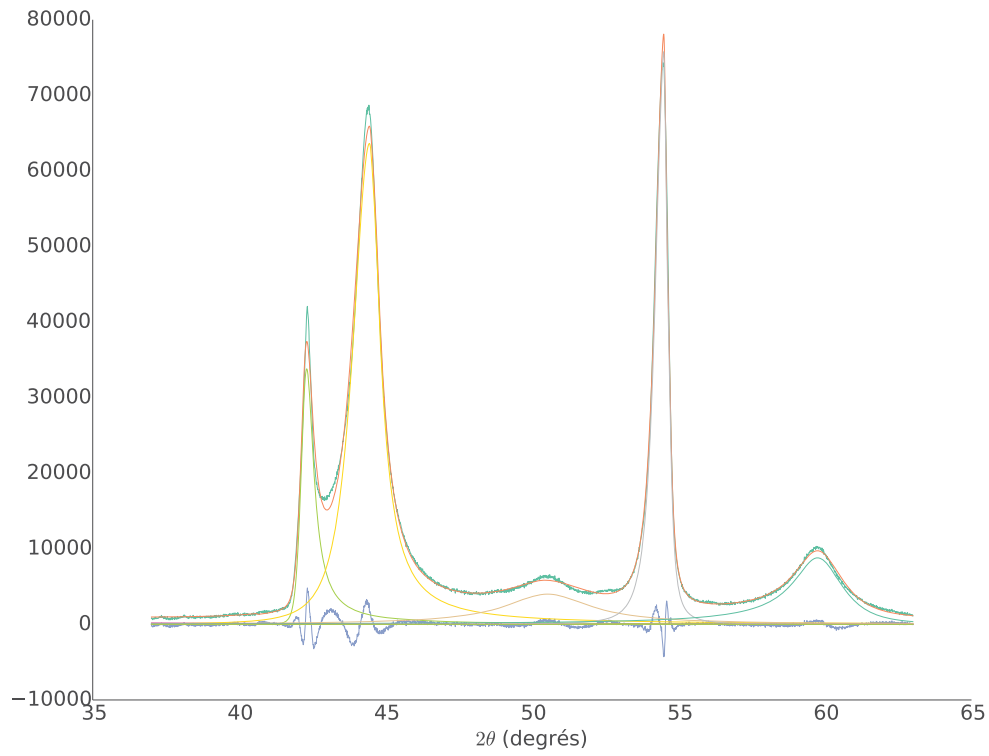


Figure 2.2.14 Coke traité à 2650 °C. À cette température, le diffractogramme est proche de celui d'un graphite.

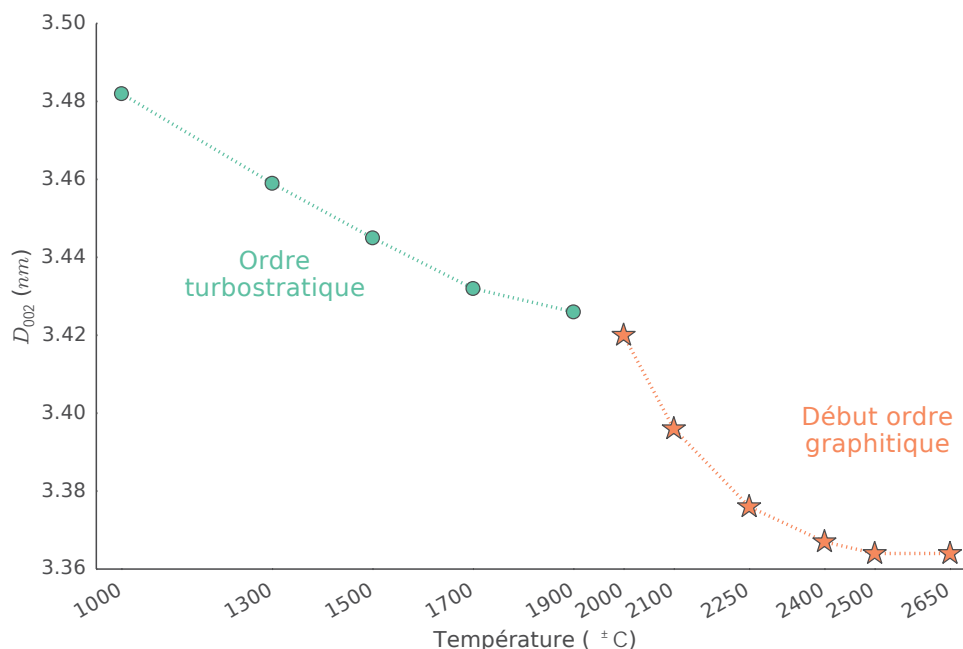


Figure 2.2.15 Distance inter-feuillet (D_{002}) en fonction du recuit

Il faut cependant faire attention à l'interprétation de cette valeur qui reste une valeur moyenne : un matériau ayant à la fois des empilements turbostratiques et graphitiques pourra avoir une distance inter-feuillet apparente comprise entre 3,354 Å et 3,44 Å, mais en réalité, aucune paire de feuillets n'aura ces derniers séparés d'une telle distance. La **figure 2.2.15** donne l'évolution de ce paramètre avec la température de recuit. On peut voir qu'il est en baisse constante jusqu'à 2500 °C où il se stabilise. Il est également intéressant de noter que sa décroissance est plus rapide à partir de 2000 °C ce qui correspond également à l'apparition des raies hkl sur les diagrammes de diffraction et donc à l'ordre tri-dimensionnel. Le **tableau 2.1** reporte les valeurs de L_a et d_{002} obtenus par la diffraction des rayons X.

2 Détermination des L_a par DRX : modèle à deux états

Le modèle qui est utilisé dans ce qui précède pour ajuster au mieux les diffractogrammes de RX tout au long de la transformation thermique d'un précurseur carboné graphitable présente plusieurs inconvénients :

- Il utilise des valeurs discrètes de K (celui de Warren, égal à 1,84, puis celui de Scherrer, égal à 0,89) alors que, la graphitisation étant progressive au niveau du

matériau, le passage de l'état turbostratique à l'état graphitique devrait s'accompagner d'un facteur K continûment variable de 1,84 à 0,89. C'était le sens de la modification de leur propre modèle de 1941 proposée par Warren et Bodenstein en 1966, qui préconisait un facteur variable en fonction de la valeur de L_a .

- Le passage à l'une puis l'autre des valeurs discrète de K est arbitrairement fixé à 2000 °C, et provoque une rupture de pente dans le suivi de L_a en fonction de la température de traitement (voir [figure 2.2.11](#)) qui n'a pas de sens au niveau du matériau.
- D'une manière générale, les choix expérimentaux pour réaliser la modélisation des diffractogrammes ne tient pas compte de la réalité du comportement physique du matériau.

Nous avons donc essayé de proposer un autre modèle tenant compte de cette réalité physique, en particulier le fait que la graphitisation est un phénomène globalement progressif et probabiliste. Pour cela, toujours en utilisant le logiciel TOPAS, nous avons considéré que :

- Des paires de graphènes pouvaient déjà apparaître dans l'ordre AB dans le domaine de la carbonisation secondaire, donc avant le domaine de la graphitisation, ce qui implique la possible co-existence de réflexions 100 et 101 symétriques, en sus de la bande 10 asymétrique.
- Des paires de graphènes pouvaient encore être trouvées dans l'ordre turbostratique même au sein du domaine de la graphitisation, ce qui implique la possible co-existence de la bande 10 asymétrique en sus des réflexions caractéristiques de l'ordre tridimensionnel 100 et 101 (et 102).
- Pour intégrer le fait que le passage de l'état turbostratique à l'état graphitique ne se fait pas en même temps pour toutes les paires de graphènes d'un même empilement cohérent, ce qui induit l'aspect globalement progressif de la graphitisation (voir [paragraphe 2.2.1](#)). Ceci implique que les L_a des graphènes impliqués sont les mêmes, quel que soit leur état, turbostratique ou graphitique. Pour rendre compte de cela, la largeur à mi-hauteur de la partie interne de la bande 10, considéré comme ayant un demi-profil symétrique et qui n'est que modérément affectée par l'effet de la rotation des lignes réciproques 10 (voir [figure 2.2.16](#)), doit être prise égale à celle de la réflexion 100. Le grand avantage de ce critère est qu'il permet de s'affranchir des facteurs de correction de Warren, et de ne plus utiliser que le facteur de profils de pseudo-Voigt, soit $K = 0,9$.

- La position des réflexions symétriques 101 et $\bar{1}01$ est fixée aux valeurs cristallo-graphiques (celles fournies par le facteur de structure et que l'on peut trouver dans les fiches JCPDS²³).
- La position de la bande asymétrique 10 est laissée flottante mais contrainte à des valeurs d'angles de diffraction qui ne peuvent être qu'égales ou supérieures à la valeur de la réflexion 100²⁴. Cette liberté donnée à la position de la bande 10 est pour rendre compte du décalage vers les grands angles de son maximum d'intensité par rapport à celui de la réflexion 100 dont la raison a été mentionnée au **paragraphe 2.2.1**, et qui doit progressivement se réduire avec le degré de graphitisation croissant.

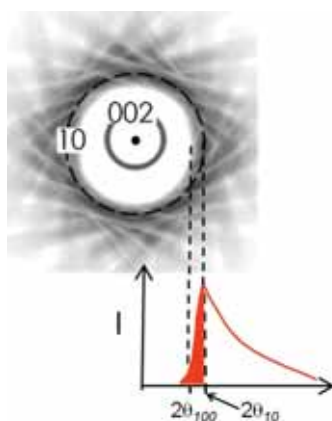


Figure 2.2.16 Schéma reprenant celui de la **figure 2.2.9** expliquant le profil asymétrique des bandes hk (ici 10) et illustrant le décalage d'intensité vers les grands angles du maximum d'intensité pour la bande 10 par rapport à la réflexion 100. La partie interne de la bande hk (en rouge) est considérée égale à un demi-profil symétrique.

²³ Joint Committee on Powder Diffraction Standards

²⁴ Dans la pratique, il n'a pas été possible d'imposer que l'angle 2θ correspondant au maximum d'intensité de la bande 10 soit nécessairement égal ou supérieur à l'angle de diffraction de la réflexion 100. Pour contourner le problème, il a été décidé d'imposer que la valeur 2θ la bande 10 soit égale à celle de la réflexion 100 sitôt que la modélisation trouvait une valeur pour la première qui soit inférieure à celle de la seconde, ce qui est physiquement impossible. Comme ce cas ne se produisait que pour des températures de traitement élevées (≥ 2250 °C) au sein du domaine de graphitisation, donc pour lesquelles le décalage en angle des maxima d'intensité pour 10 et 100 est de plus en plus faible, cela revenait à peu près au même.

Comportement d'un matériau carboné traité thermiquement

Pour le reste, les conditions de traitement sont les mêmes que pour le premier modèle. Les diagrammes de diffraction et leurs modélisations obtenues selon ce modèle « à deux états » sont donnés dans les figures **2.2.17** à **2.2.19** suivantes, pour la gamme d'angles de diffusion 2θ de ~ 37 à 63° .

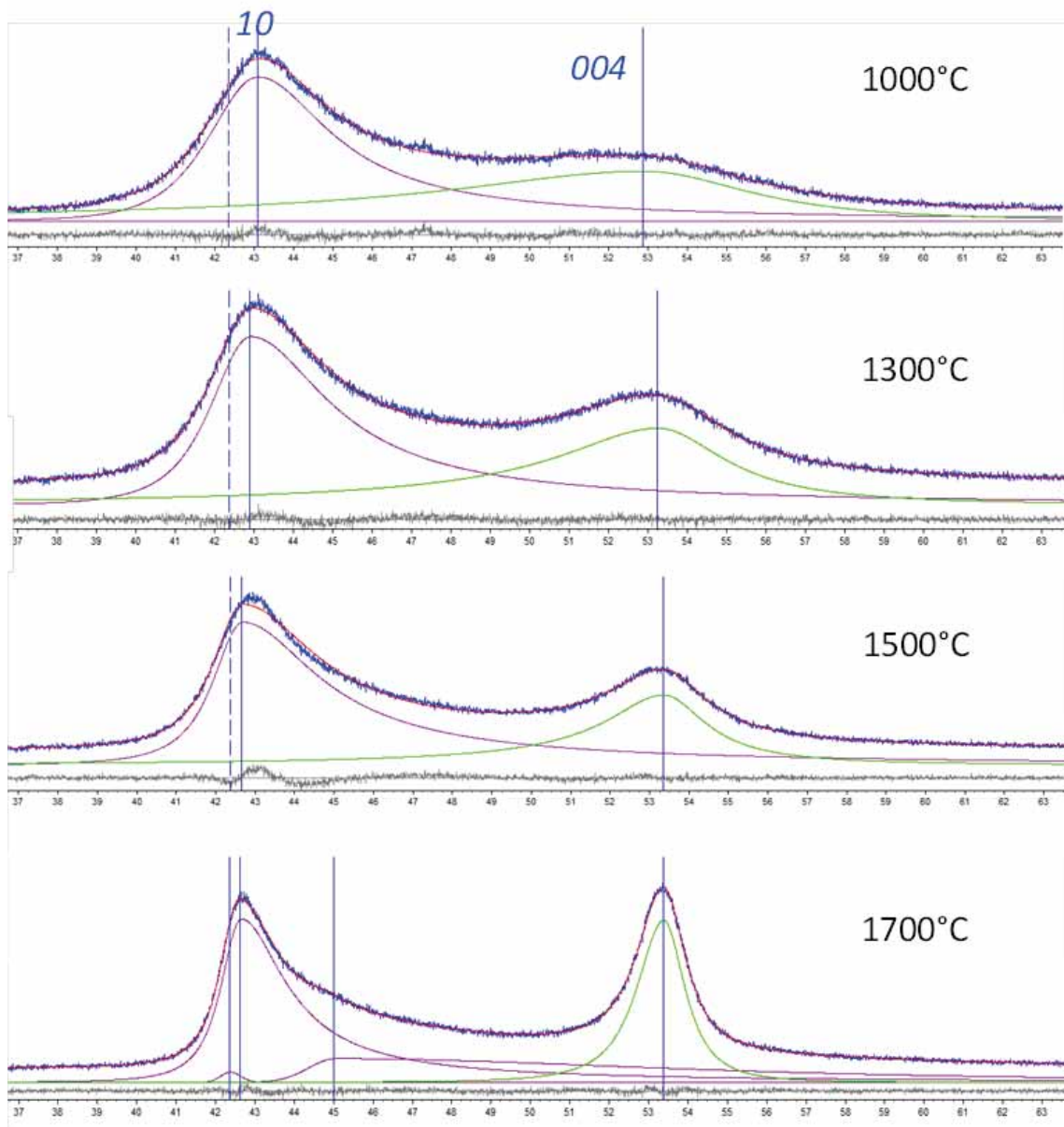


Figure 2.2.17 Diffractogrammes des RX pour le domaine de la carbonisation secondaire, et leur modélisation par le modèle à deux états. Les profils bleus sont les diffractogrammes expérimentaux, les profils rouges sont les diffractogrammes modèles résultants, les autres lignes (en violet, vert...) sont les profils modélisés pour les différentes bandes ou réflexions. Le diffractogramme expérimental à 1000 °C est le même que celui de la [figure 2.2.10](#).

Comportement d'un matériau carboné traité thermiquement

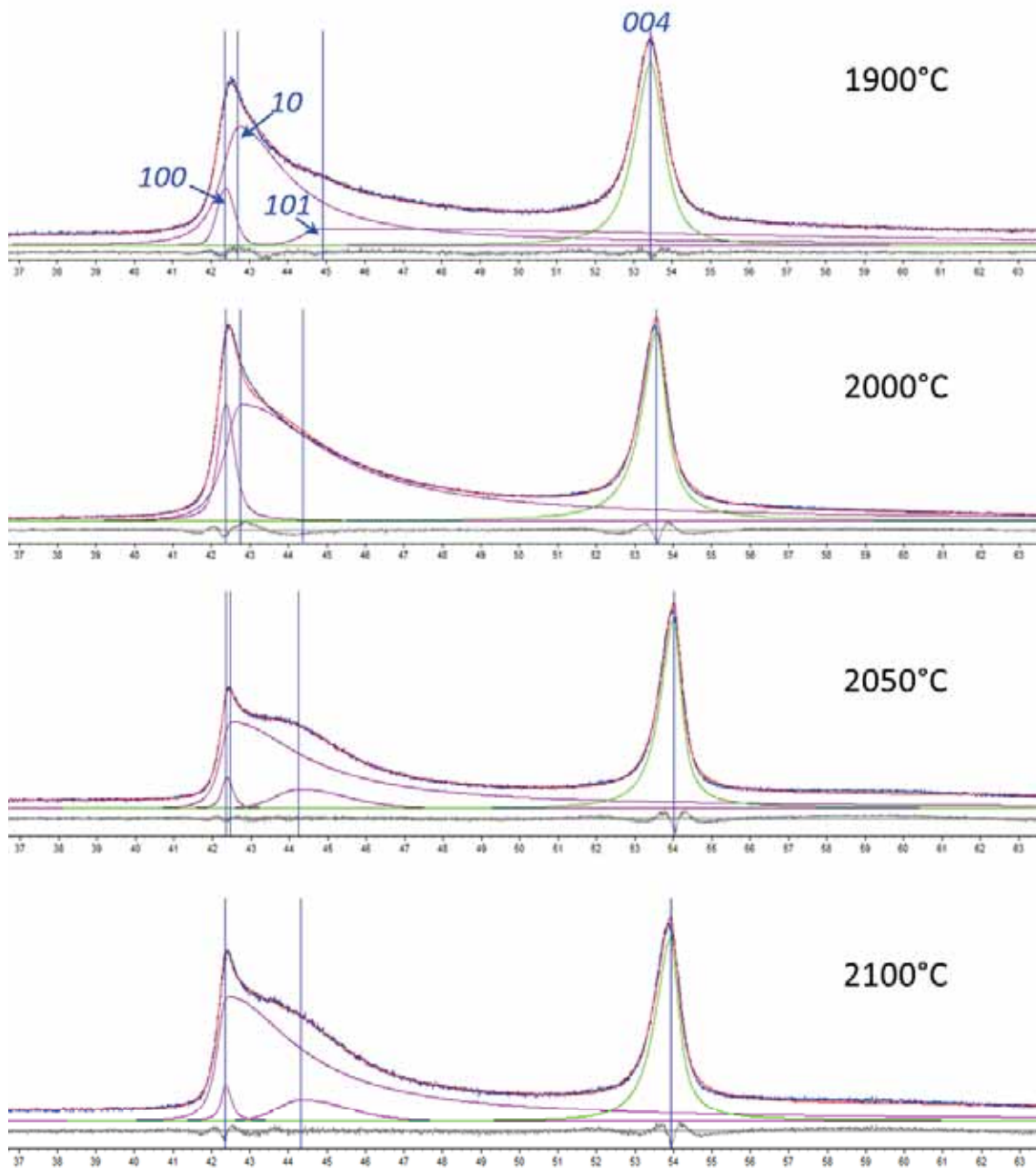


Figure 2.2.18 Diffractogrammes des RX pour le domaine de transition entre la carbonisation secondaire et la graphitisation, et leur modélisation par le modèle à deux états. Les profils bleus sont les diffractogrammes expérimentaux, les profils rouges sont les diffractogrammes modèles résultants, les autres lignes (en violet, vert...) sont les profils modélisés pour les différentes bandes ou réflexions. Les diffractogrammes expérimentaux à 2000 °C et 2100 °C sont les mêmes que celui des figures 2.2.12 et 2.2.13 respectivement.

Comportement d'un matériau carboné traité thermiquement

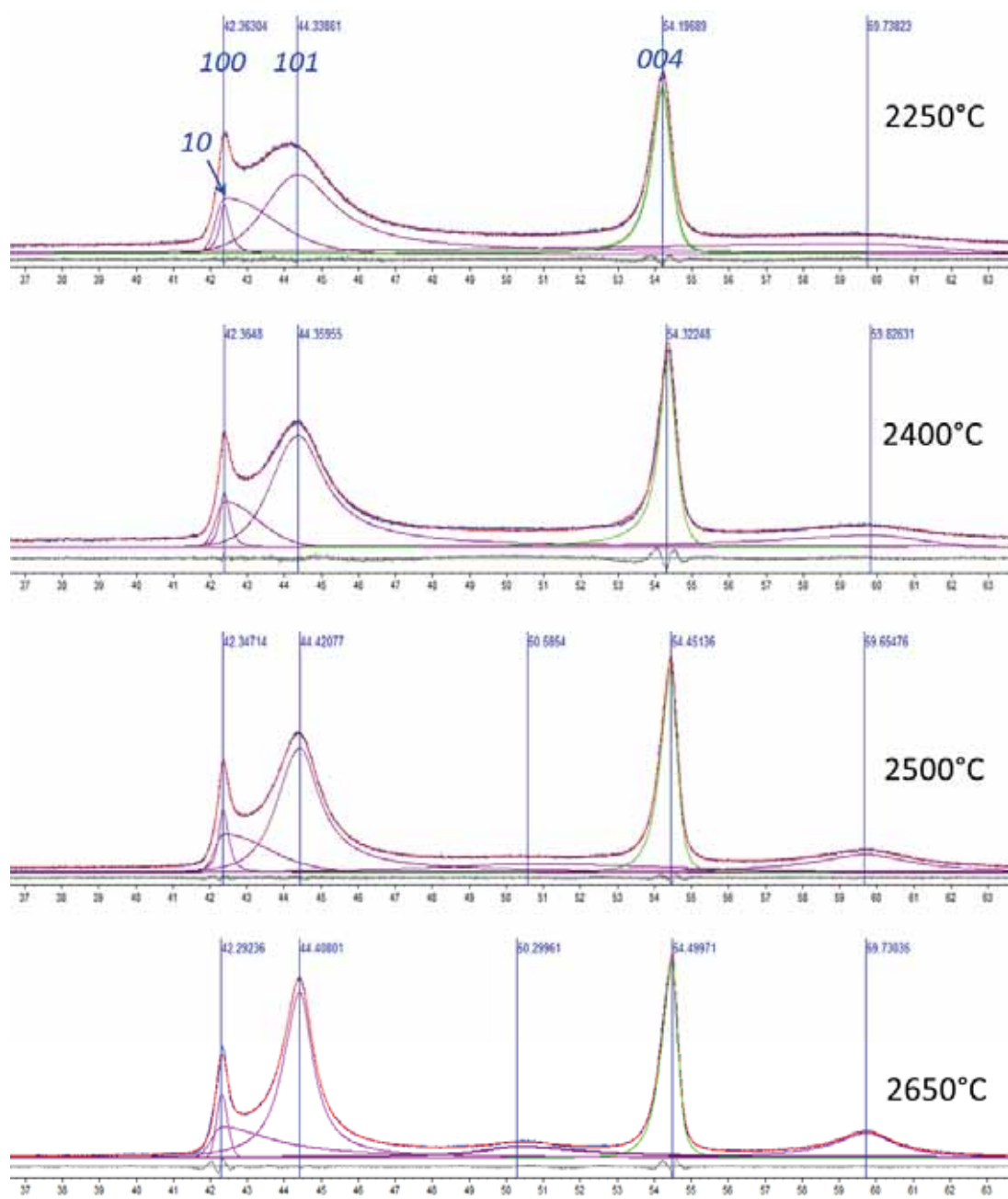


Figure 2.2.19 Diffractogrammes des RX pour le domaine la graphitisation, et leur modélisation par le modèle à deux états. Les profils bleus sont les diffractogrammes expérimentaux, les profils rouges sont les diffractogrammes modèles résultants, les autres lignes (en violet, vert...) sont les profils modélisés pour les différentes bandes ou réflexions. Le diffractogramme expérimental à 2650 °C est le même que celui de la [figure 2.2.14](#).

D'avantage encore que pour la série des diffractogrammes déjà reportés dans le **paragraphe 2.2.1** précédent, la superposition de diffractogrammes expérimentaux permet de visualiser l'évolution attendue du signal avec la température croissante, c'est-à-dire la transformation progressive de la bande 10 en deux réflexions 100 et 101, ainsi que le déplacement progressif de la réflexion 004 (deuxième ordre de la réflexion 002) vers les grands angles dû à l'occurrence croissante de la transformation de la nature de la superposition des paires de graphènes de turbostratique en graphitique. On constate par ailleurs que la duplication des diffractogrammes expérimentaux par les diffractogrammes modèles est en général excellente, avec une contribution progressivement décroissante d'une bande 10, qu'on retrouve cependant jusqu'à 2650 °C. A l'exception près des diffractogrammes à 1900 et 2000 °C du domaine de transition, la série des diffractogrammes de 1000 à 2100 °C reproduit bien le comportement attendu de la bande 10, à savoir le décalage angulaire initial important de son maximum d'intensité par rapport à la position « vraie » (celle de la réflexion 100) puis la résorption progressive de ce décalage avec le traitement thermique croissant.

Fort de cette modélisation satisfaisante, et comme prévu dans les critères du modèle (voir plus haut), nous avons calculé les L_a pour les différents diffractogrammes en utilisant la formule de Scherrer (**formule 2.4**) en considérant l'unique valeur $K = 0.89$, soit à partir de la réflexion 100, soit à partir de la partie gauche (« internes ») des bandes 10 quand la réflexion 100 était absente. Les résultats sont reportés dans le **tableau 2.1**, ainsi que dans la **figure 2.2.20**.

On constate que les valeurs de L_a selon les deux modèles se distinguent assez nettement, surtout au-delà de 2000 °C. La **figure 2.2.20** compare les deux séries de valeurs dans un graphe du type de la **figure 2.2.11**, donc en fonction de la température.

Température (°C)	d_{002} (Å)	Modèle 1		Modèle 2	
		L_a (nm)	K (sans unité)	L_a (nm)	K (sans unité)
1000	3,482	4,8	1,84	6,4	0,9
1300	3,459	5,1	1,84	7,8	0,9
1500	3,445	6,3	1,84	10,6	0,9
1700	3,432	9,5	1,84	15,6	0,9
1900	3,426	11,1	1,84	18	0,9
2000	3,420	9,9	1,84	19,5	0,9
2100	3,396	11,7	0,9	36,6	0,9
2250	3,376	15,6	0,9	34,6	0,9
2400	3,367	18,1	0,9	35,8	0,9
2500	3,364	18,5	0,9	35,1	0,9
2650	3,364	18,7	0,9	29	0,9

Tableau 2.1 Comparaison des valeurs de tailles de domaine obtenues par les modèles « standard » et « à deux états », respectivement.

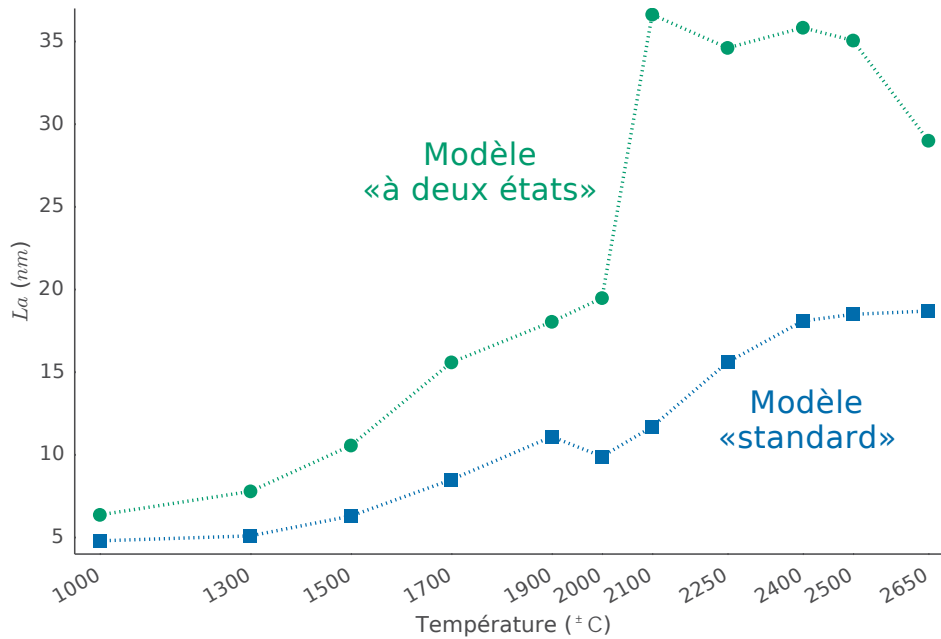


Figure 2.2.20 Comparaison de l'évolution des valeurs de L_a avec la température obtenues selon les deux types de modélisation « standard » et « à deux états ».

La **figure 2.2.20** montre qu'un résultat positif du modèle à deux états est de faire disparaître les perturbations constatées pour le modèle standard dans cette même zone et dues au changement de valeurs pour le facteur K (voir **tableau 2.1**). Il reste que le saut de valeur pour L_a qui se produit dans la zone de transition (au-delà de 2000 °C) est très important, trop peut-être, pour que ces valeurs soient plus proches de la réalité que celles obtenues par le modèle 1. Pourtant, le modèle 2 (à deux états) est plus proche de la réalité physique que le modèle 1. Par ailleurs, comme le montre la **figure 2.2.21**, cette différence entre les deux approches ne vient pas d'une différence dans la qualité de duplication des diffractogrammes expérimentaux par les modèles. Dans les deux cas, l'accord est excellent, avec de valeurs Rwp ²⁵ qui oscillent entre ~ 3 et $\sim 7\%$ en fonction des températures.

²⁵ *R-weighted pattern* : ce test quantifie le désaccord entre le diffractogramme expérimental et son modèle. Pour un désaccord total, $Rwp = 100\%$.

Comportement d'un matériau carboné traité thermiquement

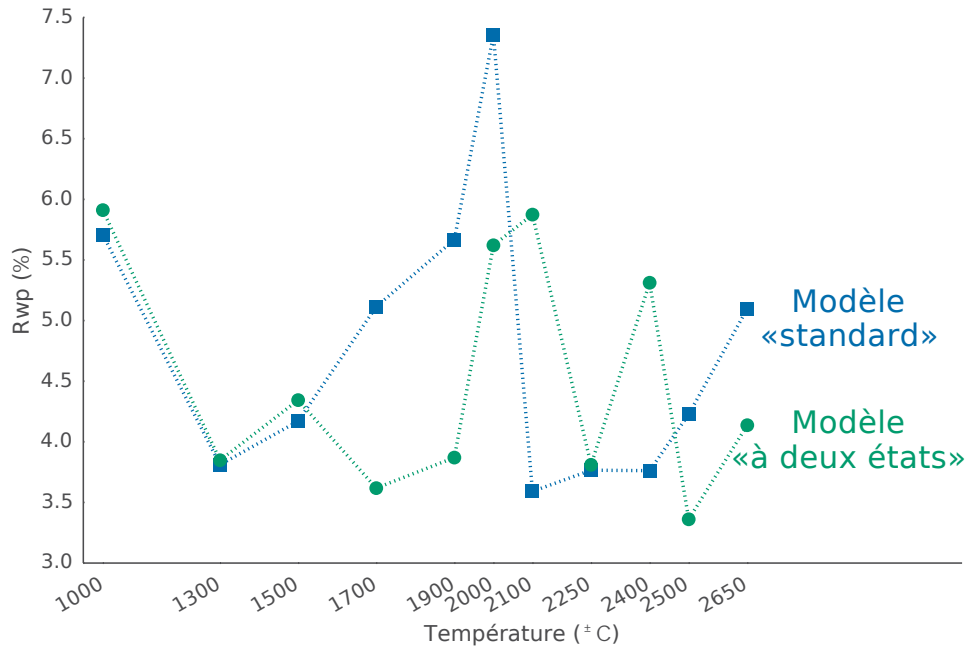


Figure 2.2.21 Comparaison entre les deux modèles pour un résultat de test R_{wp} .

2.3 Conclusion

Nous avons vu dans cette partie les processus de *carbonisation* et de *graphitisation* d'un précurseur carboné graphitable. Notre étude au WAXS a montré que la réorganisation des atomes de carbone au sein des graphènes se déroulait principalement entre 510 et 900 °C avec l'apparition dans les *RDF* de pics correspondants aux pics d'un graphène simulé. Nous avons également rappelé la structure particulière des matériaux carbonés, notamment le fait qu'ils soient composés d'un empilement de structures bidimensionnelles — les graphènes — qui peut être aléatoire (empilement *turbostratique*) ou ordonné (empilement *graphitique*) ou encore un mélange des deux. La structure turbostratique, par l'absence de cohérence dans une des trois dimensions de l'espace conduit à un diagramme de diffraction des rayons X particulier, avec des réflexions à deux indices (*hk* au lieu de *hkl*) qui produisent des raies au profil asymétrique. La complexité de ce profil et — avec la température — l'apparition à la fois progressive (à l'échelle d'un ensemble de graphènes) et soudaine (à l'échelle d'une paire de graphènes) d'empilements cohérents apportant une contribution qui est elle symétrique, rend l'ajustement du diagramme de diffraction difficile. À cette difficulté s'ajoute également le fait que la nature de cette asymétrie ne permet pas d'employer la formule de Scherrer qui relie la largeur intégrale d'une raie à la taille apparente des cristallites — généralement exprimée avec un facteur de forme et la largeur à mi-hauteur — mais une relation avec la largeur à mi-hauteur et un facteur multiplicatif appelé le facteur de Warren. Il faut donc décider à partir de quel moment on utilise la méthode de Warren ou la méthode de Scherrer — ce qui en pratique revient à choisir un facteur ou un autre. Il est généralement admis que le passage de l'une à l'autre des méthodes se fait aux alentours de 2000 °C, température charnière entre la fin de la *carbonisation secondaire* et le début de la graphitisation. Cette température correspond pour nos échantillons à une taille apparente de cristallite L_a d'une dizaine de nanomètres. Cette transition reste cependant relativement arbitraire et nous avons vu que cela introduit une imprécision dans la détermination de la taille de cristallite (puisque nous avons une taille qui diminue entre 1900 et 2000 °C alors que nous aurions dû avoir une augmentation).

Pour pallier les inconvénients de cette approche standard, nous avons proposé une approche de modélisation dite « à deux états » permettant de s'affranchir du recours à plusieurs valeurs pour le facteur K tout en tentant de respecter au mieux la nature du matériau et des phénomènes physiques qui s'y déroulent, ce que ne fait pas l'approche précédente à plusieurs égards. Bien que la qualité de cette nouvelle modélisation est excellente (et au moins aussi bonne que celle de l'approche standard), et bien que cette nouvelle approche fait disparaître les perturbations de corrélation générées par le modèle précédent dans la zone de transition entre carbonisation et

graphitisation, un grand écart est constaté dans les valeurs de L_a obtenues par les deux modèles, le modèle 2 fournissant des valeurs systématiquement supérieures à celles fournies par le modèle 1. Pour les températures élevées, cet écart dépasse même la fourchette de précision pourtant large (25% près) telle que reconnue par [Warren and Bodenstein \(1966\)](#) pour ce genre d'approche. Pour ne pas être en rupture avec les approches classiques de la littérature, et afin de pouvoir comparer tous nos échantillons entre eux alors que tous n'ont pu être confrontés à cette approche « à deux états », nous avons choisi de ne considérer dans les chapitres suivants que les valeurs de L_a obtenues par l'approche standard. Nous croyons cependant que l'approche « à deux états » mériterait d'être approfondie, améliorée, et confortée, avant que d'alimenter la réflexion sur la perception qu'ont différentes méthodes expérimentales (les RX pour ce chapitre, la spectrométrie Raman et la microscopie électronique par transmission pour les chapitres à suivre) et analytiques (par exemple les deux approches comparées ici) de la nature physique des domaines qualifiés de « cohérents ».

PARTIE 3

Raman

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser à la diffusion Raman des matériaux carbonés. Bien qu'un certain nombre d'éléments soit présent au second ordre²⁶ nous sommes uniquement intéressés au premier ordre qui nous a néanmoins apporté un certain nombre d'informations intéressantes.

La **spectroscopie Raman** est une technique qui consiste à étudier la diffusion inélastique de la lumière par un échantillon. Cette diffusion inélastique est le résultat de l'interaction indirecte²⁷ entre les photons du faisceau lumineux et les phonons du matériau.

Aux prémices de la technique, on utilisait comme source de lumière une lampe à décharge de mercure et on plaçait l'échantillon dans une chambre aux parois réfléchissantes comportant un petit orifice par lequel la lumière diffusée était récupérée.

Depuis son invention, on utilise un laser ce qui permet d'avoir une source de lumière cohérente et la collecte se fait à l'aide d'un objectif de microscope focalisé sur le point d'impact. L'utilisation de cet objectif, fait que le terme *spectroscopie par microscopie Raman* est parfois employé, bien que ce soit de plus en plus rare.

Enfin, un spectromètre permet l'analyse de la lumière en fonction de sa fréquence.

Historiquement, **Tuinstra et Koenig** [4], ont fait une série de mesures sur du graphite et d'autres matériaux carbonés présentée dans leur publication de 1970. Ils ont observé deux bandes à respectivement 1355 cm^{-1} et 1575 cm^{-1} , la première n'étant présente que sur les matériaux polycristallins ou défectueux. Ils ne donneront pas de nom à ces bandes, ceci sera fait par **Vidano et Fischbach** [15] en 1978.

La bande à 1575 cm^{-1} est une bande caractéristique de la vibration des liaisons entre les atomes de carbone telle que décrite dans la **figure 3.1.1a**. Elle fut donc appelée par la suite « bande G » pour *graphite*.

La bande à 1355 cm^{-1} semblait apparaître uniquement en présence de défauts. C'est pourquoi elle reçut le nom de « bande D » pour *defect*. Tuinstra et Koenig l'attribuèrent à la « respiration » des hexagones composant le feuillet de graphène (**figure 3.1.1b**) comme ce fut confirmé par **Piscanec et al.** [16] en 2004.

Cependant, ce mode de vibration n'est théoriquement pas Raman-actif et aucune bande ne devrait être observée à la fréquence correspondant à la bande D.

²⁶ *c*-à-*d* faisant intervenir deux phonons et qui dans le cas du carbone correspond aux fréquences se trouvant au-delà de 1630 cm^{-1} , fréquence la plus élevée des phonons de ce matériau.

²⁷ l'interaction se fait par l'intermédiaire d'une excitation électronique

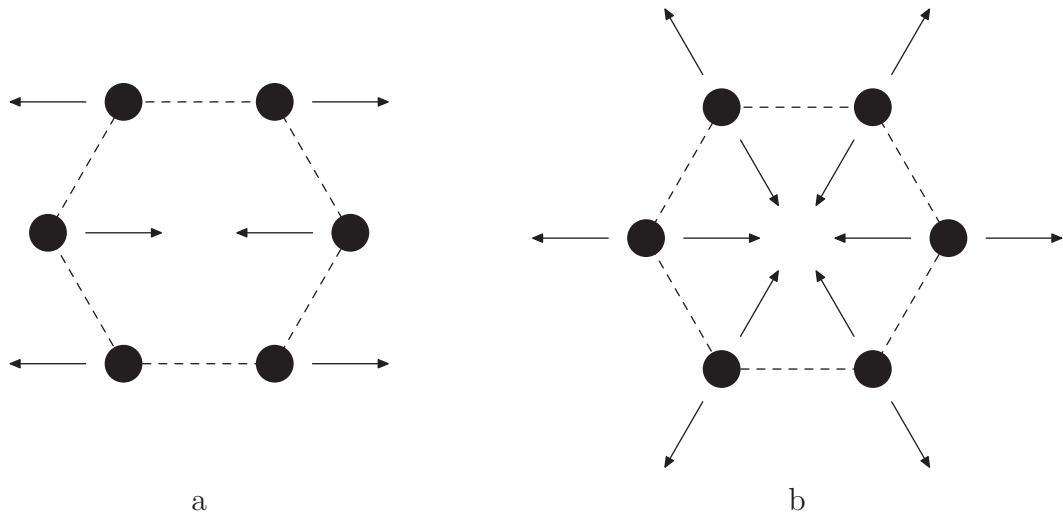


Figure 3.1.1 Vibrations à l'origine des bandes G (a) et D (b).

Plusieurs explications ont été données quant à l'origine de l'activation de la bande D , mais aucune n'expliquait de façon satisfaisante la variation de sa position avec l'énergie d'excitation du laser observée par Vidano *et al.* [17] en 1981. Bien qu'une explication basée sur un phénomène de double résonance fut avancé pour la première fois en 1987 par Baranov *et al.* [18], quelques erreurs [19] ont fait que cette publication ne reçut pas grand écho²⁸. C'est en 2000, que Thomsen et Reich [20] ont publié un article qui sera alors accepté par la communauté.

²⁸ et certainement aussi par ce qu'elle fut publiée dans un journal Russe.

3.2 Théorie

3.2.1 Lois de conservation

Les lois de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement sont d'une importance capitale pour comprendre l'effet Raman.

Considérons un photon incident d'énergie $\hbar\omega_i$ et de quantité de mouvement $\hbar\vec{k}_i$ ainsi qu'un phonon du matériau d'énergie $\hbar\omega$ et de quantité de mouvement $\hbar\vec{q}$; la conservation de la quantité de mouvement s'écrit :

$$\hbar\vec{k}_i = \hbar\vec{k}_s \pm \hbar\vec{q} \quad [3.1]$$

Et la conservation de l'énergie :

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\omega \quad [3.2]$$

Il y a deux cas :

- le photon incident crée un phonon : il perd de l'énergie en faveur du phonon, $\omega_s < \omega_i$ et le signe de nos équations est positif.

On parle de processus *Stokes*.

- le photon incident absorbe un phonon : il gagne de l'énergie en défaveur du phonon, $\omega_s > \omega_i$ et le signe de notre équation est négatif.

On parle de processus *Anti-Stokes*.

Le signal du processus Stokes étant plus intense, c'est en général celui-ci qui est mesuré. Nous allons donc considérer ce cas, ce qui rendra en outre la lecture des équations **3.1** et **3.2** plus aisée.

En simplifiant ces équations par \hbar et en se plaçant du point de vue du phonon pour un processus Stokes, on obtient :

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_s \quad [3.3]$$

$$\omega = \omega_i - \omega_s \quad [3.4]$$

3.2.2 Règle de sélection fondamentale

Les longueurs d'onde utilisées pour la spectroscopie Raman vont de l'ultra-violet (230 nm) à l'infra-rouge (1000 nm), ce qui est très grand devant le paramètre de

maille a du graphite (0,142 nm). La norme du vecteur d'onde étant inversement proportionnelle à la longueur d'onde, le vecteur d'onde associé aux photons mis en œuvre dans le processus Raman est par conséquent négligeable comparé à la dimension de la première zone de Brillouin ($2\pi/a$). Compte tenu de l'équation 3.3 le vecteur d'onde du phonon est à plus forte raison négligeable ce qui nous conduit à la *règle de sélection fondamentale* :

$$\vec{q} \sim \vec{0} \quad [3.5]$$

Seuls les phonons ayant un vecteur d'onde proche du centre de la zone de Brillouin (point Γ) pourront participer au processus Raman.

Il ne faut pas confondre la *règle de sélection fondamentale* avec les *règles de sélection Raman* qui elles, sont liées à la polarisation de la lumière incidente, la lumière diffusée et la symétrie de la structure cristallographique de l'échantillon.

Ordres multiples

Lorsque plusieurs phonons entrent en jeu, la loi de conservation de la quantité de mouvement reste valable et pour N phonons d'indices i :

$$\sum_i^N \vec{q}_i = \vec{k}_i - \vec{k}_s \quad [3.6]$$

La règle fondamentale se généralise donc à :

$$\sum_i^N \vec{q}_i \sim \vec{0} \quad [3.7]$$

Dans ce cas, les phonons candidats au processus ne se limitent plus à ceux qui sont proches du point Γ . En effet, il est toujours possible de trouver un ensemble de vecteurs d'onde qui satisfasse la relation 3.7.

Dans le cas impliquant uniquement deux phonons, on parle de *second ordre*. Ils satisfont à la règle en ayant chacun un vecteur d'onde de même norme et direction, mais de sens opposés :

$$\vec{q}_1 + \vec{q}_2 \sim \vec{0} \Rightarrow \vec{q}_1 \sim -\vec{q}_2$$

Compte tenu de la conservation de l'énergie (équation 3.4), on peut distinguer deux cas :

- Si la fréquence des deux phonons est identique (les deux phonons sont issus de la même branche), alors on obtient un *mode harmonique*.

La bande harmonique est située à une fréquence double de celle de la bande qui serait issue d'un seul de ces phonons. Par convention, on nomme la bande harmonique en faisant précéder le nom de la bande fondamentale d'un 2. Par exemple, la bande $2D$ ²⁹ située à environ 2700 cm^{-1} est la bande harmonique de la bande D située à environ 1350 cm^{-1} .

- Si au contraire, les phonons ont des fréquences différentes, on obtient alors une *combinaison*.

On nomme alors la bande en mettant un signe + entre les noms des deux bandes fondamentales. Ainsi, la bande $D + G$, combinaison de la bande D à 1350 cm^{-1} et de la bande G à 1580 cm^{-1} , se situe à environ 2930 cm^{-1} .

3.2.3 Principe de la double résonance

Lorsqu'on regarde la courbe de dispersion des phonons du graphène autour du point Γ (**figure 3.2.1**), un seul phonon peut donner naissance à une bande Raman : la bande G à environ 1580 cm^{-1} . À la fréquence correspondant à la bande D (1350 cm^{-1}), il faut regarder autour du point K . Or, d'après la règle de sélection fondamentale, seuls les phonons proches du point Γ peuvent donner un effet Raman. Comment un phonon issu du point K peut-il alors donner naissance à cette bande ?

Pour le comprendre, il faut faire intervenir dans le processus un couple électron-trou et regarder la structure de bande des électrons du graphène.

L'idée, est que le photon incident crée une paire électron-trou et que cette paire se recombine en créant le photon diffusé après avoir subi une ou plusieurs interactions. Ces interactions sont soit inélastiques (avec variation d'énergie) lorsqu'elles se font avec un phonon, soit élastiques (sans variation d'énergie) lorsqu'elles se font avec un défaut ou un bord. Dans les deux cas, le vecteur d'onde est affecté. Pour que la recombinaison ait lieu, il faut que l'électron et le trou se retrouvent dans la même zone avec leurs vecteurs d'onde s'annulant. Enfin, pour que nous parlions d'effet Raman, il faut que l'énergie du photon émis soit différente de celle du photon incident. Ceci n'est possible que si au moins une des interactions est inélastique.

²⁹ L'origine de cette bande fut incertaine pendant de nombreuses années, aussi on la trouve parfois nommée « G' » ou « D^* » dans la littérature. L'utilisation du nom « G' » peut toute fois se justifier par le fait que cette bande n'a pas besoin de défaut pour être activée.

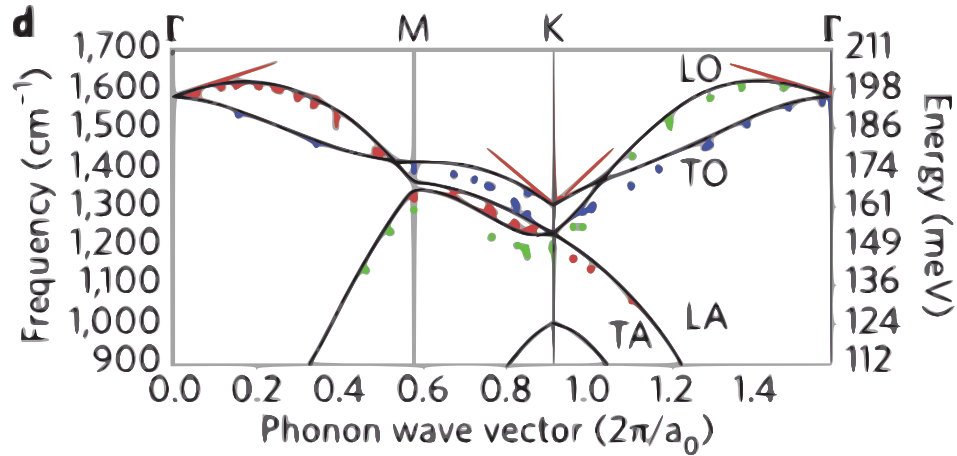


Figure 3.2.1 Courbe de dispersion des phonons dans le graphène (issue de **Ref.** [21]).

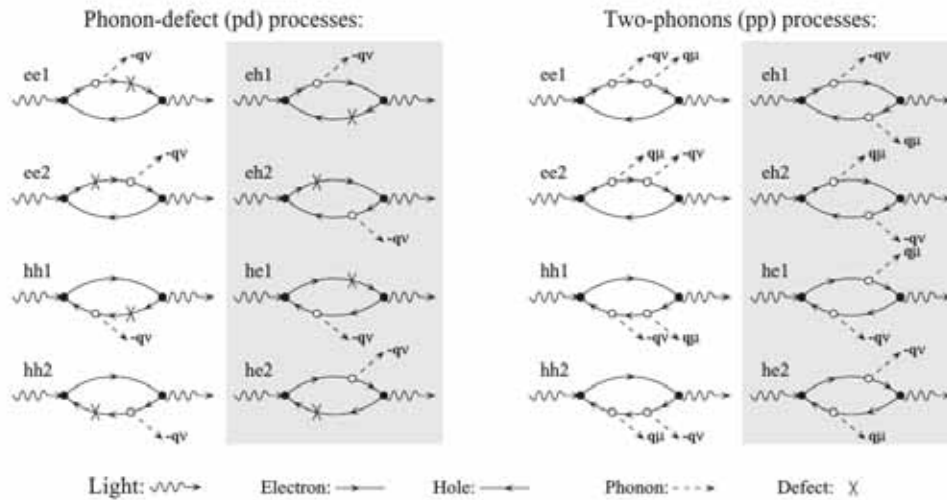


Figure 3.2.2 Diagrammes de Feynman des processus de doubles résonance (figure issue de **Ref.** [22]).

Prenons le cas où seul l'électron interagit (**voir figure 3.2.2**) :

a : La paire électron-trou se crée sous l'absorption du photon incident d'énergie $\hbar\omega_i$. On notera \vec{q}_e le vecteur d'onde de l'électron et \vec{q}_h celui du trou, sachant que $\vec{q}_h = -\vec{q}_e$.

b : L'électron interagit avec un phonon d'énergie $\hbar\omega$ ce qui change son énergie de

$\pm\hbar\omega$ selon s'il crée le phonon ou l'absorbe. Son vecteur d'onde est lui aussi changé en $\vec{q}_e + \vec{q}$ où \vec{q} est le vecteur d'onde du phonon.

c : L'électron rencontre alors un défaut qui le diffuse élastiquement en ne changeant que le sens de son vecteur d'onde qui redevient \vec{q}_e .

d : L'électron et le trou sont à nouveau dans une configuration $\vec{q}_e = -\vec{q}_h$ et peuvent se recombiner en émettant un photon d'énergie $\hbar\omega_i \pm \hbar\omega$.

Le processus que nous venons de décrire est parfois appelé un processus de type « ee » (électron-électron) car seul l'électron est acteur des interactions [22]. Un processus ne faisant intervenir que le trou est de type « hh » (hole-hole en anglais) et un processus où chacune des deux (pseudo-)particules interagissent est de type « eh » ou « he » selon l'ordre dans lequel les interactions se produisent. L'ensemble des possibilités est décrit dans la **figure 3.2.2**.

Si on considère un bord comme une ligne orientée selon \vec{y} dans un repère orthogonal (\vec{x}, \vec{y}) , alors c'est un objet très localisé selon \vec{x} et totalement délocalisé selon \vec{y} . Dans l'espace réciproque (espace des vecteurs d'ondes), ce sera l'inverse [23].

Un bord possède donc un vecteur d'onde qui selon l'axe parallèle à lui-même sera nul et selon l'axe perpendiculaire, sera quelconque.

Par conséquent, lorsqu'une (pseudo-)particule le heurte, il ne peut en modifier que la composante du vecteur d'onde qui lui est perpendiculaire. En revanche, il n'a pas de restriction quant à la valeur qu'il peut modifier.

Un défaut ponctuel aura lui un vecteur d'onde totalement délocalisé dans toutes les directions, il peut donc modifier de n'importe quelle manière le vecteur d'onde d'une (pseudo-)particule le heurtant.

Les calculs montrent que les processus mixtes (« eh » ou « he ») sont les plus probables [22]. Cela peut également se comprendre en regardant ce qui se passe dans l'espace réel : les deux (pseudo-)particules se déplaçant à la même vitesse (vitesse de Fermi), pour se retrouver au même endroit au même moment et ainsi se recombiner, elles doivent venir l'une vers l'autre en sens inverse tout en ayant parcouru la même distance. Dans le cas du processus mixte, (**figure 3.2.3a**), c'est effectivement le cas. Mais dans le cas du processus non-mixte (**figure 3.2.3b**), ce ne serait possible que si la (pseudo-)particule qui subit les interactions se déplaçait plus vite que celle qui n'en subit pas. Cependant, le principe d'incertitude fait que ça devient possible si les interactions se produisent dans une petite zone juste après la création et juste avant l'annihilation de la paire [24].

Pour le second ordre, comme par exemple la bande $2D$, le principe est le même. La différence est qu'à la place d'avoir une rétrodiffusion élastique par un défaut, on a une rétrodiffusion inélastique par un deuxième phonon (changement du vecteur d'onde et de l'énergie).

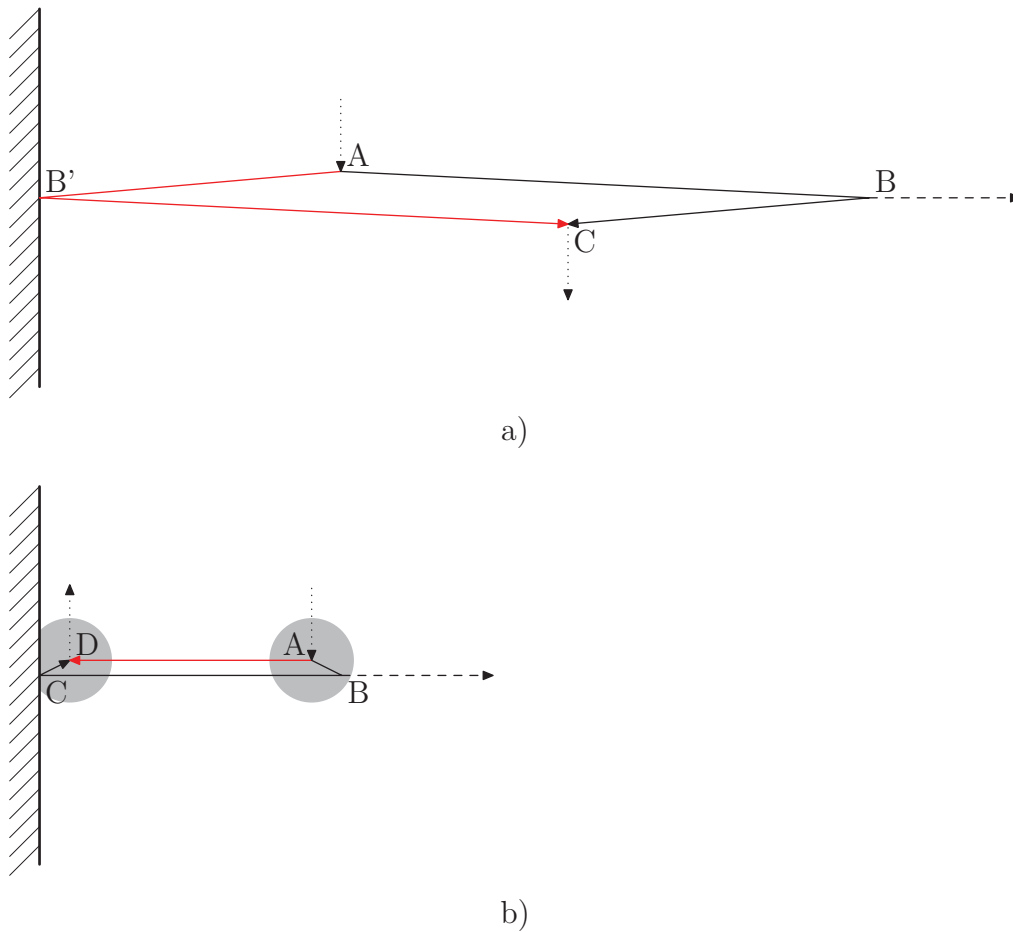


Figure 3.2.3 Processus de double résonance dans l'espace réel.

Pour plus de clarté, les points ont été séparés mais en réalité, ils sont tous alignés.

a) Un photon crée en A une paire électron-trou. L'électron et le trou partent à la même vitesse dans des directions opposées. En B une des deux particules interagit inélastiquement avec un phonon et l'autre particule est rétrodiffusée par un bord ou un défaut en B' . Les deux (pseudo-)particules se recombinent en C . Puisqu'elles ont toutes les deux subi une interaction, il s'agit d'un processus mixte.

b) Processus non-mixte où seule une des deux (pseudo-)particules subit les interactions (points B et C). Les zones grises correspondent aux zones où le principe d'incertitude s'applique autour des points de création et d'annihilation de la paire électron-trou (points A et D).

3.2.4 Cônes de Dirac

Les diagrammes de Feynman ([figure 3.2.2](#)) sont pratiques pour décomposer et visualiser les étapes, mais il est courant et plus complet de regarder une coupe de la dispersion électronique du graphène dans la première zone de Brillouin ([figure 3.2.7](#)). Il s'agit d'une représentation de la densité électronique avec dans le plan horizontal l'espace des vecteurs d'onde et dans le plan vertical l'espace des énergies.

Le réseau réciproque du graphène est lui-même un réseau hexagonal, comme son réseau direct ([figure 3.2.4](#)). La première zone de Brillouin est constituée d'un seul de ces hexagones et il est possible de ne considérer que deux sommets, les autres étant équivalents par symétrie. Il s'agit des points K et K' . En ces points, la bande de conduction et la bande de valence forment des cônes³⁰ qui se touchent en leurs sommets : ce sont les cônes de Dirac. Seuls les points appartenant aux bords des cônes correspondent à des états réels (ou états stables, à durée de vie non limitée) et la pente des cônes correspond à la vitesse de Fermi.

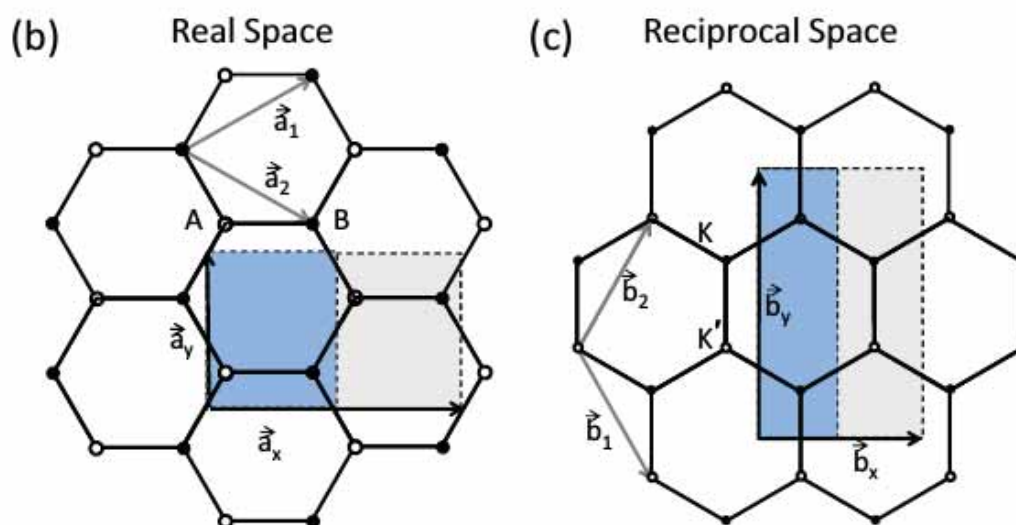


Figure 3.2.4 Espaces réel et espace réciproque du graphène avec les vecteurs de base qui permettent de les générer (figure issue de **Ref. [25]**).

Lorsque le photon arrive sur un électron de la bande de valence, il possède un vecteur d'onde négligeable et une énergie $\hbar\omega_i$. Il ne peut alors modifier l'état de

³⁰ en fait, plus l'énergie est élevée, plus les cônes se déforment. C'est l'effet trigonal [[error 1]].

l'électron qu'en lui conférant cette énergie, ce qui, dans notre représentation vecteur d'onde-énergie, fait passer ce dernier de la bande de valence à la bande de conduction selon une droite verticale. Pour pouvoir passer d'un état réel à un autre (un bord du cône de valence à un bord du cône de conduction), l'électron n'aura qu'un choix restreint de couples énergie-vecteur d'onde situés au voisinage du point K . Si le cône est symétrique, les valeurs possibles pour le vecteur d'onde correspondant à l'énergie forment un cercle, la direction du vecteur d'onde pouvant être quelconque (**figure 3.2.5**).

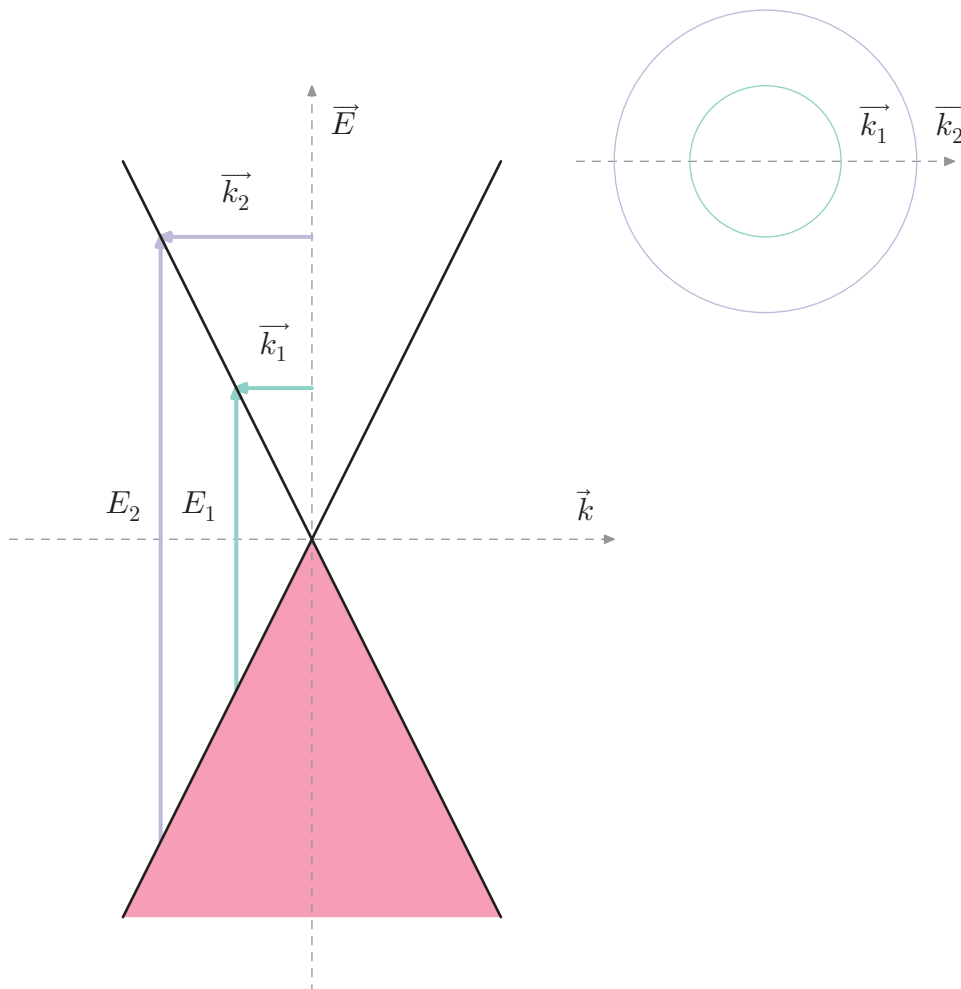


Figure 3.2.5 Cône de Dirac autour du point K .

La relation entre l'énergie et la norme du vecteur d'onde étant linéaire, plus le photon incident sera énergétique, plus le vecteur d'onde associé à la paire électron-trou sera grand ainsi que le vecteur d'onde du phonon avec lequel se fera l'interaction inélastique. Par conséquent, en faisant varier l'énergie du photon incident, on sélectionne une fréquence de phonon différente comme le montre la **figure 3.2.6**.

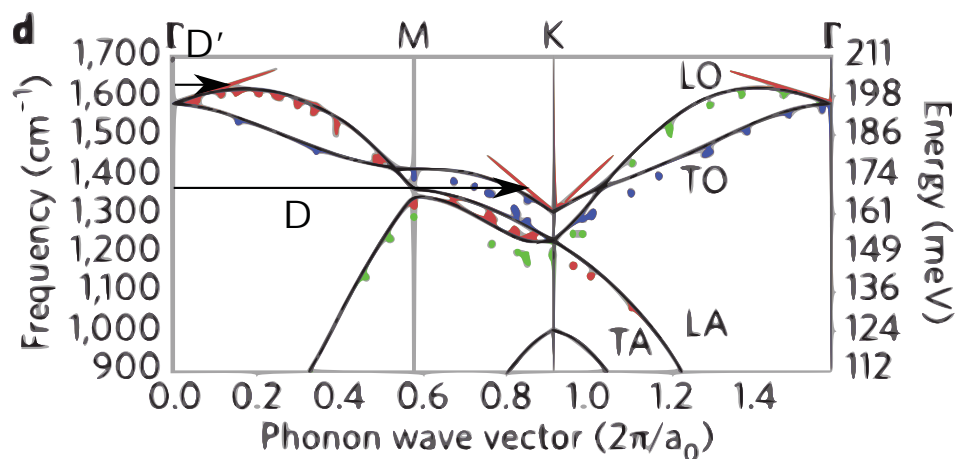


Figure 3.2.6 Courbe de dispersion des phonons du graphène dans la première zone de Brillouin avec deux vecteurs d'ondes correspondants aux bandes D et D' . En faisant varier la norme de ces vecteurs, on touche les courbes à des fréquences différentes.

Piscanec et al. [16] ont montré que le phonon à l'origine de la bande D était le phonon TO (optique transverse). Il est sujet à une anomalie de Kohn au point K ce qui rend, autour de ce point, sa dispersion linéaire en fonction du vecteur d'onde. C'est ce comportement qui explique la dispersion de la bande D en fonction de l'énergie du photon incident : celle-ci se déplace d'environ $50 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$. Ils ont montré la même chose pour la bande D' mais avec le phonon LO (optique longitudinal) au voisinage du point Γ et une pente moins importante. Les deux anomalies sont représentées par des droites rouges sur la **figure 3.2.6**.

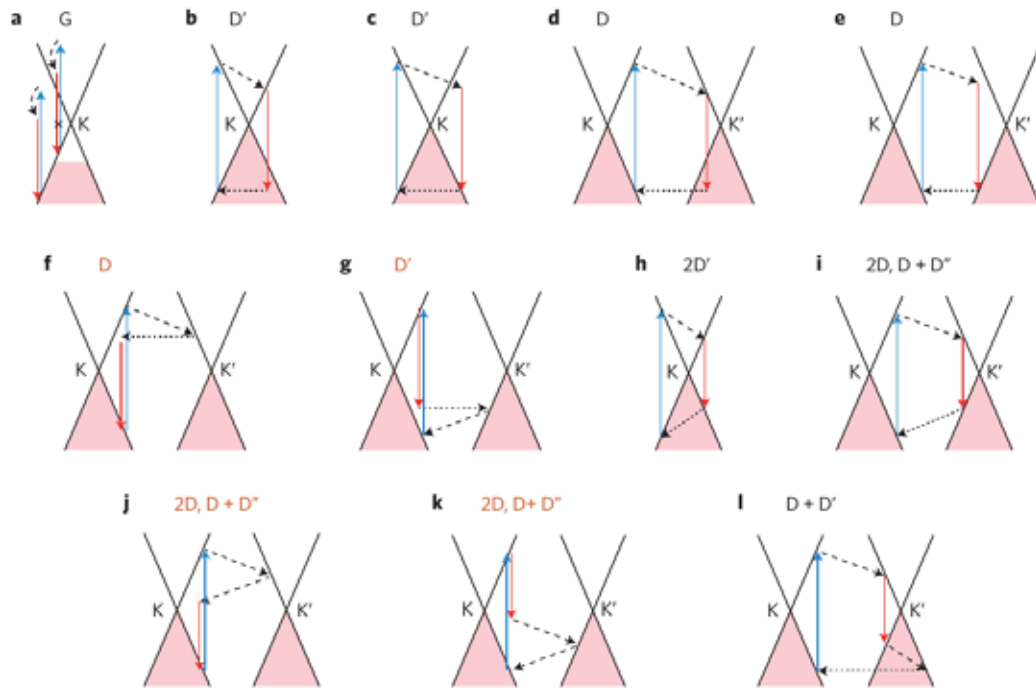


Figure 3.2.7 Représentation avec des cônes de Dirac des processus dont sont issus les bandes D , D' et G (issue de **Ref.** [21] : le schéma g) correspond à un processus de bande D et non D').

Lorsque les énergies mises en œuvre dans les interactions du phénomène Raman correspondent à des états réels, un des termes au dénominateur de la section efficace Raman s'annule. Cette dernière se retrouve alors fortement augmentée conduisant à un signal Raman intense³¹. On parle alors de *résonance*.

Le nombre de termes s'annulant qualifie le nom donné au processus. On emploie donc le nom **double résonance** pour désigner un processus au cours duquel **deux** de ces termes s'annulent.

La section efficace Raman se calcule à partir de la « règle d'or de Fermi » et correspond à un traitement par la théorie des perturbations. Elle s'écrit [22] :

$$\sigma \propto \sum_f \left| \sum_{A,B,C} \frac{M_{fC} M_{CB} M_{BA} M_{Ai}}{(\epsilon_i - \epsilon_C - i\frac{\gamma^C}{2})(\epsilon_i - \epsilon_B - i\frac{\gamma^B}{2})(\epsilon_i - \epsilon_A - i\frac{\gamma^A}{2})} \right|^2 \delta(\epsilon_i - \epsilon_f)$$

Où :

- ϵ_i = énergie du laser
- ϵ_f = énergie finale
- $M_{\alpha\beta}$ = matrice de passage de l'état α à l'état β
- γ^α = temps de vie de l'état intermédiaire α

3.2.5 Relation de Tuinstra et Koenig

Tuinstra et Koenig [4] ont observé pour la première fois la bande D et montré que le rapport $\frac{I_D}{I_G}$ était inversement proportionnel à L_a avec une longueur d'onde excitatrice de 488 nm³².

Pour expliquer cette dépendance, ils se sont appuyés sur le fait qu'en brisant la symétrie de vibration du phonon TO, on permettait à celui-ci de générer un effet Raman. Partant de ce constat, ils en ont déduit que le bord des cristallites était à l'origine de cette rupture de symétrie et donc de la bande D . L'intensité de cette dernière est alors proportionnelle au périmètre des cristallites et donc à L_a . De son côté, l'activation de la bande G se fait sur l'ensemble de la surface des cristallites, son intensité est donc proportionnelle à L_a^2 . Le rapport des deux est donc bien inversement proportionnel à L_a .

Cette relation a par la suite de nombreuses fois été discutée et utilisée pour en déduire la taille des cristallites à partir de leur spectre Raman. La publication de

³¹ la section efficace d'un phénomène peut être vue comme la probabilité que ce phénomène se produise

³² Ils disent aussi avoir utilisé occasionnellement une longueur d'onde de 514,5 nm mais pas avoir distingué les deux types de données.

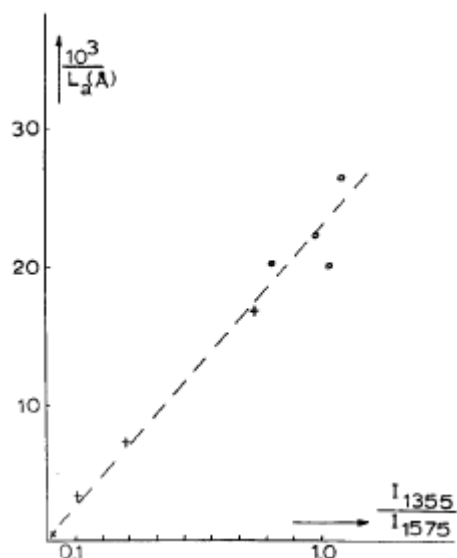


Figure 3.2.8 Figure originale issue de la publication de [Tuinstra et Koenig](#) [4]

[Knight et White](#) [26] en 1989 rassemble notamment dans un même graphique les données trouvées dans la littérature et donne un coefficient à la loi de [Tuinstra et Koenig](#) :

$$L_a (nm) = 4,4 \times \left(\frac{I_D}{I_G} \right)^{-1} \quad [3.8]$$

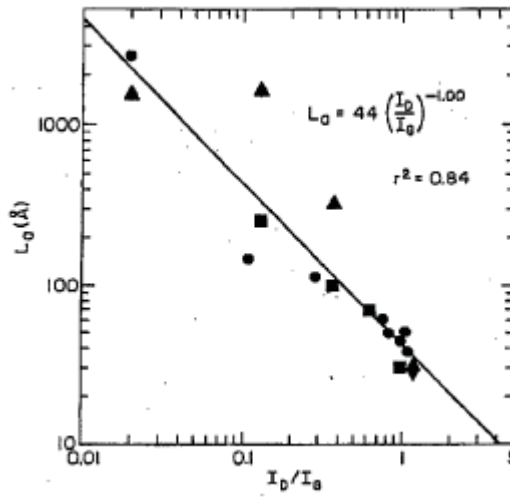


Figure 3.2.9 Figure originale issue de la publication de Knight et White [26] incluant les résultats de Tuinstra et Koenig (disques).

On peut cependant reprocher à cette figure de posséder plusieurs points fortement éloignés de la droite représentant cette loi alors même qu'une échelle logarithmique a été utilisée. En effet, l'emploi d'une échelle logarithmique minimise normalement les écarts. Cela signifie que ces points sont encore plus éloignés de la loi qu'ils n'y paraissent déjà sur la figure et laisse sous-entendre qu'elle n'est pas universellement valable.

En 1981, Vidano *et al.* [17] ont observé que le rapport d'intensité $\frac{I_D}{I_G}$ était dépendant de la longueur d'onde utilisée pour exciter le matériau. Désormais, il était clair que la relation de Tuinstra et Koenig n'était valable que pour la longueur d'onde qu'ils avaient employée dans leurs expériences : 488 nm. Le fait qu'ils aient occasionnellement employé une longueur d'onde de 514,5 nm devrait en toute rigueur être pris en considération mais il semble qu'il ne s'agisse que d'une très petite part des mesures ce qui ne perturbe sans doute pas l'observation générale.

En 2006, afin de prendre en compte cette dépendance à l'énergie d'excitation, Cancado *et al.* [5] ont fait une série de mesures sur du HOPG avec plusieurs longueurs d'ondes et ont observé un comportement reliant la taille des cristallites L_a à l'énergie du laser et le rapport d'intensités intégrées selon la **formule 3.9**.

$$L_a = \alpha E^{-4} \left(\frac{A_D}{A_G} \right)^{-1} \quad [3.9]$$

L_a	=	taille de cristallite	nm
E	=	énergie du laser	eV

A_i = intensité intégrée (aire) de la bande i unité arbitraire
 α = facteur multiplicatif nm·eV⁴

Dans la publication, le facteur α vaut 560 nm·eV⁴. Cependant, ce dernier a été déterminé par ajustement de la courbe $(I_D/I_G) \times E^4$ en fonction de $1/L_a$ et la détermination de L_a semble erronée. En effet, il est écrit dans la publication que L_a était mesuré par diffraction des rayons X en utilisant la relation de Scherrer avec le facteur de Warren à 1,84 sur le pic 100. Or il est écrit que le travail a été effectué sur du HOPG — un matériau non turbostratique — et montre de plus les diffractogrammes des pics 100 qui semblent parfaitement symétriques. Dans ces conditions, le facteur de Scherrer de 0,89 aurait dû être utilisé en place du facteur de Warren. S'il ne s'agit pas d'une erreur de typographie et que c'est effectivement ce facteur qui a été utilisé, alors α devrait être corrigé et valoir³³ : 271 nm·eV⁴. Dans ce cas, pour une longueur d'onde de 488 nm (2,54 eV) on a $I_D/I_G = 6,5/L_a$ au lieu de $13,5/L_a$, ce qui est plus proche de $4,4/L_a$ comme indiqué dans la **figure 3.2.9**.

Il est également à noter que contrairement à la relation formulée par Tuinstra et Koenig qui utilise l'intensité des bandes — c'est à dire leur « hauteur », celle de **Cançado et al.** utilise leur intensité intégrée — c'est à dire leurs aires.

Dans leur publication de 2000, **Ferrari et Robertson** [27] expliquent que la loi de Tuinstra et Koenig ne devrait pas être valable en dessous de 2 nm environs (20 Å dans la publication), limite jusqu'à laquelle la loi fut vérifiée expérimentalement. En dessous de cette valeur, ils considèrent que la proportion de cycles non hexagonaux devient très importante au sein du matériau et que l'intensité de la bande D devient simplement proportionnelle au nombre de cycles hexagonaux restants tandis que l'intensité de la bande G reste constante, celle-ci n'étant pas liée à la présence d'hexagones, mais simplement de chaînes de carbones sp^2 . Le comportement de I_D/I_G devient alors proportionnel à La^2 .

Lucchese et al. [28] ont réalisé en 2010 une expérience courante qui consiste à bombarder un HOPG avec des ions (Ar^+ en l'occurrence). Ils ont ensuite exfolié le premier graphène afin d'en étudier la réponse Raman après en avoir étudié les défauts au STM³⁴. En procédant ainsi pour différentes fluences, ils ont obtenu une corrélation entre la réponse Raman du graphène et la distance moyenne L_D entre les défauts causés par l'implantation des ions (voir **figure 3.2.11**).

Leur modèle se base sur un rapport de surfaces en considérant trois types de zones au sein du matériau ayant une faible densité de défauts (deux types avec une forte densité). Le premier type correspond aux zones ne contenant pas de défauts et ayant une structure hexagonale. Le deuxième type correspond aux zones désordonnées par

³³ $560 \times 0,89/1,84$

³⁴ *Scanning Tunneling Microscope*: microscope à effet tunnel.

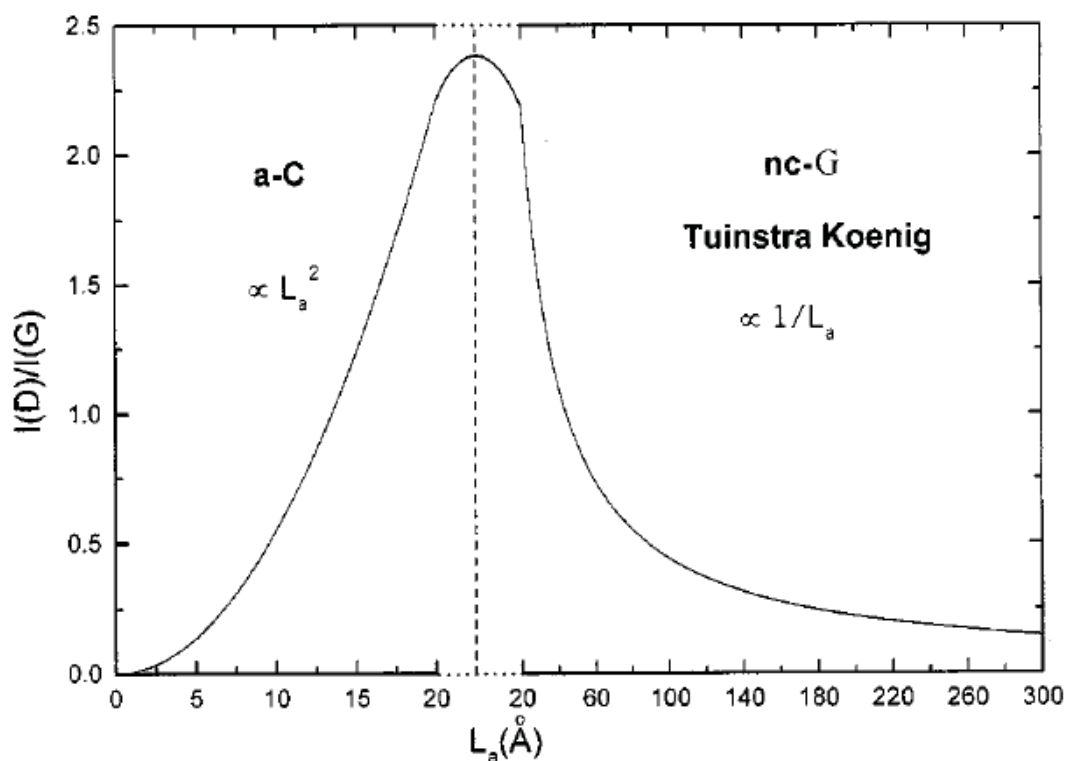


Figure 3.2.10 Figure originale issue de la publication de Ferrari et Robertson [27].

l'impact des ions, elles contiennent toujours des chaînes de carbones sp^2 , mais pas d'hexagones. Le troisième type de zone correspond à ce qu'ils ont appelé la *zone d'activation* de la bande D . En effet, alors que la bande G peut être activée partout où il y a des carbones sp^2 (et donc peut l'être sur les trois types de zone), l'activation de la bande D nécessite deux conditions : la présence d'hexagones et la présence de défauts à une distance inférieure à la distance maximale que peut parcourir la (pseudo-)particule photo-excitée au cours de sa vie.

Effectivement, lorsqu'on regarde la **figure 3.2.3a**, on voit que l'émission du photon ne se fait pas au niveau du défaut proprement dit, mais à une certaine distance de celui-ci. Cette distance est limitée par la durée de vie de la paire électron-trou [24] : sur la **figure 3.2.7**, lorsque le trou est rétrodiffusé, la paire électron-trou se trouve dans un état virtuel. Cet état possède une durée de vie d'environ 3 fs ce qui, en tenant compte de la vitesse de Fermi, conduit à une distance maximale parcourue par la paire de 4 nm [24]. Avec leur modèle et leurs mesures, Lucchese *et al.* trouvent une distance d'activation de la bande D de 2 nm autour des défauts engendrés par le bombardement ionique.

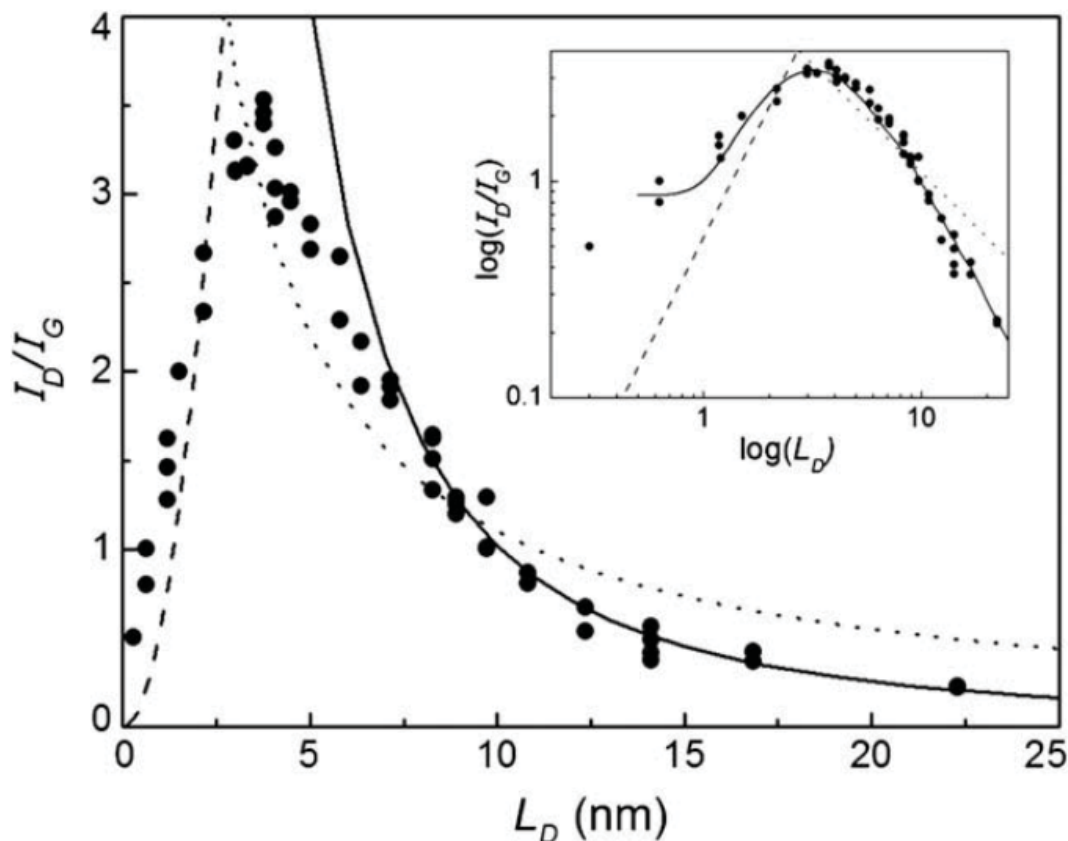


Figure 3.2.11 Figure issue de [Lucchese *et al.* \[28\]](#). Les courbes en pointillés correspondent à $0,0055L_D^2$ d'après la publication de [Ferrari et Robertson](#), les points à $11/L_D$ soit 2,5 fois la loi de [Tuinstra et Koenig](#) ($4,4/L_D$) et la ligne correspond à $102/L_D^2$, une valeur approchée de leur propre modèle. L'encart montre la même figure en représentation *LogLog* où la ligne représente cette fois-ci leur modèle complet.

3.2.5.1 Discussion pour les petits L_a

Lorsque qu'on justifie la loi de [Tuinstra et Koenig](#) en disant que l'intensité de la bande D est proportionnelle au périmètre de la cristallite et donc directement proportionnelle à L_a , on néglige l'influence de l'extension spatiale de la zone d'activation de la bande D . Cette approximation est valable lorsque la taille des cristallites est grande, car effectivement dans ce cas la contribution est assimilable à celle du bord. Mais lorsque la taille de cristallite se réduit, cette extension prend une importance de plus en plus grande au regard du reste de la cristallite et l'approximation n'est plus valable.

Pour voir ce qu'il se passe, prenons comme modèle une cristallite carrée³⁵ de côté L_a et une zone d'activation de la bande D de largeur a comme illustré par la **figure 3.2.12**. La zone non-activée a une surface $(L_a - 2a)^2$ ce qui fait que la zone activée a une surface S_a :

$$S_a = L_a^2 - (L_a - 2a)^2 \quad [3.10]$$

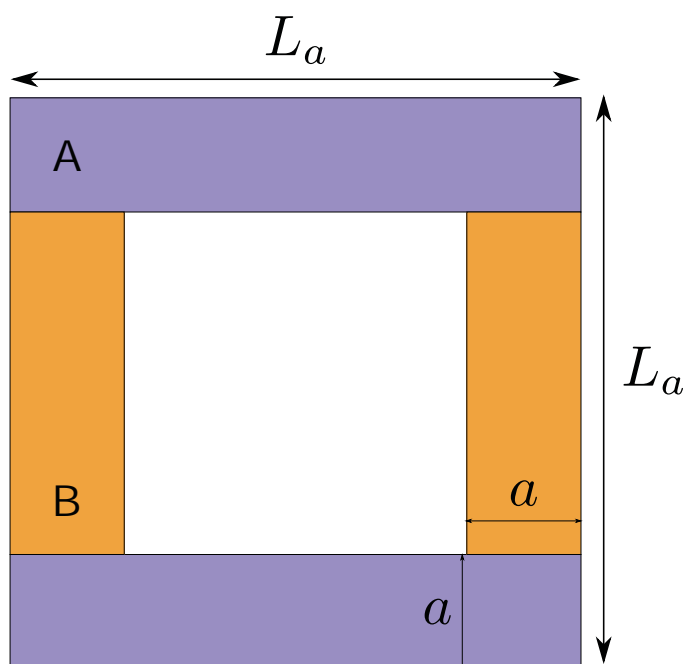


Figure 3.2.12

La surface d'activation de la bande G est quant à elle égale à la surface de la cristallite — soit L_a^2 — ce qui donne après simplifications la relation suivante :

$$\frac{A_D}{A_G} \propto \frac{4a}{L_a} \left(1 - \frac{a}{L_a} \right) \quad [3.11]$$

Effectivement, lorsque L_a est grand, le second terme peut être négligé et on retrouve une proportionnalité en $\frac{1}{L_a}$. Mais lorsque L_a est de l'ordre de grandeur de a , alors on s'éloigne fortement de ce comportement comme le montre la **figure 3.2.13**.

³⁵ Le même raisonnement pourrait être effectué avec des cercles de diamètre L_a sans changer le résultat.

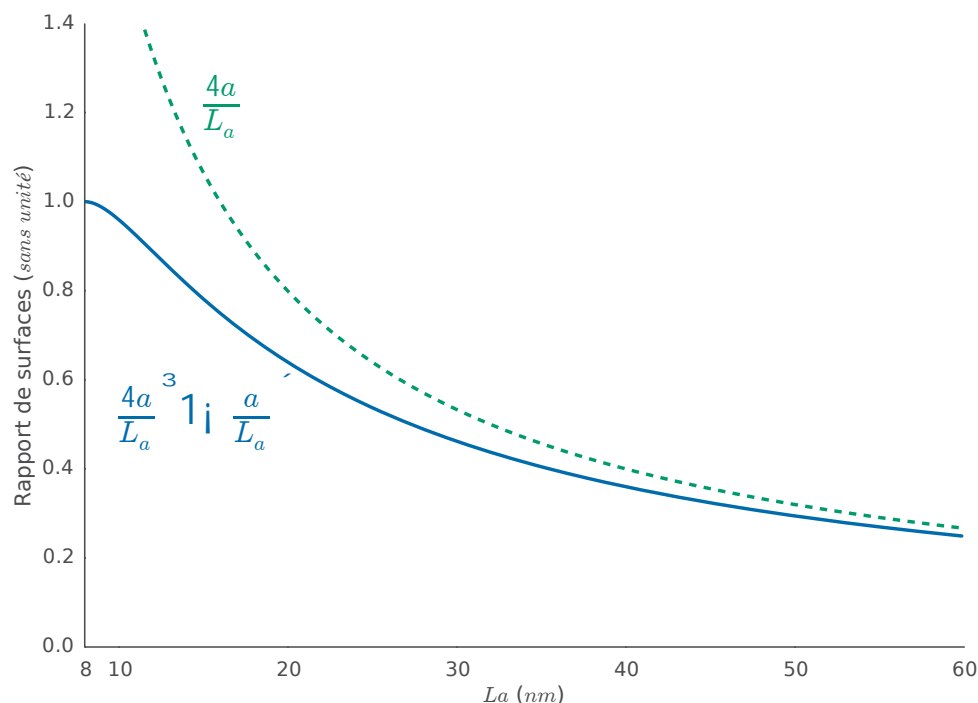


Figure 3.2.13 Rapport de la zone d'activation de la bande D sur celle de la bande G pour une largeur d'activation de la bande D de $a = 4$ nm.

Lorsque L_a est inférieure à $2a$, le deuxième terme de l'équation 3.10 doit être considéré comme nul car il correspond à la surface non-activée de la cristallite. Or en dessous de cette valeur, toute la cristallite devient active car en tout point, un bord est à une distance accessible par l'électron où le trou du processus de double résonance. La valeur de a est différente selon les estimations : 4 nm pour Basko [24], 3 nm pour Casiraghi *et al.* [29] ou 2 nm pour Lucchese *et al.* [28].

Par sa simplicité, ce modèle n'a pas pour but de proposer une correction à la relation de Tuinstra et Koenig. En effet, il est basé sur une forme de cristallite arbitraire qui ne reflète pas nécessairement la réalité. De plus, il ne tient pas compte de la nature des bords : il a été montré que les bords « zigzag » ne contribuaient pas à la bande D au contraire des bords « armchair » [23]. Enfin, il fait l'hypothèse que l'intensité d'une bande est strictement proportionnelle à la zone d'activation de la bande. Or, l'intensité de la bande D est également dépendante de l'énergie du photon incident et nous verrons au chapitre 3.3.2.3 que la réponse à l'excitation du laser est elle-même dépendante de L_a lorsque L_a est inférieure à 10 nm.

Si ce modèle ne permet pas de supplanter la loi de Tuinstra et Koenig, il permet cependant de montrer les limites de cette dernière lorsque la taille des cristallites

se réduit : le comportement de I_D/I_G ne peut plus être considéré comme suivant exactement une évolution linéaire avec $1/L_a$ et ce rapport atteint un maximum aux alentours de deux fois la distance parcourable par la paire électron-trou du processus de double résonance à l'origine de la bande D .

3.3 Résultats

3.3.1 Mesures sur les Pyrocarbones

Les pyrocarbones en tant que matériaux très purs en carbone sont intéressants à étudier au Raman car ils permettent de s'affranchir des effets dûs aux hétéroatomes (autres que l'hydrogène). De plus, les échantillons dont nous disposons ont pu être étudiés par diffusion de neutrons [30] ce qui nous a permis d'avoir une mesure de la taille de cristallite L_a avec une précision satisfaisante. Enfin, leur distribution de taille est plus homogène que dans le cas des coques. Nous disposons donc de trois échantillons de tailles de L_a différentes : 2,8 (LRe), 3,9 (LL) et 4,5 nm (LR).

3.3.1.1 Protocole d'ajustement des spectres

L'ajustement le plus simple et le plus courant pour ce type de spectre est d'utiliser un fond linéaire et une lorentzienne pour chaque bande. Le résultat obtenu est montré dans la **figure 3.3.1a**. On voit que l'ajustement n'est pas entièrement satisfaisant. Pour améliorer un ajustement, il faut augmenter le nombre de paramètres ajustables. Plusieurs auteurs ajoutent alors des lorentziennes de part et d'autre de la bande D ainsi qu'une lorentzienne vers 1600 cm^{-1} pour une bande D' , souvent en forçant sa position [31–33]. L'ajout de paramètre doit cependant toujours se faire sous des justifications physiques, c'est à dire dans le cadre d'un modèle (même si ce dernier est défini *a posteriori*), ce qui n'est pas le cas de ces bandes additionnelles autour de la bande D .

En effet, les auteurs utilisant cette méthode ne disposent généralement que d'une mesure effectuée à une longueur d'onde donnée. Dans notre étude, nous disposons de plusieurs longueurs d'onde (**tableau 3.1**) et nous constatons que quelle que soit sa valeur (excepté dans l'Ultra-Violet qui est un domaine à part), la forme du spectre « nécessiterait » la présence de ces bandes autour de la bande D pour être ajusté au mieux. Or étant donné le caractère dispersif de la bande D , cela signifie que ces bandes le sont aussi et avec la même valeur. La dispersion ne peut s'expliquer que par un phénomène de double résonance et son caractère linéaire par une anomalie de Kohn [16]. Aucune branche de phonon ne correspond aux fréquences de ces bandes, la seule anomalie de Kohn se trouve sur la branche de la bande D . Ces bandes ne trouvent donc aucune explication physique et ne devraient pas être employées.

Une gaussienne à 1500 cm^{-1} est parfois utilisée [34–36] et est attribuée à un fond continu issu de carbone sp^2 amorphe [37]. En réalité, lorsqu'on réduit la taille de cristallite ou que l'on devient amorphe, le confinement des phonons fait qu'il y a relaxation de la règle de sélection fondamentale : les valeurs de q autorisées sont

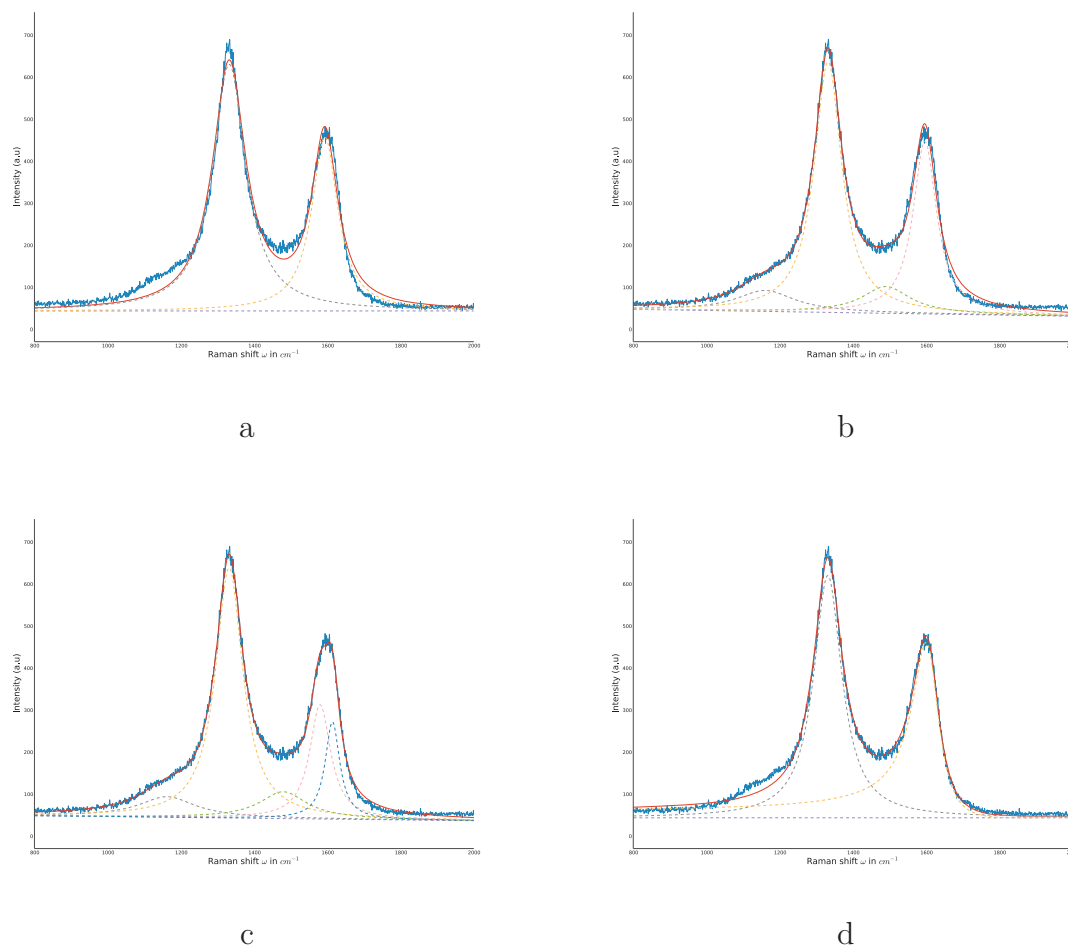


Figure 3.3.1 Différents ajustements pour le pyrocarbone avec $L_a = 4,5$ nm.
 a) Une lorentzienne pour chaque bande. b) Deux lorentziennes ont été ajoutées de part et d'autre de la bande D . c) Une lorentzienne pour la bande D' a été ajoutée. d) Seule une lorentzienne pour la bande D et un profil de Breit-Wigner-Fano pour la bande G .

Longueur d'onde (nm)	300,3	351,1	532,1	637,7	783,6
Énergie (eV)	4,13	3,53	2,33	1,94	1,58

Tableau 3.1 Les différentes longueurs d'onde utilisées dans cette étude exprimées en nm et eV.

plus grandes ce qui permet l'interaction avec n'importe quel phonon du matériau. La réponse Raman correspond alors à la densité d'états de vibrations du matériau (VDOS). Il se trouve que la forme de cette VDOS peut être approchée par un profil

de Breit–Wigner–Fano [27]. C’est ce profil que nous avons décidé d’utiliser pour approcher à la fois la bande G et la densité d’états (**formule 3.12**).

$$I_G(\omega) = I_0 \frac{\left(1 + \frac{\omega - \omega_0}{Q \Gamma_G}\right)^2}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_0}{\Gamma_G}\right)^2} \quad [3.12]$$

- I_0 = Intensité du pic
- ω_0 = Position du pic
- Γ_G = Demi–Largeur à Mi–Hauteur (HWHM)
- Q = Facteur de couplage

Comme nous utilisons ce profil uniquement pour sa forme et non pour une véritable résonance de Fano, le facteur de couplage Q n’a aucune signification physique. Il est cependant responsable de la queue du profil : pour qu’elle se trouve dirigée vers les basses fréquences, il faut que Q ait une valeur négative (dans notre cas, elle est comprise entre -5 et $-\infty$). Dans le cas extrême où $Q = -\infty$, on retrouve un profil lorentzien.

La **figure 3.3.2** montre quelques propriétés de ce profil. Tout d’abord, la position du maximum d’intensité ne se trouve pas en ω_0 mais en ω_{max} :

$$\omega_{max} = \omega_0 + \frac{\Gamma_G}{Q} \quad [3.13]$$

C’est à cette valeur que nous ferons référence lorsque nous parlerons de la position de la bande G car c’est celle à laquelle correspondrait la position d’une lorentzienne.

L’intensité maximale I_{max} a la valeur I_0 augmentée de I_0/Q^2 . Ce décalage correspond à la valeur d’une asymptote horizontale en I_0/Q^2 que le profil approche par valeurs supérieures en $-\infty$ et par valeurs inférieures en $+\infty$ (pour $Q > 0$ ce serait l’opposé). Lorsque Q augmente, cette asymptote se rapproche de zéro et le profil se rapproche de plus en plus d’une lorentzienne.

Plusieurs définitions de la largeur à mi–hauteur peuvent être données selon l’intensité que nous prenons pour référence. Si on prend la largeur à $I_0/2$, celle-ci vaut $2 \Gamma \sqrt{Q^4 + 2 Q^2}/(Q^2 - 2)$ mais il est plus logique de prendre la largeur là où l’intensité est réellement maximale. Soit nous prenons comme référence zéro et on regarde l’intensité $I_{max}/2$ où la largeur vaut $2 \Gamma (Q^2 + 1)/(Q^2 - 1)$; soit nous prenons comme référence l’asymptote et on regarde l’intensité³⁶ $I_0/2 + I_0/Q^2$ où la largeur vaut $2 \Gamma \sqrt{1 + 2/Q^2}$. Dans tous les cas, nous pouvons remarquer que la largeur à mi–hauteur vaut 2Γ à un facteur d’élargissement près qui dépend de Q . La

³⁶ Qui n’est autre que $(I_{max} - I_0/Q^2)/2$

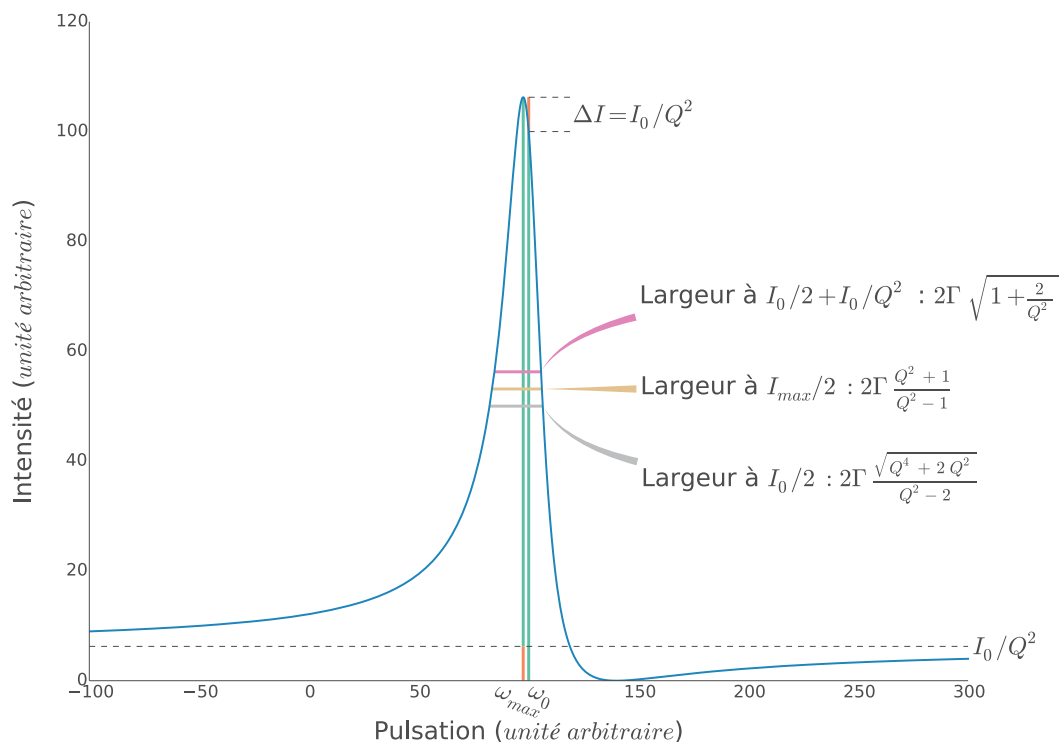


Figure 3.3.2 Profil de Breit–Wigner–Fano ayant pour paramètres : $\omega_0 = 100$, $I_0 = 100$, $\Gamma = 10$ et $Q = -4$.

figure 3.3.3 montre l'évolution de ces facteurs avec Q . Expérimentalement, nous avons constaté que Q était inférieur à -5 ; les facteurs d'élargissement sont donc très proches de 1, ce qui signifie que quelle que soit la référence que nous prenons, la largeur à mi-hauteur peut raisonnablement être approximée par 2Γ .

Le profil de Breit–Wigner–Fano permet de représenter la superposition de la densité d'états de vibrations et du phénomène de résonance donnant lieu à la bande G , mais pas de pouvoir distinguer les deux. Étant donné que sans l'activation de la densité d'états de vibrations nous avons une lorentzienne, il est intéressant de comparer la composante résonante à ce type de profil. C'est pourquoi nous considérons que la partie correspondant à la bande G proprement dite est équivalente à une lorentzienne ayant les mêmes paramètres I_0 , $\Gamma_G = \Gamma$ et ω_{max} que le profil de Breit–Wigner–Fano. L'aire de la bande G est alors assimilée à $A_G = \pi \Gamma_G I_G$.

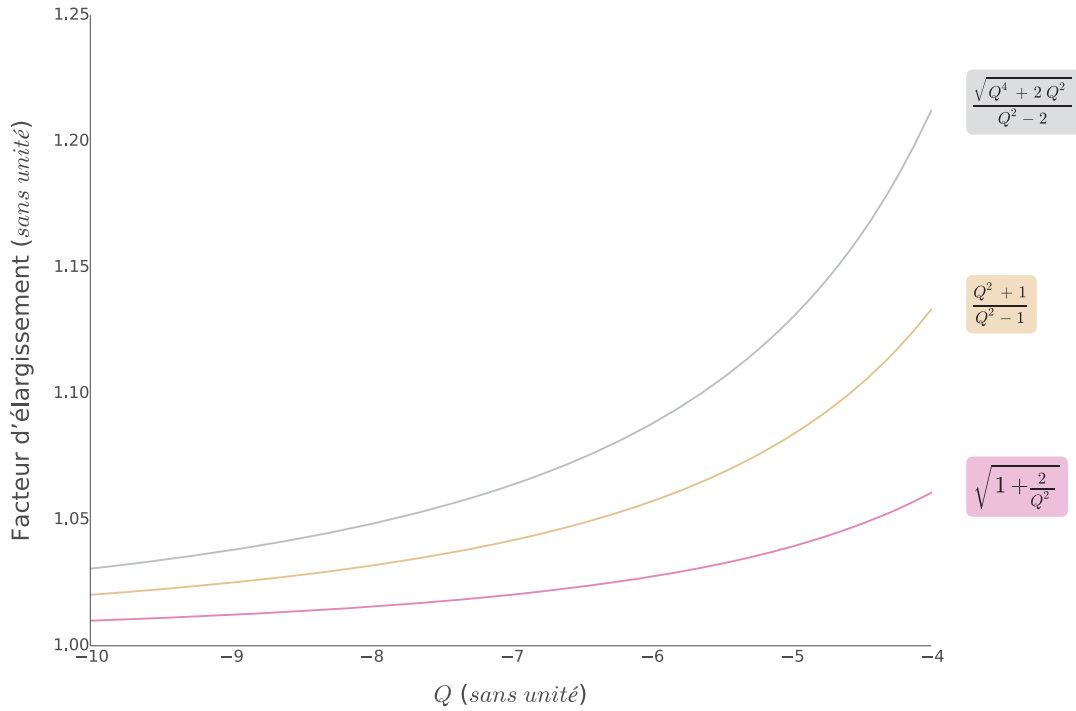


Figure 3.3.3 Comparaison des facteurs d'élargissement de la largeur d'un profil de Breit–Wigner–Fano en fonction du facteur de couplage Q . De haut en bas, les courbes correspondent aux largeurs prises à $I_0/2$; $I_{max}/2$ et $I_0/2 + I_0/Q^2$ comme montré dans la [figure 3.3.2](#).

Si l'emploi d'un profil de Breit–Wigner–Fano pour la bande G permet d'améliorer grandement la qualité de l'ajustement dans les matériaux ayant une petite taille de cristallite, il reste encore un déficit d'intensité autour de la bande D . Ce déficit peut conduire à lui adjoindre, à tort, une bande de chaque côté. Puisque seul le phonon à l'origine de la bande D est en mesure de donner un signal Raman dans cette gamme de fréquences, seul un profil également centré sur cette fréquence peut être ajouté. Nous avons donc choisi d'ajuster la bande D avec deux lorentziennes D_1 et D_2 centrées sur la même fréquence ω_D :

$$I_D(\omega) = \frac{I_{D_1}}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_D}{\Gamma_1}\right)^2} + \frac{I_{D_2}}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_D}{\Gamma_2}\right)^2} \quad [3.14]$$

Dans la pratique, pour identifier les deux composantes, nous désignons D_1 comme étant la lorentzienne ayant la largeur à mi-hauteur la plus petite et D_2 celle ayant la plus grande. Nous avons donc toujours $\Gamma_{D_1} \leq \Gamma_{D_2}$.

L'intensité de la bande D en ω_D est simplement la somme des intensités I_{D_1} et I_{D_2} . De même, son aire est la somme des aires des deux lorentziennes, soit $A_D = \pi(I_{D_1} \Gamma_{D_1} + I_{D_2} \Gamma_{D_2})$. Nous approximations sa largeur à mi-hauteur par :

$$\Gamma_D = \frac{\Gamma_{D_1} I_1 + \Gamma_{D_2} I_2}{I_1 + I_2} \quad [3.15]$$

Ce qui correspond, à un facteur π près, à sa largeur intégrale.

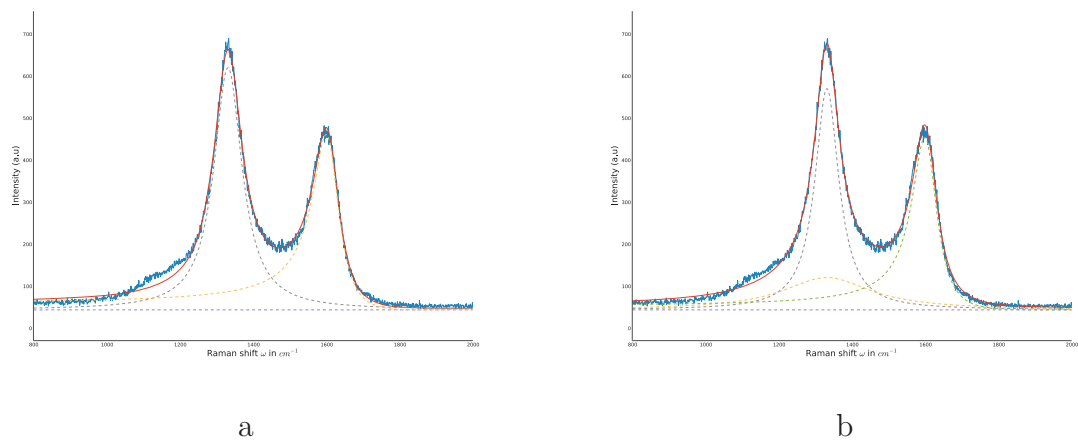


Figure 3.3.4 Comparaison entre l’ajustement avec une lorentzienne a) et avec deux lorentziennes à la même position pour D b). Les deux ont un profil de Breit–Wigner–Fano pour la bande G .

Concernant la bande D' , nous avons vu que son ajout n’était pas justifié lorsqu’elle avait fusionné avec la bande G , sinon une lorentzienne est appropriée.

Enfin, il est à noter qu’aucune bande T caractéristique des liaisons sp^3 à 1060 cm^{-1} [27] n’a été observée dans l’Ultra–Violet, les échantillons peuvent donc être considérés comme de purs carbones sp^2 .

3.3.1.2 Résultats et interprétations

3.3.1.2.1 Intensités

Nous allons nous intéresser au résultat de nos mesures 637.71 nm sur nos trois pyro-carbones. Il apparait clairement une évolution du rapport d’intensité et de surface entre les composantes D_1 et D_2 . La **figure 3.3.5** montre l’évolution des intensités de ces deux composantes sur l’intensité de la bande G ainsi que le rapport d’intensité

$I_D/I_G = (I_{D_1} + I_{D_2})/I_G$ en fonction de la taille de cristallite L_a des échantillons pour cette même longueur d'onde. Ce dernier rapport ne suit pas une loi de Tuinstra et Koenig en $1/L_a$ comme nous l'avons déjà fait remarquer en 3.2.5.1. Cependant, l'évolution des composantes est quant à elle bien plus intéressante car elle semble suivre une loi linéaire pour chacune d'entre elles : l'une croît avec la taille de cristallite tandis que l'autre décroît.

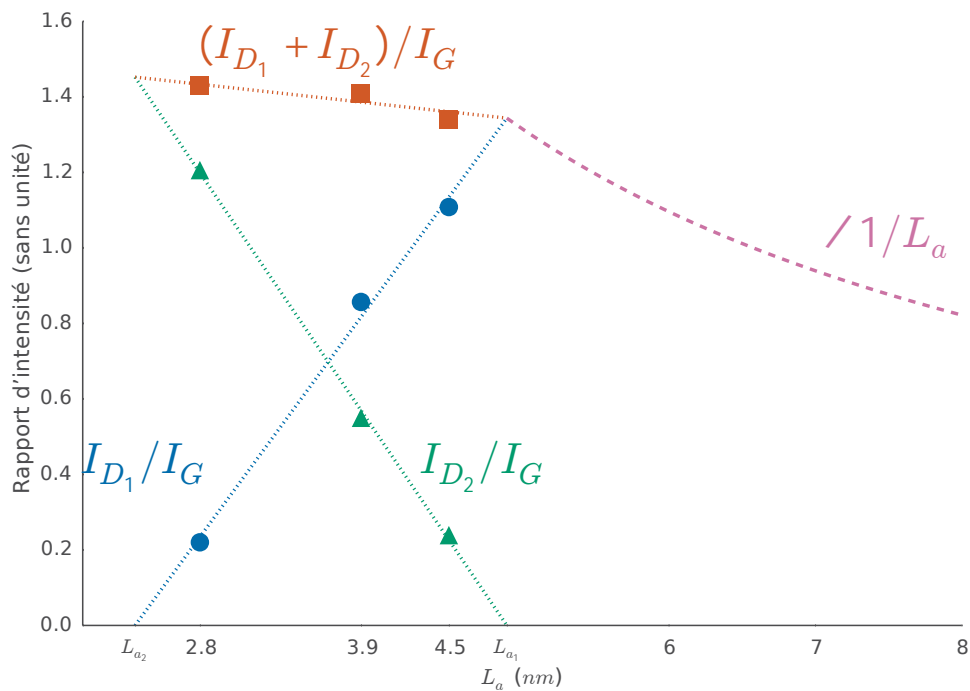


Figure 3.3.5 Rapport des intensités des composantes D_1 et D_2 sur l'intensité de G en fonction de la taille de cristallite L_a . Nous obtenons deux tailles caractéristiques $L_{a_1} = 4,9$ nm et $L_{a_2} = 2,3$ nm. Une courbe en $1/L_a$ est donnée à titre indicatif.

Le fait que l'une croisse et que l'autre décroisse signifie que nous obtenons deux tailles caractéristiques : l'une que nous appelons L_{a_1} où seule la composante D_1 est visible et qui vaut 4,9 nm ; l'autre que nous appelons L_{a_2} où il n'y a que la composante D_2 et qui vaut 2,3 nm.

On peut d'ores et déjà remarquer que ces valeurs sont proches d'être le double l'une de l'autre ce qui suggère une relation du type $L_{a_1} = 2 L_{a_2}$. De plus, ces deux valeurs sont proches des valeurs 2 et 4 nm que nous verrons au chapitre 3.3.1.3.2. Nous attribuons donc la composante D_1 au phénomène « classique » de double résonance où une des deux pseudo-particules (électron ou trou) est rétro-diffusée par un bord

avant de se recombinaer avec l'autre pseudo-particule qui elle a été rétro-diffusée par un phonon. La composante D_2 est quant à elle attribuée au cas où la pseudo-particule qui interagit avec le phonon a le temps d'être rétro-diffusée par un bord avant de se recombinaer. Ce dernier cas implique que l'autre pseudo-particule soit rétro-diffusée par les deux bords.

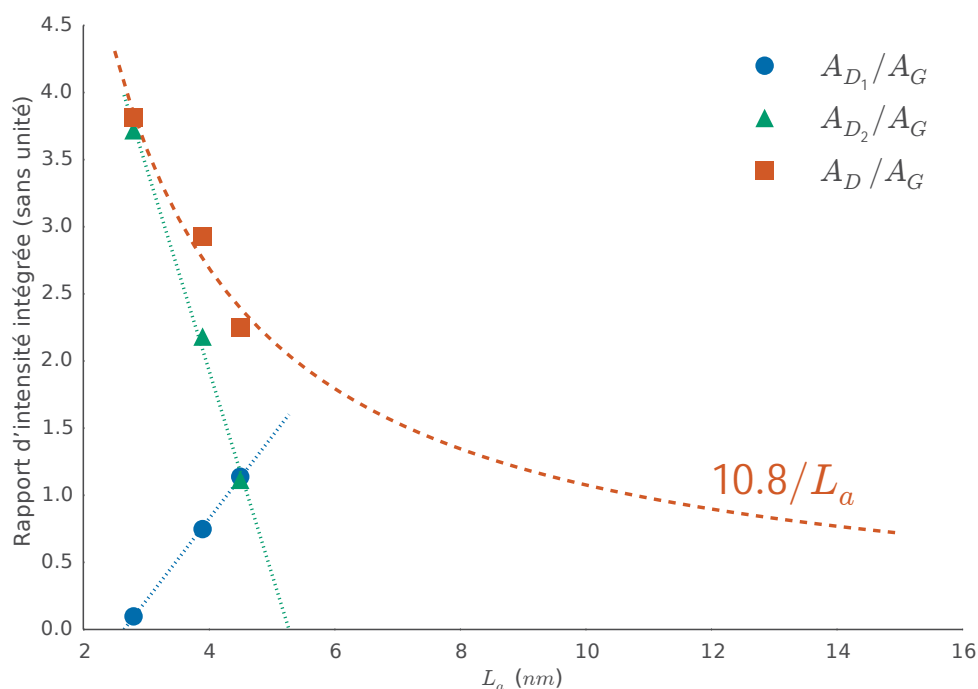


Figure 3.3.6 Rapport des intensités intégrées en fonction de la taille de cristallite L_a .

La **figure 3.3.6** montre le résultat obtenu lorsqu'on utilise non pas l'intensité, mais l'intensité intégrée (aire) des bandes pour faire le rapport. On constate que les composantes D_1 et D_2 ont une évolution similaire à celle obtenue avec les rapports intensité (**figure 3.3.5**), mais l'intensité intégrée totale de la band D suit quant à elle une loi en $10.4/L_a$ qui peut être utilisée en remplacement de la loi de Tuinstra et Koenig pour déterminer la taille de cristallite. Ce coefficient n'est valable que pour l'excitation de 637.71 nm, mais est valide jusqu'à une taille de cristallite de 2 nm.

3.3.1.2.2 Effets de la température

Nous avons vu que la double résonance était un phénomène qui restait localisé autour d'un défaut qui est généralement le bord d'une cristallite. La largeur d'une bande est

le résultat de l'accumulation de différents élargissements dus à des phénomènes qui sont le couplage électron–phonon, l'interaction entre (pseudo–)particules, la durée de vie de la paire électron–trou impliquée dans le processus Raman.

Beams *et al.* [38] ont effectué des mesures à basse température sur du graphène afin de déterminer la longueur de cohérence de phase de l'électron impliqué dans le processus de double résonance. Ils ont observé un allongement de cette distance lorsque la température diminuait. Cet allongement implique une zone d'activation plus grande pour la bande *D* augmentant l'intensité de son signal et donc du rapport I_D/I_G .

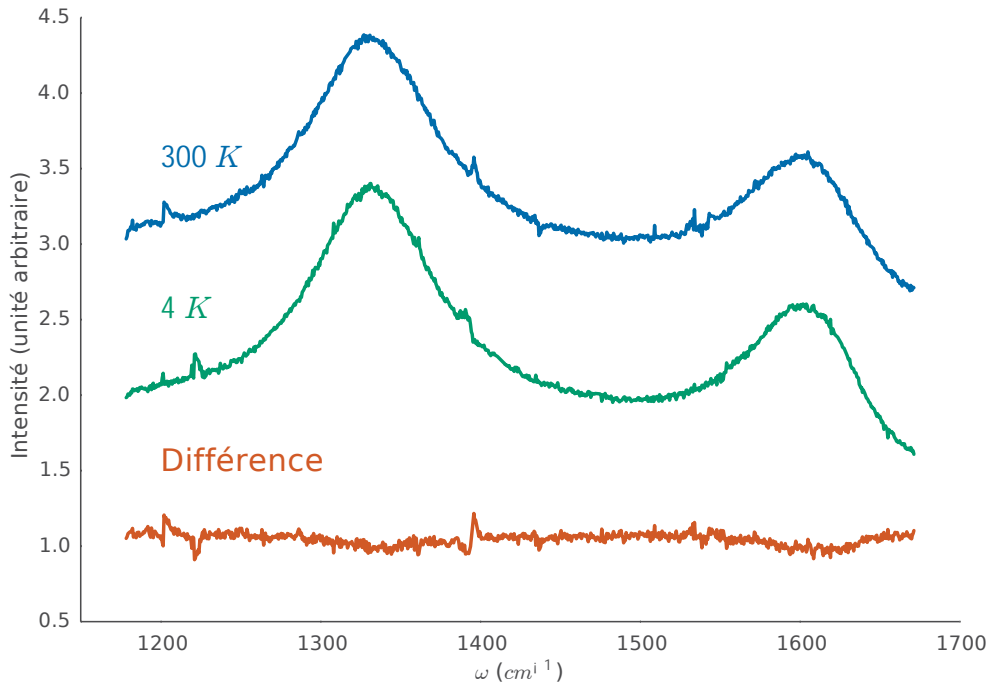


Figure 3.3.7 Spectres Raman du LR (L_a de 4,2 nm) mesurés à 300 K (courbe du haut) et 4 K (courbe du milieu). La courbe du bas montre la différence entre les deux mesures.

De même, le fait d'allonger la distance parcourue par le photo–électron doit permettre à celui-ci d'être diffusé plusieurs fois par les bords ce qui doit donc élargir la bande *D*. La **figure 3.3.7** montre des mesures effectuées à 300 K et 4 K sur le pyrocarbone à 4,2 nm de taille de cristallite avec une longueur d'onde de 637 nm. Aucune évolution entre les deux mesures n'est constatée comme le montre la courbe représentant la différence entre les deux spectres. Les mécanismes doivent donc être légèrement différents entre le graphène et le matériau massif.

3.3.1.3 Diffusions multiples par les bords

3.3.1.3.1 Diffusion par les bords avant diffusion inélastique

Nous allons nous intéresser au cas où la taille des cristallites est suffisamment petite pour que les deux (pseudo-)particules soient rétrodiffusées par un bord avant que l'une d'elle n'interagisse avec un phonon.

La **figure 3.3.8** montre ce qui se passe dans l'espace réel : un photon crée une paire électron-trou (A), chaque (pseudo-)particule heurte un bord (B et B') puis, tandis que l'une heurte de nouveau un bord, l'autre interagit avec un phonon. Enfin les deux (pseudo-)particules se recombinent en émettant un photon (D).

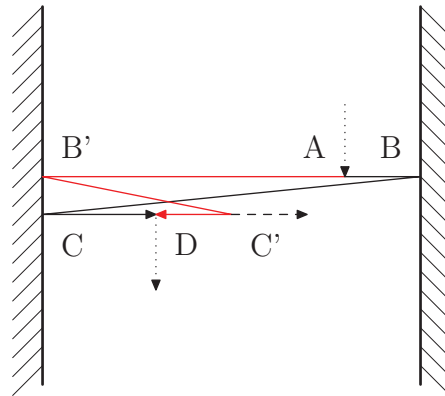


Figure 3.3.8

La **figure 3.3.9** est la représentation de ce processus au niveau des cônes de Dirac.

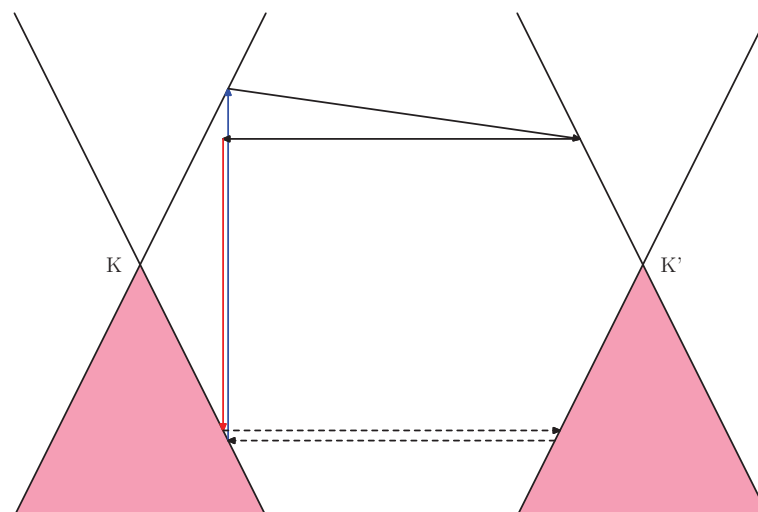


Figure 3.3.9

Puisque les deux (pseudo-)particules se déplacent à la même vitesse (vitesse de Fermi) et qu'elles doivent se retrouver au même endroit au même moment pour se recombiner, la distance parcourue par chacune d'elles est la même. Nous devons donc vérifier :

$$AB + CB + CD = B'A + B'C' + DC' \quad [3.16]$$

De même que pour la **figure 3.2.3**, les points sont séparés pour plus de clarté, mais ils sont en fait alignés. Cela signifie que les points B' et C sont confondus et que :

$$CB = B'A + AB = B'B \quad [3.17]$$

$$B'C' = CD + DC' \quad [3.18]$$

Nous pouvons donc en déduire que :

$$AB = DC' \quad [3.19]$$

$$CB + CD = B'A + B'C' \quad [3.20]$$

L'**équation 3.20** revenant à dire que :

$$CB \leq B'A + B'C' \quad [3.21]$$

Or, nous pouvons relier plusieurs de ces distances à certaines longueurs caractéristiques :

$$\begin{cases} DC' & = l \\ CB & = L_a \\ B'A + B'C' & = L_\phi \end{cases}$$

Où l correspond à la longueur maximale parcourue par la (pseudo-)particule qui se retrouve dans un état virtuel (**figure 3.3.9**), L_a la taille de la cristallite et L_ϕ , la longueur de cohérence de phase de l'électron. Elle correspond à la distance moyenne parcourue par la particule avant d'être diffusée inélastiquement.

Par conséquent :

$$\begin{cases} AB & = l \\ L_a & \leq L_\phi \end{cases}$$

Nous pouvons en déduire que pour que nos (pseudo-)particules soient toutes les deux rétrodiffusées par un bord avant que l'une d'elle n'interagisse avec un phonon, il faut que la paire électron-trou soit créée à une distance inférieure ou égale à la longueur maximale parcourue par une (pseudo-)particule dans un état virtuel et que la taille

de cristallite soit inférieure ou égale à la longueur de cohérence de phase moyenne de l'électron. Cette longueur a été estimée à 11 nm par Casiraghi *et al.* [29]. On peut remarquer que dans ce cas de figure, la distance par rapport au bord à laquelle est émit le photon n'est plus limitée à 4 nm (mais elle sera quand même limitée en moyenne par L_ϕ) ce qui en pratique n'a aucune incidence puisque la surface éclairée et collectée par un microscope utilisé pour la spectroscopie Raman est d'environ $1 \mu\text{m}^2$.

3.3.1.3.2 Diffusion par les bords après diffusion inélastique

Nous nous intéressons maintenant au cas où la taille de cristallite permet à la (pseudo-)particule dans l'état virtuel d'heurter un bord avant de se recombinaison. Le trajet des (pseudo-)particules dans l'espace réel est représenté par la **figure 3.3.10** et les cônes de Dirac par la **figure 3.3.11**.

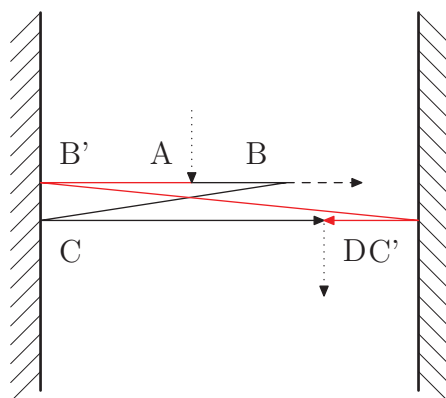


Figure 3.3.10

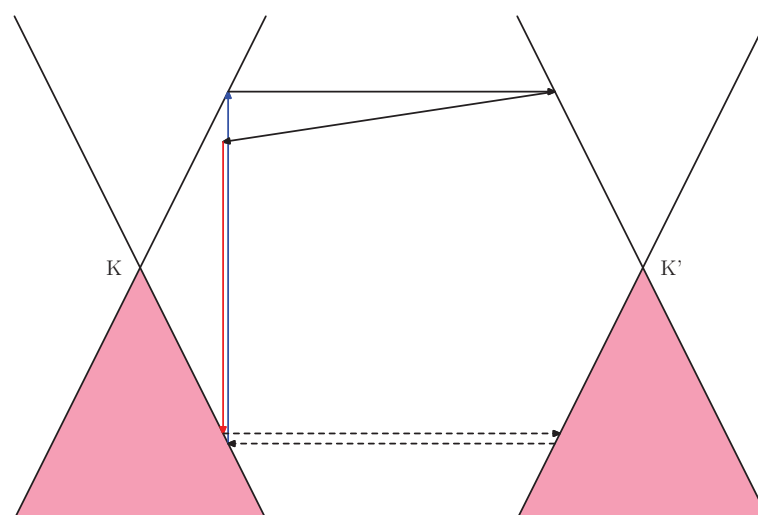


Figure 3.3.11

De même que dans **3.3.1.3.1**, nous avons :

$$AB + CB + CD = B'A + B'C' + DC' \quad [3.22]$$

$$B'A + AB = CC' = CB \quad [3.23]$$

$$CD + DC' = B'C' \quad [3.24]$$

Ce qui nous conduit à :

$$AB = DC' \quad [3.25]$$

$$CB + CD = B'A + B'C' \quad [3.26]$$

Et puisque nous avons :

$$\begin{cases} B'C' & = L_a \\ CB + CD & = l \\ B'A & \leq L_a \end{cases}$$

Nous en concluons que :

$$l \geq L_a \geq \frac{l}{2} \quad [3.27]$$

En prenant une longueur maximale $l = 4\text{nm}$, cela signifie que lorsque la taille de cristallite est comprise entre 2 et 4 nm, on commence à voir apparaître une contribution au signal Raman qui est issue de la diffusion par un bord de la (pseudo-)particule qui a auparavant interagi avec le phonon.

3.3.2 Mesures sur les cokes de brai

3.3.2.1 Positions et dispersions

La **figure 3.3.12** montre deux comportements intéressants de la position de la bande G : d'une part, plus la taille de cristallite est petite plus la bande G se déplace vers les grandes fréquences (ce qui est d'autant plus flagrant qu'on est dans le visible) ; d'autre part, pour les plus grandes valeurs de taille de cristallite, il y a un saut de sa position entre le domaine visible et le domaine UV. Ces comportements sont intéressants, car la position de cette bande est normalement déterminée par la fréquence de vibration des liaisons carbone-carbone sp^2 et est donc indépendant de la longueur d'onde utilisée et de la taille des cristallites. En fait, le saut dans l'UV a déjà été observé par **Ferrari et Robertson** [27]. Le déplacement avec la taille de cristallite s'explique par le confinement de phonon [27].

Raman

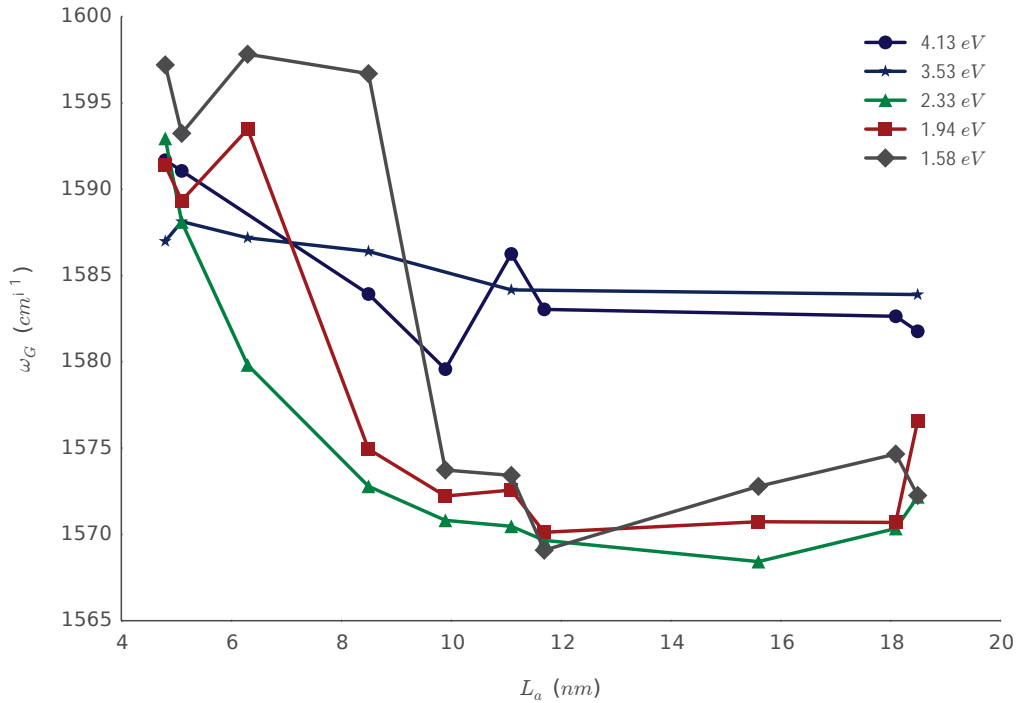


Figure 3.3.12 Position de la bande G avec la taille de cristallite pour différentes longueurs d'onde.

Ce déplacement ne peut être dû à la fusion de la bande G avec la bande D' car ce déplacement est observé dès 10 nm alors qu'une bande D' est distincte jusqu'à 6,1 nm comme l'attestent les figures 3.3.13 et 3.3.14.

Raman

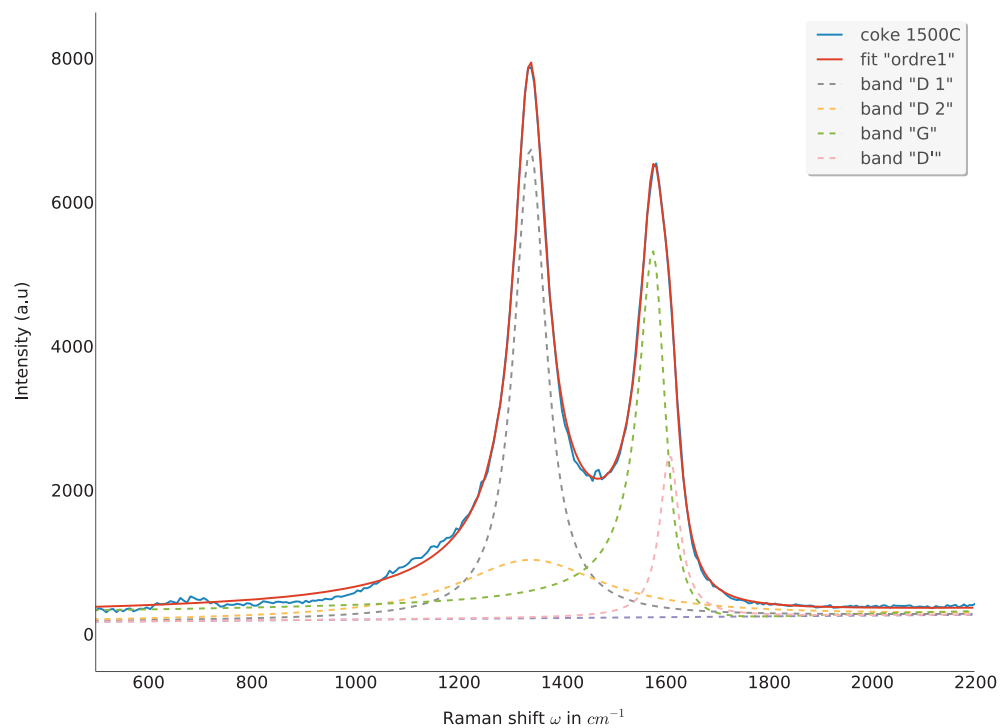


Figure 3.3.13 Spectre Raman du coke traité à 1500 °C ($L_a = 6,1$ nm) pour une longueur d'onde excitatrice de 532.1 nm.

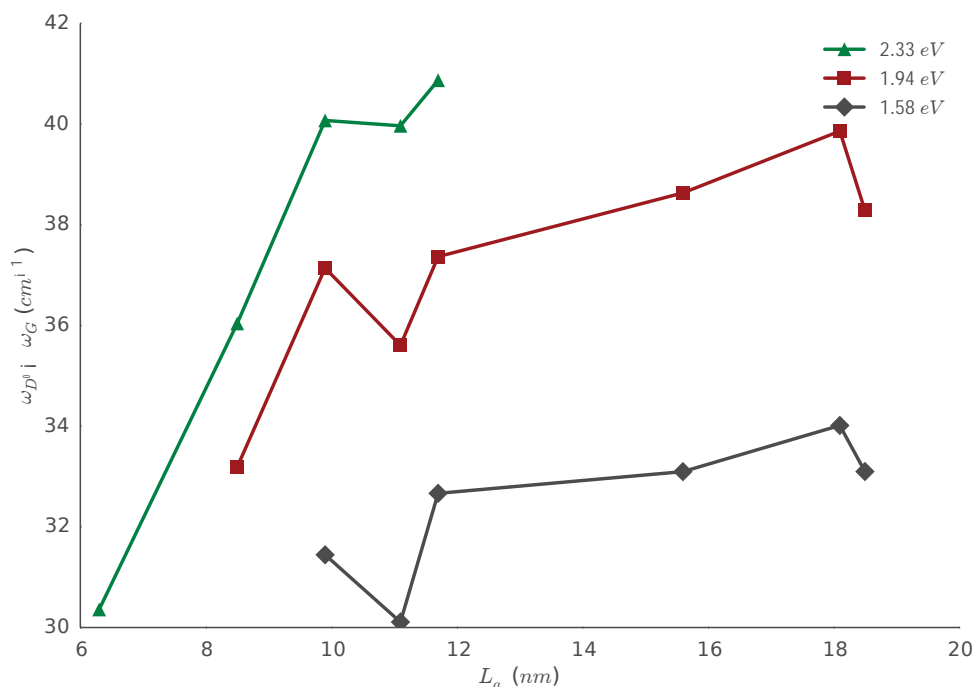


Figure 3.3.14 Écart entre la position de la bande G et la position de la bande D' avec la taille de cristallite pour différentes longueurs d'onde. Les deux bandes se rapprochent au fur et à mesure que la taille L_a diminue. Elles sont cependant distinctes pour des L_a en dessous du déplacement de la bande G , montrant que le déplacement de cette dernière n'est pas dû à la fusion de ces deux bandes.

La **figure 3.3.15**, montre la position de la bande D en fonction de l'énergie du laser pour chaque taille de cristallite. On voit clairement que la relation est linéaire, mais différente pour chaque taille de cristallite. La **figure 3.3.16** montre la dispersion de la bande D (la pente de chaque droite de la **figure 3.3.15**) en fonction de la taille de cristallite. Sans qu'une loi puisse réellement s'en dégager, il semble que plus la taille des cristallites se réduit, plus la dispersion de la bande D est grande. La gamme des valeurs obtenues est conforme à ce que l'on trouve dans la littérature [39][40].

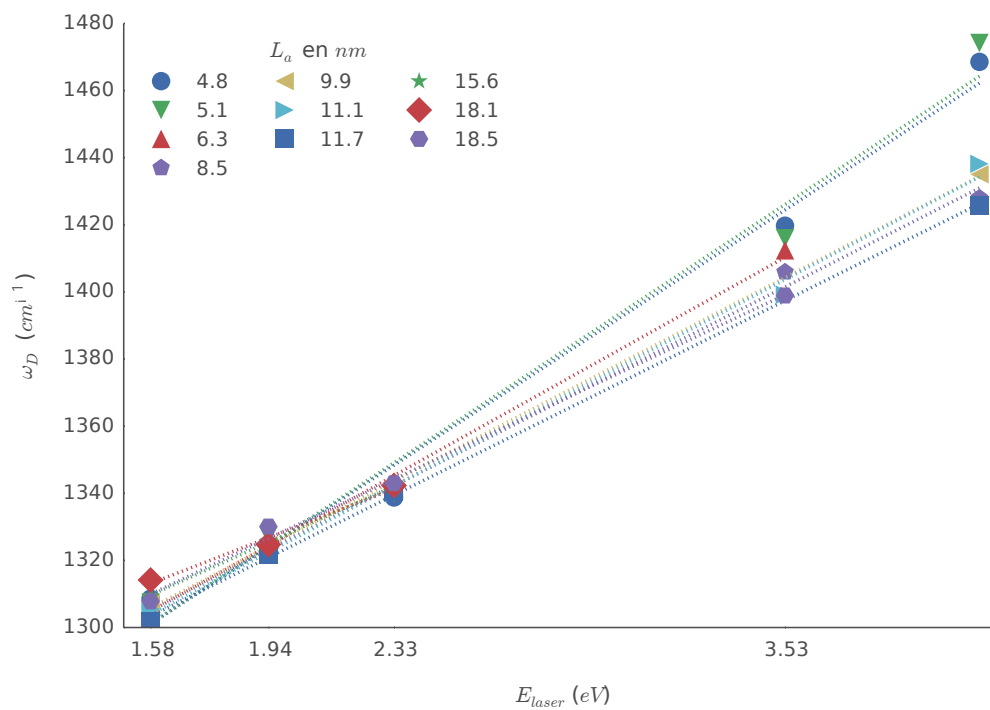


Figure 3.3.15 Position de la bande D avec l'énergie du laser pour différentes tailles de cristallite L_a .

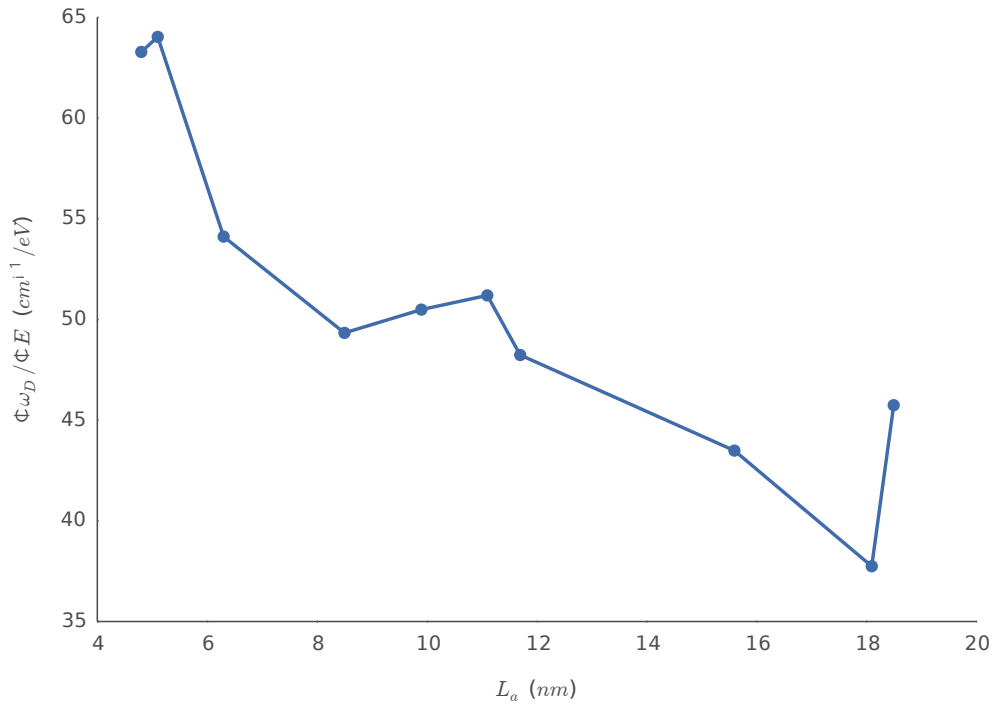


Figure 3.3.16 Dispersion de la bande D avec la taille de cristallite.

3.3.2.2 Largeurs à mi-hauteur

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'évolution de la largeur à mi-hauteurs des bandes en fonction de la taille des cristallites. Nous commençons avec la **figure 3.3.17** qui montre l'évolution pour la bande G .

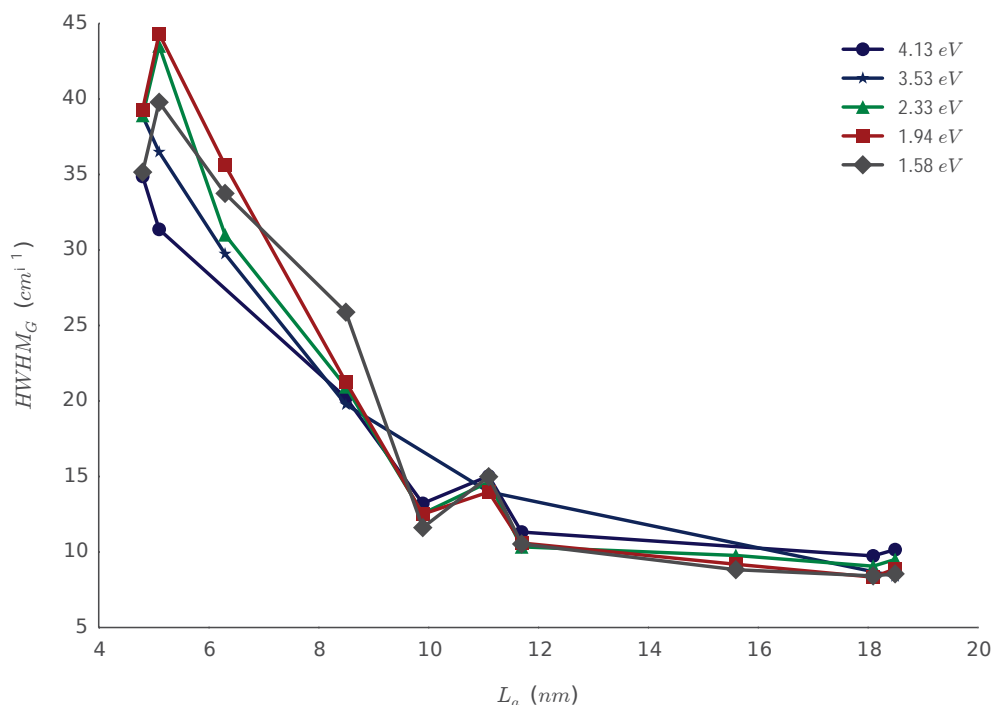


Figure 3.3.17 Largeur à mi-hauteur de la bande G avec la taille de cristallite pour différentes longueurs d'onde.

On observe deux comportements très distincts de part et d'autre de la taille de cristallite 9,9 nm. Il semble y avoir un petit artéfact en la valeur de 11,1 nm, cela est dû à la mesure des tailles de cristallite par rayons X : la valeur 9,9 nm correspond à une température de recuit de 2000 °C et celle à 11,1 nm à 1900 °C. Les figures 3.3.18 et 3.3.19 détaillent la figure 3.3.17 et montrent donc chacun de ces comportements respectivement pour les recuits inférieurs et supérieurs à 2000 °C. Pour les petits L_a , la largeur à mi-hauteur suit une loi plus ou moins linéaire : $HWHM_G = A + BL_a$ (tableau 3.2).

Pour les grands L_a , l'interprétation est plus difficile car la variation est faible. Bien qu'elle semble décroître elle aussi linéairement, on trouve dans la littérature un comportement linéaire non pas avec L_a , mais L_a^{-1} pour des tailles de cristallite supérieures à 15 nm [41], ce qui est en partie dans le domaine que nous étudions ici. La figure 3.3.20 montre donc la largeur à mi-hauteur de la bande G en fonction de L_a^{-1} pour les températures de recuits supérieurs à 2000 °C. La courbe est similaire excepté que la pente est de signe opposé. En effet, sur un petit intervalle et avec peu de points, il est difficile de distinguer une courbe en $\Gamma = C + D/L_a$ d'une courbe en $\Gamma = A + BL_a$, pour peu qu'il y ait des incertitudes de mesure sur les

Longueur d'onde (nm)	A (cm^{-1})	B (cm^{-1}/nm)
300,3	47,82	-3,16
351,1	56,18	-4,12
532,1	61,18	-4,55
637,71	64,47	-4,87
783,57	55,55	-3,72

Tableau 3.2 Paramètres de l'ajustement linéaire de la largeur à mi-hauteur de la bande G pour une température de recuit inférieure à 2000 °C.

points. Un ajustement linéaire avec $\Gamma = C + D/L_a$ donne les valeurs reportées dans la **table 3.3**. Ces valeurs sont à comparer avec $\Gamma = 14 + 430/L_a$ de **Ref. [41]** et $\Gamma = 11 + 560/L_a$ de **Ref. [42]**. Ces deux références semblent cependant avoir utilisé un facteur de 1,84 au lieu de 0,89 pour déterminer L_a avec une mesure aux rayons X. En prenant en compte ce fait, on obtient à la place $\Gamma = 14 + 383/L_a$ et $\Gamma = 11 + 271/L_a$.

Longueur d'onde (nm)	C (cm^{-1})	D (cm^{-1}/nm)
300,3	6,3	64,6
532,1	5,8	62,1
637,71	4,1	80,0
783,57	4,7	68,5

Tableau 3.3 Paramètres de l'ajustement linéaire de la largeur à mi-hauteur de la bande G pour une température de recuit supérieure ou égale à 2000 °C.

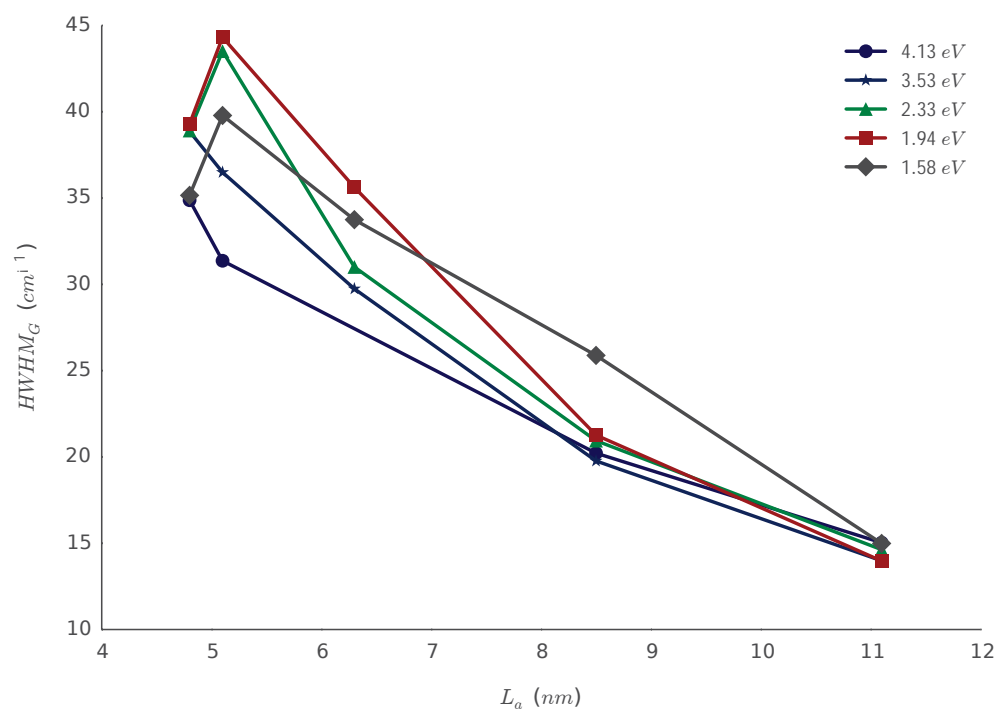


Figure 3.3.18 Largeur à mi-hauteur de la bande G avec la taille de cristallite pour différentes longueurs d'onde. L_a correspondant à des températures de recuits inférieures à 2000 °C

Raman

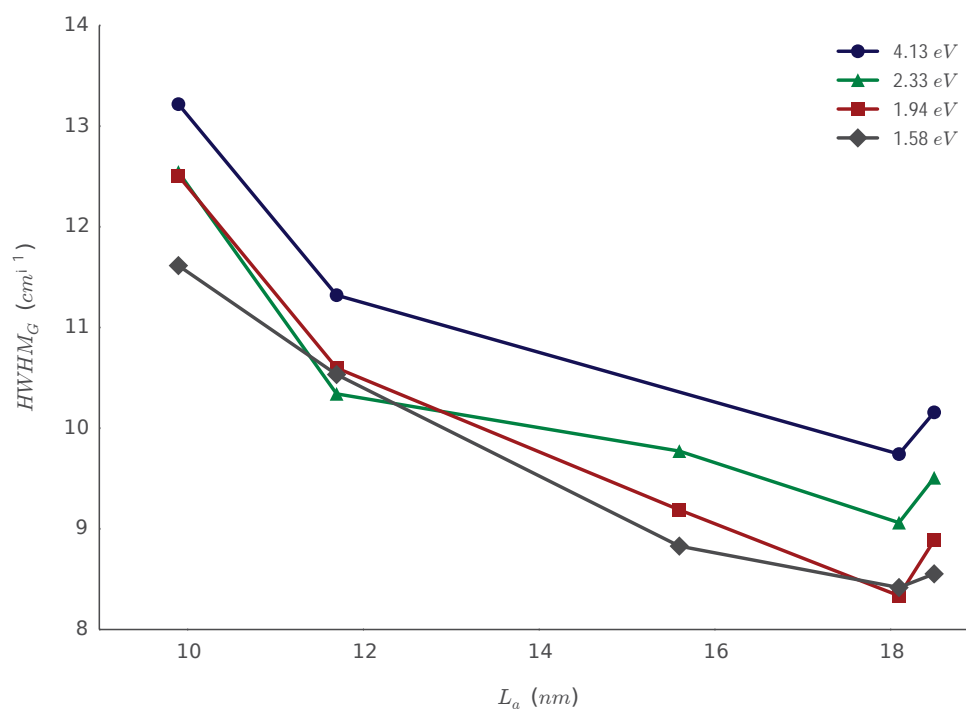


Figure 3.3.19 Largeur à mi-hauteur de la bande G avec la taille de cristallite pour différentes longueurs d'onde. L_a correspondant à des températures de recuits supérieures à 2000 °C

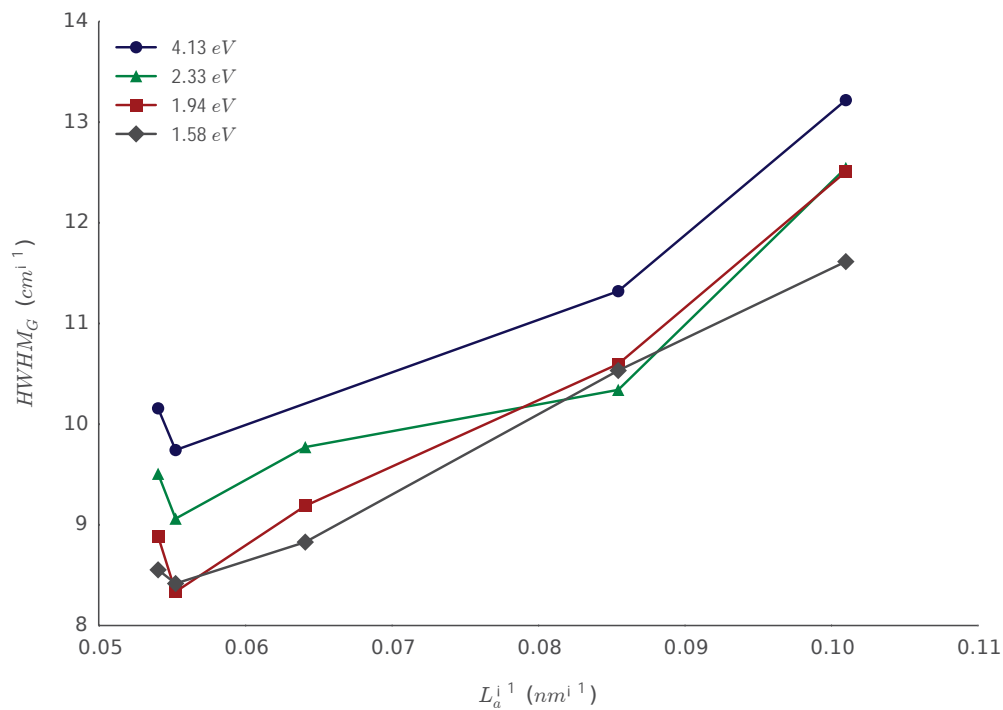


Figure 3.3.20 Largeur à mi-hauteur de la bande G avec l'inverse de la taille de cristallite pour différentes longueurs d'onde. L_a correspondant à des températures de recuits supérieures à 2000 °C

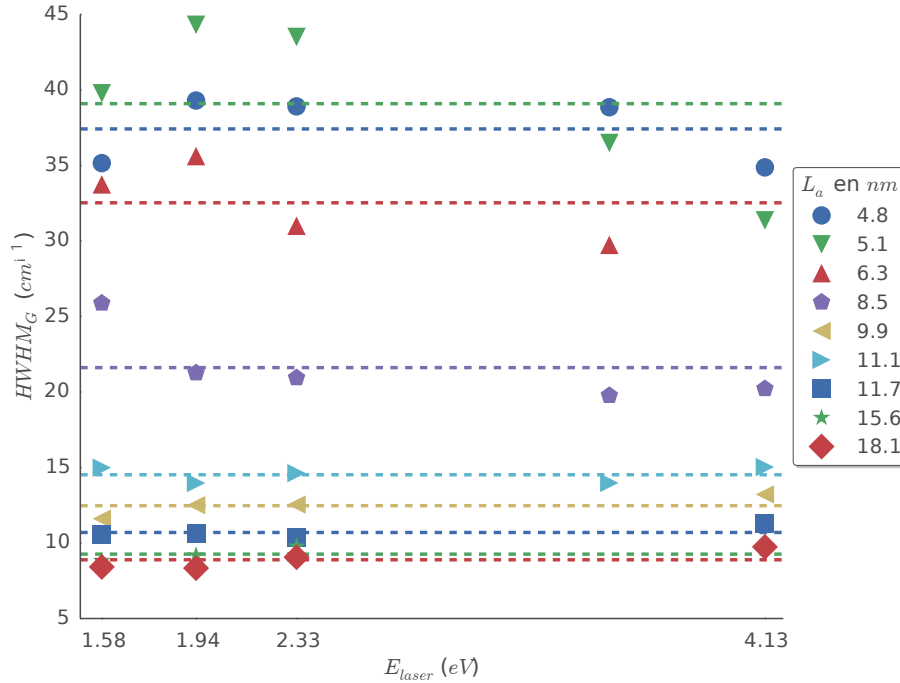


Figure 3.3.21 Largeur à mi-hauteur de la bande G avec l'énergie du laser pour différentes tailles de cristallite L_a .

La **figure 3.3.21** montre que la largeur à mi-hauteur de la bande G n'est pas sensible à la variation de l'énergie d'excitation. Ce comportement explique le fait que ce paramètre soit un bon candidat à la caractérisation des échantillons.

La largeur à mi-hauteur de la bande D évolue elle aussi en décroissant fortement jusqu'à 9,9 nm puis se stabilise au delà (**figure 3.3.22**). Il faut noter que le comportement est similaire pour toutes les longueurs d'onde, excepté pour 300,3 nm (Ultra-Violet) où elle décroît lentement et reste à une valeur plus élevée que pour les autres longueurs d'onde. De plus, la bande n'est plus présente au delà de 12 nm. Une autre différence de comportement se remarque aussi pour la longueur d'onde à 738,71 nm (Infra-Rouge).

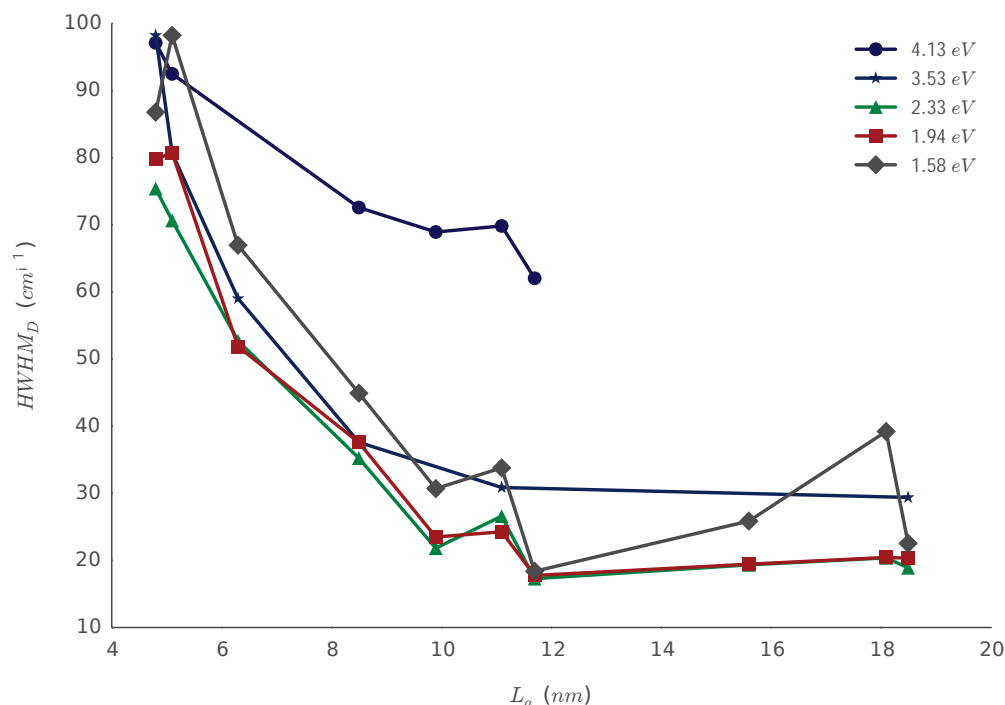


Figure 3.3.22 Largeur à mi-hauteur de la bande D avec la taille de cristallite pour différentes longueurs d'onde.

3.3.2.3 Rapport d'intensités

Pour un L_a donné, la **formule 3.9** revient à ajuster les paramètres a et b de la **formule 3.28**.

$$\frac{A_D}{A_G} = a E^{-b} \quad [3.28]$$

Barros *et al.* [43] ont également étudié le rapport d'intensité en fonction de l'énergie du laser. Ils ont fait un ajustement des résultats de leurs mesures avec la **formule 3.28** et ont trouvé un paramètre b qui variait entre 1,75 et 2,62. Nous avons fait de même avec les cokes. La **figure 3.3.23** montre qu'il y a bien une loi en puissance entre l'énergie et le rapport d'intensité. Cependant, nous trouvons également que le paramètre b varie selon les échantillons : la **figure 3.3.24** montre les variations de ce paramètre avec L_a .

Raman

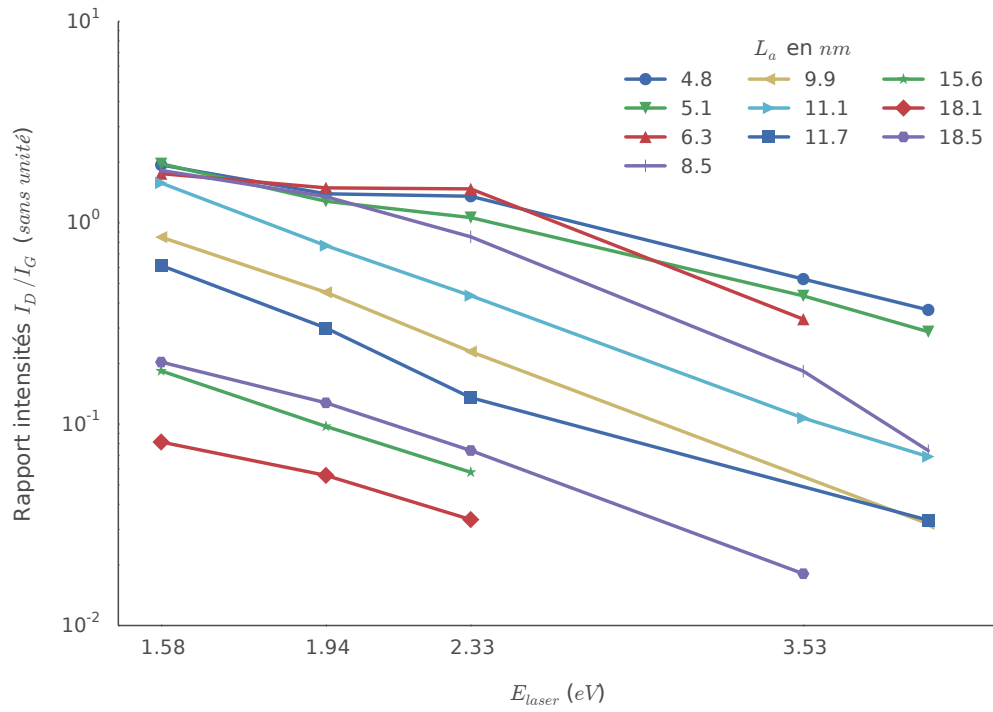


Figure 3.3.23 Rapport I_D/I_G en fonction de l'énergie du laser.

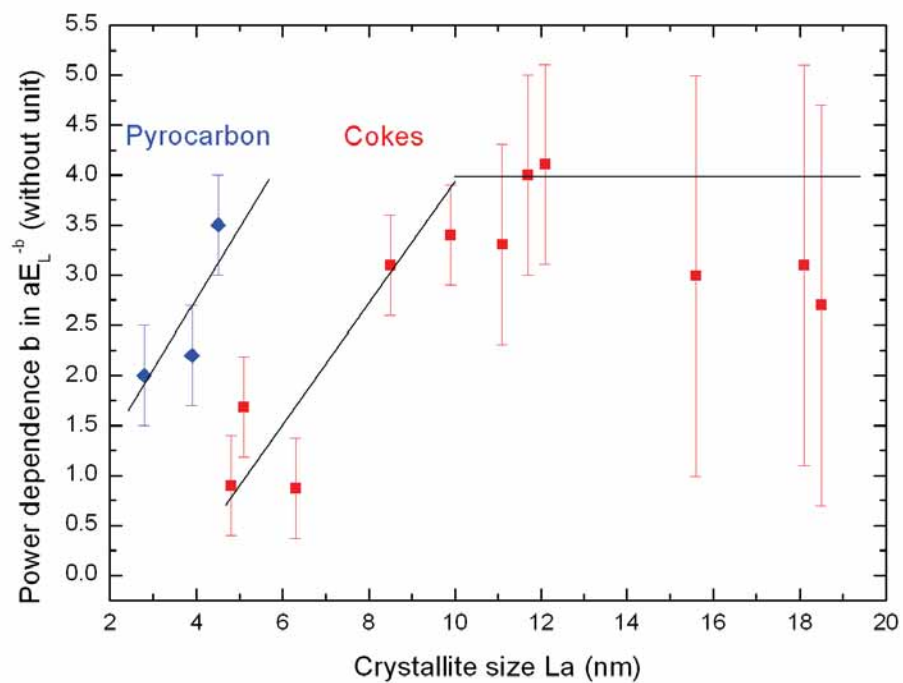


Figure 3.3.24 Valeurs du paramètre b en fonction de la taille de cristallite.

3.4 Conclusion sur le Raman

Par leur pureté et leur taille de cristallite, les pyrocarbones nous ont permis d'explorer la validité de la loi de Tuinstra et Koenig jusqu'à une valeur de 2,5 nm en écartant l'influence d'éventuels hétéroatomes (hors hydrogènes) et les défauts qui auraient pu leur être associés. En proposant un ajustement de spectre faisant intervenir, lorsque la taille de cristallite était inférieure à 5 nm, un profil de Breit-Wigner-Fano pour la bande G et deux lorentziennes partageant la même position pour la bande D , nous avons montré que l'utilisation d'autres lorentziennes comme il est parfois suggéré était une pratique inutile et non-fondée. Nous interprétons cette double lorentzienne comme le résultat de multiples diffusions du photo-électron impliqué dans le processus de double résonance qui est à l'origine de la bande D . Les diffusions supplémentaires sont rendues possibles par le rétrécissement de la taille de cristallite à un domaine proche de la distance maximale que le photo-électron peut parcourir au cours de sa vie. Enfin, les mesures en température n'ont montré aucune modification du spectre Raman.

Notre étude complémentaire sur les coques de brai nous a permis d'avoir une vision plus globale sur le signal Raman d'un matériau graphénique en fonction de sa taille de cristallite L_a et de l'excitation du laser. Tout d'abord, nous avons vu que la position de la bande G pouvait varier avec la taille de cristallite, mais que ce déplacement n'était pas associé à sa fusion avec la bande D' . Ensuite, nous avons vu que la dispersion de la bande D variait avec la taille des cristallites. L'étude de la demi-largeur à mi-hauteur de la bande G nous a appris qu'elle était peu sensible à la longueur d'onde excitatrice et qu'elle variait linéairement avec la taille de cristallite en dessous de 10–12 nm ce qui en fait une candidate de choix pour la caractérisation de cette grandeur avec la technique ([figure 3.4.1](#)).

Enfin, la variation du paramètre b — coefficient de puissance de l'énergie du laser dans la relation qui lie cette dernière au rapport I_D/I_G et L_a — est lui-même dépendant de L_a en dessous, là encore, de 10–12 nm ([figure 3.3.24](#)). Ce même paramètre obtenu pour les pyrocarbones qui sont des matériaux plus purs (ne contenant que des H) se trouve décalé par rapport aux coques, ce qui suggère que cette variation serait influencée par la composition chimique du matériau et donc la nature des défauts. La variabilité de ce paramètre avec L_a invalide de ce fait la pertinence de la relation de [Tuinstra et Koenig](#) et celle de [Cançado et al.](#) dans ce domaine de tailles de cristallite à la faveur d'une méthode basée sur la largeur de la bande G .

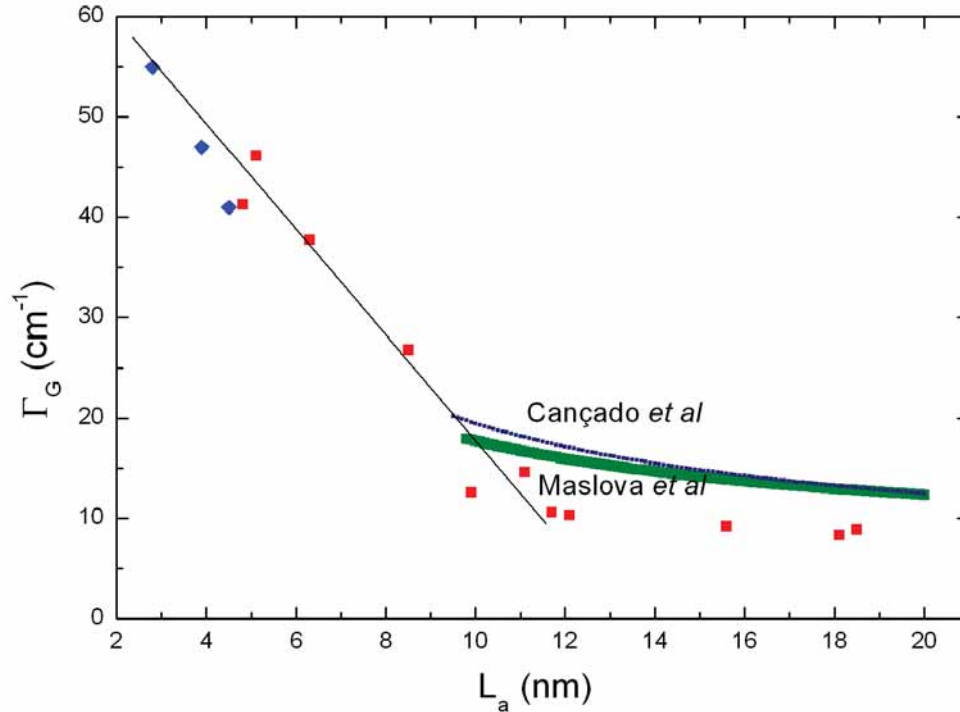


Figure 3.4.1 Évolution de la demi-largeur à mi-hauteur Γ_G de la bande G en fonction de la taille de cristallite L_a pour une excitation de 1.94 eV. Les losanges bleus correspondent aux pyrocarbones et les carrés rouges aux coques. Les données issues des **Ref. [42]** et **Ref. [41]** ont été incluses pour montrer les variations qui peuvent être obtenues au dessus de ~ 10 nm et qui peuvent éventuellement être dues à la variabilité de la détermination des L_a selon la technique (diffraction des rayons X, diffusion de neutrons etc.) et/ou la méthode employée (voir **chapitre 2.2**). Les lignes pointillées sont des guides visuels.

PARTIE 4

Microscopie Électronique à Transmission

4.1 Introduction

La microscopie électronique en transmission (MET) est une puissante technique d'analyse qui permet de « voir » un échantillon à des échelles allant de quelques micromètres à l'échelle atomique selon l'instrument utilisé. Ce pouvoir de résolution est dû à l'utilisation des électrons à la place des photons comme c'est le cas dans un microscope optique conventionnel. En effet, la résolution d'un instrument est proportionnelle à la longueur d'onde utilisée. Or, la longueur d'onde d'un faisceau d'électrons étant très courte (comparativement à la lumière visible) la résolution est donc très grande³⁷.

Avec un microscope dont la tension d'accélération des électrons est de 100 kV la résolution théorique est donc de 3,7 pm. La résolution réellement obtenue est en fait bien moindre car limitée par les aberrations dues aux lentilles utilisées. Depuis un peu plus d'une quinzaine d'années, la plus grosse aberration du microscope, l'aberration sphérique, peut enfin être corrigée. Grâce à l'apparition des correcteurs d'aberration sphérique, la résolution des microscopes a fait un bond considérable. Même si le gain apporté par cet instrument n'est réellement appréciable qu'à très grand grossissement, à plus faible grossissement, la portion de l'image n'étant pas affectée par cette aberration est plus grande que dans un microscope sans correcteur ce qui reste intéressant.

L'observation d'un échantillon au MET nécessite que l'épaisseur de ce dernier soit très faible : moins d'une centaine de nanomètres pour que les électrons le traversent, en dessous de cinquante pour observer des détails nanotexturaux (et encore moins pour observer les atomes !). Afin d'atteindre de telles épaisseurs, plusieurs techniques peuvent être employées. Celle que nous avons utilisée pour nos observations est l'amincissement ionique. Il s'agit d'une technique où, après avoir fait un premier amincissement mécanique à une centaine de micromètres avec du papier abrasif, on focalise en incidence oblique un faisceau d'ions (en l'occurrence des ions argon) qui va ablater petit à petit l'échantillon. Au final, on obtient un trou dans l'échantillon et plus on s'éloigne de ce trou plus l'échantillon est épais.

Dans le cadre de l'étude des carbones, il est intéressant d'observer les échantillons selon une coupe transversale aux plans de graphènes. C'est en effet dans cette configuration que l'on accède à plus d'informations.

Différents modes peuvent être utilisés avec un MET donnant différentes informations.

³⁷ La résolution est la distance minimale entre deux points qui permet de les distinguer. Donc plus elle est petite et plus on peut distinguer des points qui sont proches. Pourtant, on parle de « grande résolution » lorsque la valeur de celle-ci est petite.

4.2 Diffraction électronique à sélection d'aire et angle d'ouverture

La microscopie électronique en transmission permet de faire plus que d'observer directement un objet de taille nanométrique. Elle permet également de faire, entre autres, de la diffraction. La diffraction électronique est similaire à la diffraction des rayons X ; le réseau réciproque est lié au matériau et ne change pas. Il y a cependant quelques différences qui font que cette technique est complémentaire à ce qui peut être fait avec les rayons X :

- la diffraction des rayons X est l'interaction des photons du faisceau incident avec le cortège électronique du matériau. La diffraction électronique, du fait d'être réalisé avec un faisceau d'électrons et donc de particules chargées, est une interaction qui fait également intervenir les noyaux des atomes du matériau en plus des électrons. Les interactions sont donc bien plus fortes et la quantité de matière nécessaire à l'obtention d'un bon signal sur bruit est bien moindre que pour les rayons X. Il faut noter que dans le cas de la diffraction électronique, ce sont les mêmes électrons tout au long du processus ; ils sont diffusés. Dans le cas de la diffraction des rayons X, le champ électro-magnétique des photons incidents interagit avec les électrons du matériau qui réémettent à leur tour des photons identiques^[44].
- en diffraction des rayons X, on analyse une grande quantité de matière ce qui donne une information statistique. En diffraction électronique, à cause de la grande interaction du faisceau avec le matériau, il faut que l'échantillon soit assez fin pour que les électrons le traversent (moins d'une centaine de nanomètres). Du fait de la moindre quantité de matière, la statistique est plus faible. On gagne cependant l'avantage de pouvoir « voir » la zone qui diffracte et de se positionner en un « point »³⁸ caractéristique de l'échantillon (par exemple le début ou la fin du dépôt dans le cas d'un matériau obtenu par CVD comme c'est le cas avec nos pyrocarbones).
- de manière générale en microscopie électronique, l'intérêt d'utiliser des électrons à la place des photons est qu'ils ont une longueur d'onde bien plus petite : $\approx 0,04 \text{ \AA}$ avec une tension d'accélération de 100 kV contre $\approx 0,7 \text{ \AA}$ pour les rayons X avec une source au molybdène. Cela se traduit dans le cadre de la diffraction, par une sphère d'Ewald³⁹ beaucoup plus grande, son rayon étant

³⁸ Par «point», il faut entendre «zone» de plusieurs dizaines de nm, voire de quelques nm (en mode nanodiffraction)

$1/\lambda$. Elle coupe alors un plus grand nombre de nœuds du réseau réciproque. Ce phénomène est de plus accentué par l'élargissement des nœuds en bâtonnets dû à la préparation de l'échantillon qui est aminci (jusqu'à quelques dizaines de nanomètres au maximum) selon la direction de l'observation.

Dans le **chapitre 2.2**, nous avons décrit le réseau réciproque d'un empilement turbostratique de graphènes. Nous avons vu que la coupe selon un plan perpendiculaire aux graphènes donnait une ligne de points correspondants aux réflexions $00l$ entourés de lignes correspondant aux réflexions $hk-$. De la même manière que la rotation des graphènes les uns par rapport aux autres entraîne, par la juxtaposition des lignes réciproques $hk-$, la formation de cylindres dans l'espace réciproque, la rotation de deux empilements cohérents de graphènes donne deux systèmes de points $00l$ tournés l'un par rapport à l'autre, ce qui, lorsque leur nombre augmente, finit par donner deux arcs comme l'illustre la **figure 4.2.1**.

³⁹ La sphère d'Ewald est l'image de l'onde incidente dans l'espace réciproque. Son intersection avec le réseau réciproque du matériau donne le diagramme de diffraction.

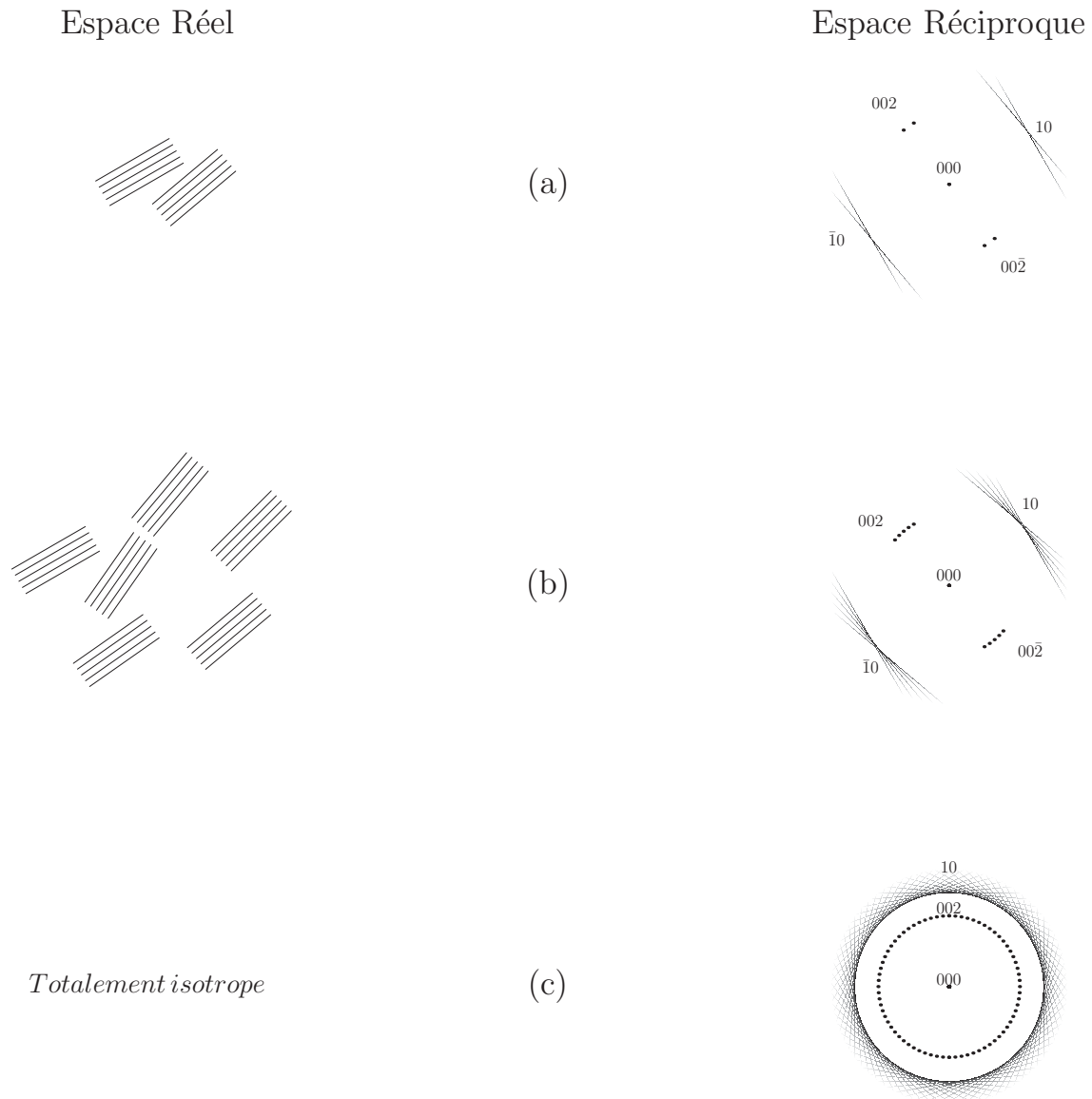


Figure 4.2.1 Espaces réel et réciproque illustrant les arcs 002 observés en diffraction électronique. Le faisceau est perpendiculaire au plan du schéma et on décrit l'anisotropie dans ce plan. La figure (a) montre deux empilements turbostratiques formant un petit angle entre eux. La figure de diffraction correspondant est une superposition des diagrammes de diffraction d'un seul empilement (cf partie gauche de la **figure 2.2.6**). En (b) un ensemble de domaines d'orientations différentes mais autour d'une même orientation principale donnent des arcs 002. En (c), des domaines orientés dans toutes les directions (non représenté) donnent des cercles 002. Les lignes réciproques 10 donnent également des cercles.

L'obtention de ces arcs est soumise à la condition que les domaines soient désorientés autour d'une orientation « moyenne » correspondant au centre d'un arc. Dans le cas où le matériau est parfaitement isotrope, c'est à dire que l'orientation de chaque domaine est quelconque, il n'y a plus d'arc, mais simplement des cercles d'intensité homogène.

La présence de ces arcs est par conséquent un indicateur d'anisotropie (orientation préférentielle des domaines) et l'ouverture de leur angle est un moyen de la quantifier. Comme ce paramètre permet de quantifier la désorientation des domaines cohérents, c'est un paramètre qualifiant la texture du matériau.

Partant de ce principe, [Raynal et al. \[45\]](#) ont développé un programme permettant de mesurer cet angle d'ouverture à partir de clichés de diffraction. [Raynal et al. \[45\]](#) ont voulu employer ce programme pour leurs propres échantillons, mais ce dernier avait été développé pour des images argentiques scannées ; il n'était pas adapté aux images numériques directement obtenues de nos jours et qui possèdent l'ombre d'un « beamstop », tige de métal utilisée pour arrêter le faisceau direct afin de protéger la caméra.

Au cours de cette thèse, le développement du programme développé par [Raynal et al.](#) a été poursuivi afin notamment de pouvoir utiliser différentes longueurs de caméra⁴⁰ qui jusqu'alors devait toujours être la même. Ce qui suit est donc en grande partie issu des travaux de [Raynal et al.](#)

4.2.1 Procédure

La [figure 4.2.2](#) montre le diagramme de diffraction que nous obtenons avec le microscope. On y voit les arcs correspondants aux nœuds 002 et l'ombre du *beamstop*.

⁴⁰ la longueur de caméra est l'équivalent en diffraction du grandissement en image.

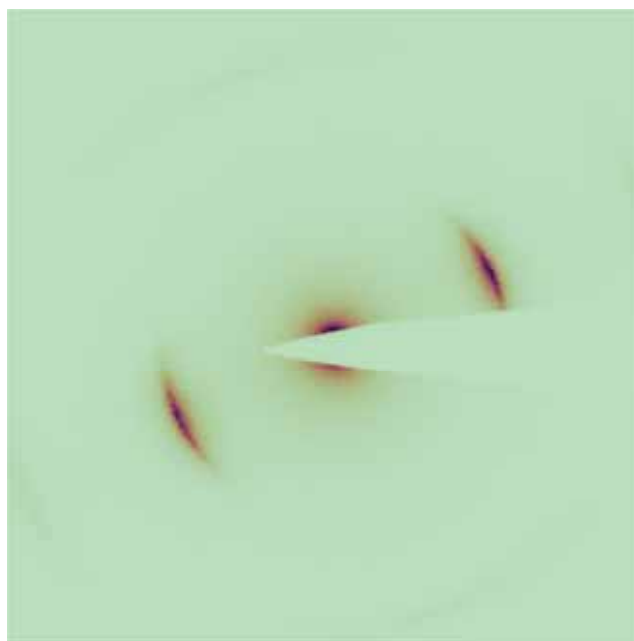


Figure 4.2.2 Image de diffraction telle que obtenue avec le microscope (contraste inversé).

La détermination de l'angle d'ouverture se fait en plusieurs étapes :

Étape 1 :

Élimination de l'ombre du beamstop

Dans le programme écrit antérieurement à cette thèse, l'ombre du *beamstop* n'était détectée que plus tard, après l'étape de passage de l'image en coordonnées polaires. Un seuil d'intensité était établi après la détection dans le profil angulaire d'une variation brutale d'intensité, causée par la présence du *beamstop*. Dans une zone prédéterminée, situés entre un rayon minimal et le pic 002, les pixels de l'image dont l'intensité était en dessous de ce seuil étaient alors remplacés par des pixels dont l'intensité correspondait à l'intensité moyenne du reste de la zone. Cette méthode rencontrait deux problèmes avec nos images. Le premier problème venait de la position du *beamstop* qui sur nos images une fois passées en coordonnées polaires, était telle que son ombre se retrouvait coupée en deux parties situées sur les bords de l'image. Cette configuration rendait difficile la détermination de la zone où remplacer l'ombre du *beamstop*. Le second était que ce profil d'intensité mettait simplement en échec la détection de variation d'intensité.

Dans cette thèse, un autre choix a été fait. D'abord, le choix a été fait de procéder à l'élimination de l'ombre en amont du reste de la procédure, en considérant que ce devait être un traitement à part, qui n'était pas directement lié au but recherché

par le programme qui est d'étudier le profil angulaire de l'anneau 002. Ensuite, plutôt que remplacer la valeur des pixels par une intensité moyenne, ceux-ci ont tout simplement été ignorés en utilisant un masque définissant les pixels à ignorer. Ceci à l'avantage de ne pas introduire de données arbitraires. Enfin, la technique utilisée — *segmentation par ligne de partage des eaux*⁴¹ — permet de déterminer avec précision les contours de l'ombre. Afin d'éliminer les pixels qui pourraient éventuellement rester ou les pixels autour de l'ombre qui n'en font pas partie mais qui ont une intensité légèrement inférieure à celle qu'ils devraient avoir, une dilatation est effectuée, ce qui a pour conséquence d'agrandir d'un certain nombre de pixels la zone identifiée comme étant l'ombre du *beamstop*.

La *segmentation par ligne de partage des eaux* est une technique qui consiste à considérer une image comme un relief topographique et de remplir les bassins d'eau jusqu'à ce qu'ils se touchent, définissant ainsi les différentes régions de l'image. Pour obtenir le relief, on calcule le gradient de l'image — ici, avec un filtre de Sobel — qui nous donne des « barrages » formés par les contours des objets de l'image. Pour limiter le nombre de zones, des marqueurs initiaux peuvent être utilisés pour définir les labels des bassins.

Étape 2 :

Détermination du centre de l'image

Le diagramme de diffraction n'est pas nécessairement au centre de l'image et à cause du *beamstop*, il n'y a pas de tache centrale correspondant au faisceau direct pour se repérer. Là encore, la position du *beamstop* sur nos images a posé problème avec la méthode déjà en place. En effet, la méthode consistait d'abord à binariser l'image (**figure 4.2.3a**) en donnant la valeur 1 à tous les pixels de l'image dont la valeur est au-dessus d'un certain seuil et en donnant la valeur 0 à tous les autres. Ensuite, on faisait la somme des pixels selon y et on regardait le profil selon x obtenu. On prenait alors l'indice correspondant au milieu des valeurs au-dessus d'un seuil. La même chose était faite selon y et les deux indices ainsi obtenus correspondent aux coordonnées du centre. Mais sur nos images, l'ombre du *beamstop* étant exactement dans l'axe x , cela faussait systématiquement le profil. La solution trouvée a donc été d'utiliser une *transformée de Hough circulaire* qui permet de trouver des cercles dans une image, ceux-ci étant dans notre cas les arcs 002, le centre du cercle correspondant est donc également le centre du diagramme de diffraction. Le taux de réussite de cette méthode n'est pas de 100%, mais reste supérieur à la précédente lorsqu'utilisée avec nos images.

⁴¹ *watershed* en anglais.

L'espace de Hough correspond à l'espace des paramètres caractérisant la forme que l'on cherche (pour un cercle, les coordonnées de son centre et son rayon). À un point de l'espace réel est associée une courbe ou une surface composée d'une infinité de points qui correspondent à toutes les formes (ici les cercles) auxquelles il est susceptible d'appartenir⁴². Lorsque les courbes de plusieurs points se coupent, les coordonnées de leur intersection correspondent aux paramètres d'une forme : celle à laquelle ces points appartiennent. Les points de l'image à tester sont au préalable déterminés par une détection de contour obtenue à partir du gradient de l'image.

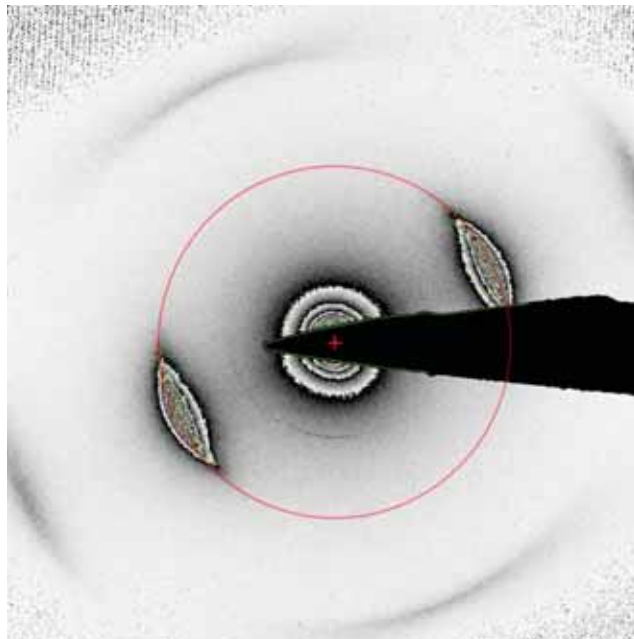


Figure 4.2.3 Détermination du centre de l'image par transformée de Hough. Le cercle détecté avec son centre est tracé en rouge. Les lignes vertes correspondent aux « bords » détectés par le filtre de Canny.

Étape 3 :

Passage de l'image en coordonnées polaires

Une fois le centre déterminé, l'image est passée en coordonnées polaires afin d'exprimer l'angle θ en fonction du rayon r (figure 4.2.4).

⁴² Lorsqu'on recherche des cercles dans l'espace réel, un point correspond à un cône dans l'espace de Hough associé. Si on cherche une droite, un point correspond à une sinusoïde.

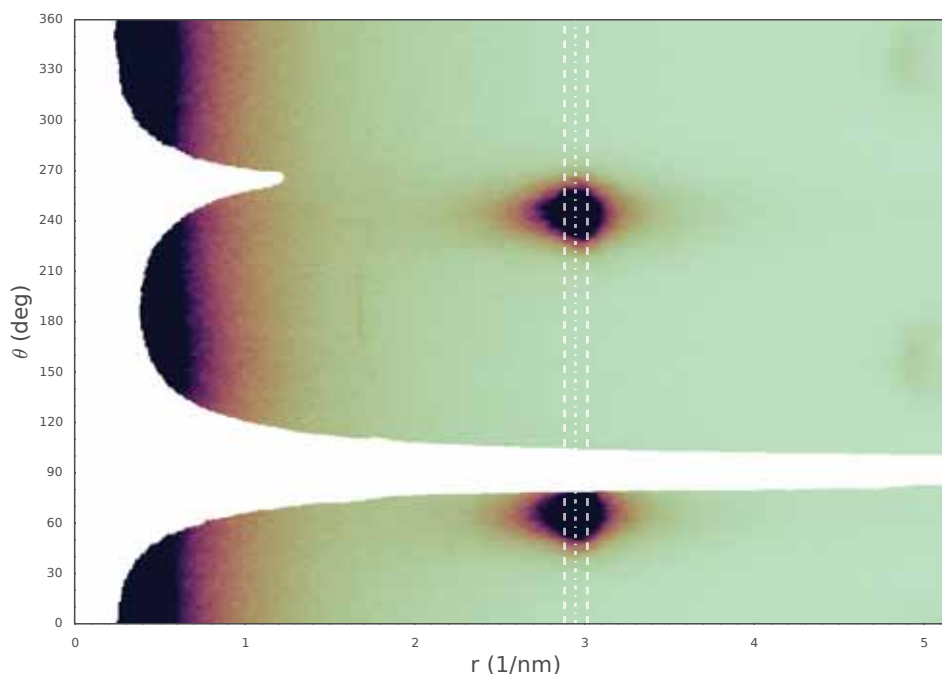


Figure 4.2.4 Passage de l'image en coordonnées polaires.

Étape 4 :

Détermination du fond

L'intensité mesurée au niveau des arcs est en fait la superposition de l'intensité due aux arcs avec l'intensité due à la tache centrale dont le maximum est arrêté par le *beamstop*, mais qui s'étale sur l'ensemble du diagramme selon un profil gaussien⁴³. Pour déterminer ce fond, nous faisons la moyenne des profils θ selon r et procédons à un ajustement des données faisant intervenir un profil gaussien centré en zéro et un profil de Breit–Wigner–Fano à la position des arcs 002. La distance réticulaire moyenne \bar{d}_{002} est alors l'inverse de cette position : $\bar{d}_{002} = 1/r_{002}$.

⁴³ C'est du moins le profil que nous utilisons et qui semble adapté à nos images.

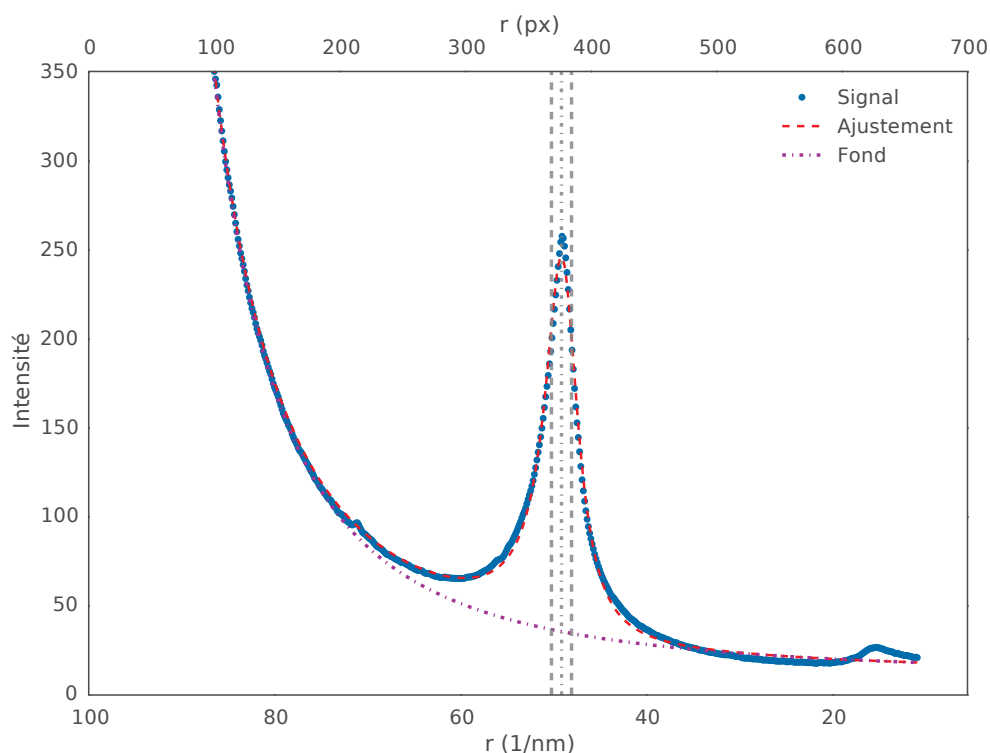


Figure 4.2.5 Détermination du fond dû à la tache centrale.

Étape 5 :

Détermination de l'angle d'ouverture

En utilisant la position r_{002} et la largeur à mi-hauteur δ_r du profil de Breit–Wigner–Fano déterminées à l'étape précédente, on fait une moyenne des profils angulaires compris entre $r_{002} - \delta_r/4$ et $r_{002} + \delta_r/4$ afin d'augmenter le rapport signal sur bruit. Le profil résultant correspond au profil angulaire des arcs. Il est constitué de deux gaussiennes séparées par 180° (figure 4.2.6).

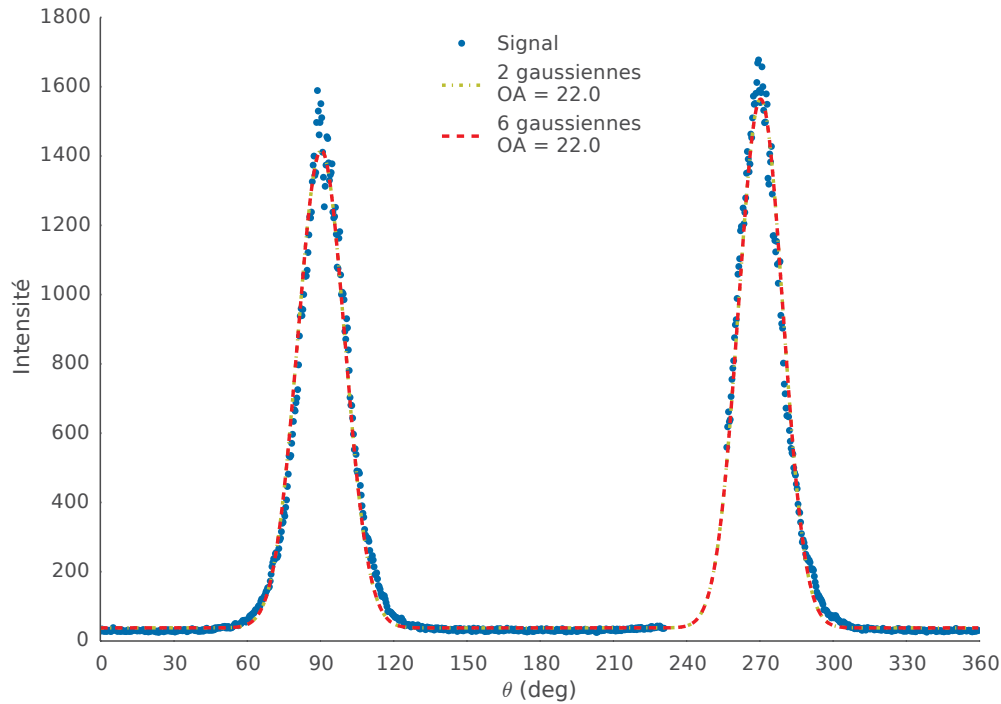


Figure 4.2.6 Profil angulaire des arcs 002.

On définit l'ouverture angulaire comme la largeur à mi-hauteur d'une de ces gaussiennes. Pour la déterminer on procède à un ajustement avec pour ligne de fond la constante déterminée à l'étape précédente. Étant donné la nature circulaire des données (les données en 0° sont aussi celles en 360°), en cas de recouvrement partiel des gaussiennes, celui-ci se fait à la fois par des valeurs d'angle inférieurs et supérieurs ; chose qui ne peut pas être prise en compte lorsqu'on fait un ajustement avec deux gaussiennes sur un intervalle 0° - 360° . Afin d'inclure ce comportement dans l'ajustement, on étend par translation les données de part et d'autre de l'intervalle (le nouveau domaine s'étend alors de -360° à 720°) et on utilise un ajustement faisant intervenir six gaussiennes. Ainsi, l'ajustement n'est pas nécessairement correct aux limites du nouvel intervalle mais est amélioré en son centre qui correspond aux données réelles. Le modèle est donc le suivant :

$$f(\theta) = K + g_{A^-}(\theta) + g_{B^-}(\theta) + g_A(\theta) + g_B(\theta) + g_{A^+}(\theta) + g_{B^+}(\theta) \quad [4.1]$$

$$\begin{aligned} K &= \text{fond} \\ g_{A^-}(\theta) &= g_A(\theta - 360^\circ) \\ g_{A^+}(\theta) &= g_A(\theta + 360^\circ) \end{aligned}$$

$$g_{B^+}(\theta) = g_B(\theta + 360^\circ)$$

$$g_{B^-}(\theta) = g_B(\theta - 360^\circ)$$

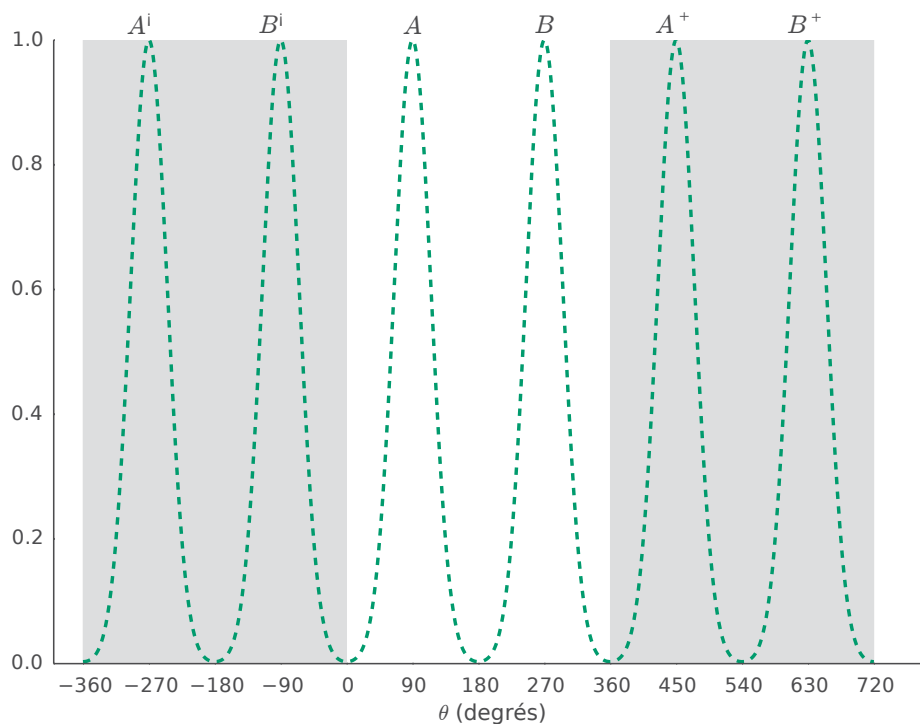


Figure 4.2.7 Modèle de l'anneau 002 avec six gaussiennes. Les anneaux correspondent aux gaussiennes A et B . Les autres sont une réplique des données pour simuler la périodicité (parties grisées).

4.2.2 Résultats sur les pyrocarbones

4.2.2.1 Laminaire Lisse (LL)

Le LL est un échantillon très homogène qui ne présente pas de variations selon la zone étudiée aussi nous ne présentons qu'un seul cliché de diffraction. L'analyse de ce cliché nous donne une distance réticulaire moyenne \bar{d}_{002} de 0.342 nm et un angle d'ouverture OA de 55.9° .

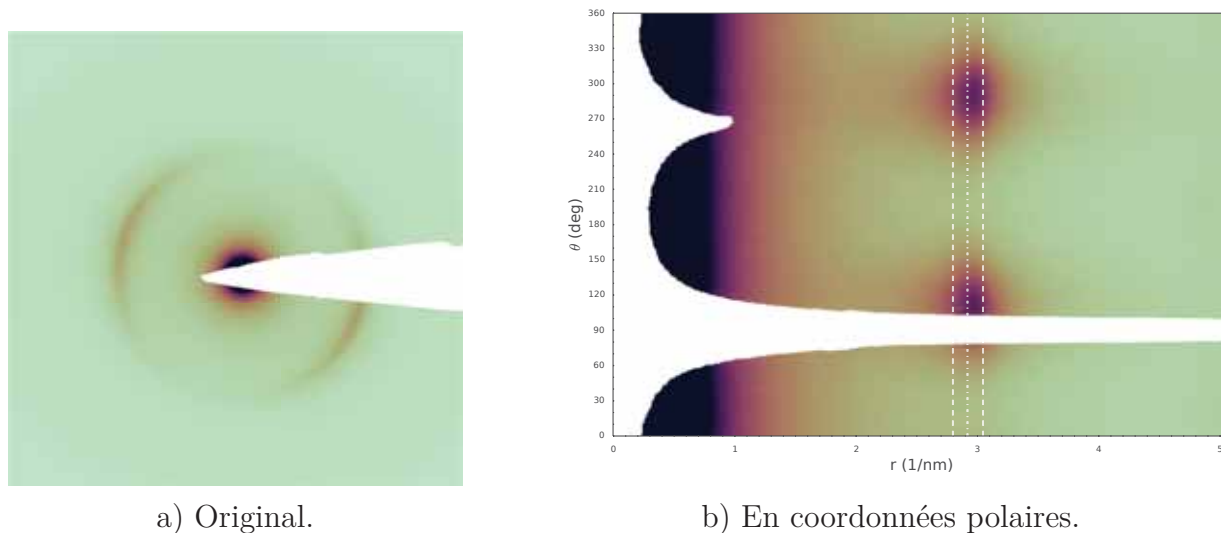


Figure 4.2.8 Cliché de diffraction typique du LL.

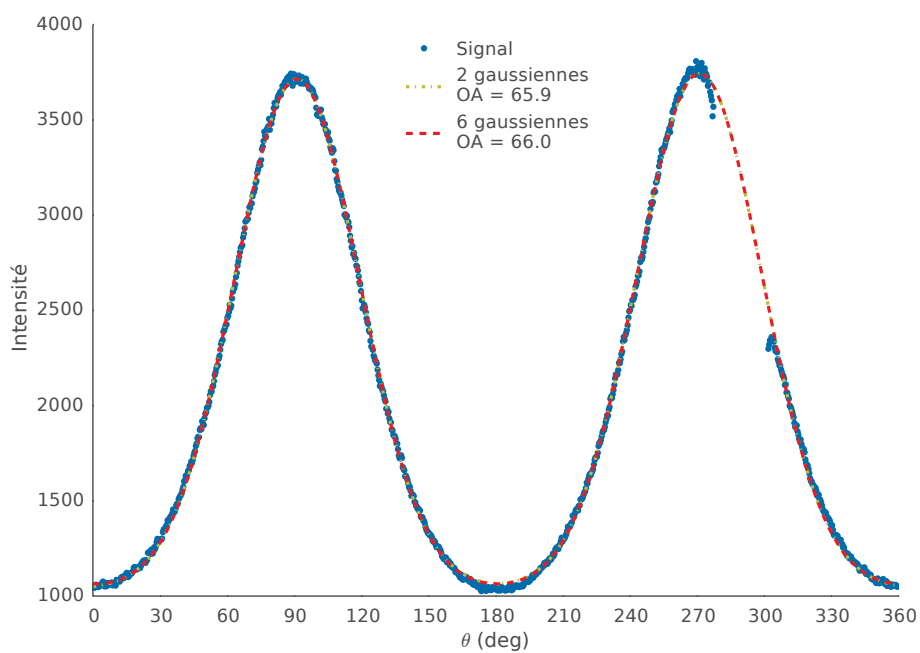


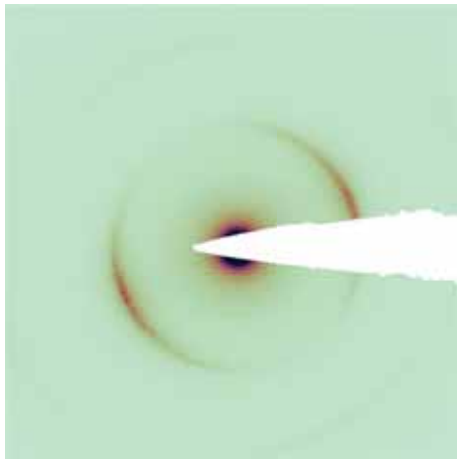
Figure 4.2.9 Profil des arcs du LL.

4.2.2.2 *Laminaire Rugueux (LR)*

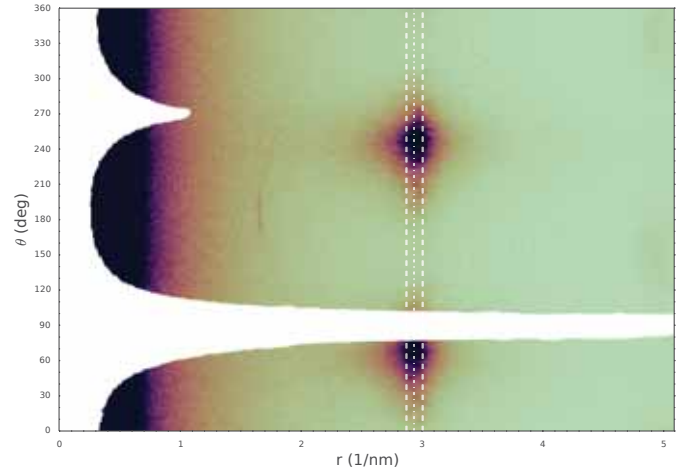
À l'échelle de la diffraction, le LR présente des différences entre le début et la fin du dépôt. Au début du dépôt, nous avons de grands arcs (**figure 4.2.10b**), tandis qu'à la fin, ils sont plus petits (**figure 4.2.10b**). Cette différence témoigne d'une plus grande dispersion des domaines au début du dépôt qu'à la fin. Cette différence est d'autant plus flagrante lorsqu'on trace les profils angulaires de ces clichés (**figure 4.2.11**).

L'analyse de ces clichés nous donne :

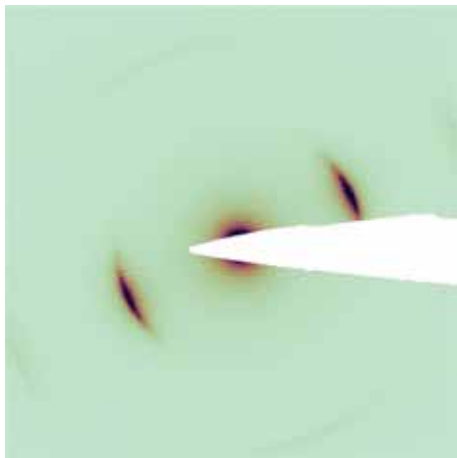
- Pour le début du dépôt :
 - $\bar{d}_{002} = 0.340 \text{ nm}$
 - $OA = 46.5^\circ$
- Pour la fin du dépôt :
 - $\bar{d}_{002} = 0.339 \text{ nm}$
 - $OA = 22.0^\circ$



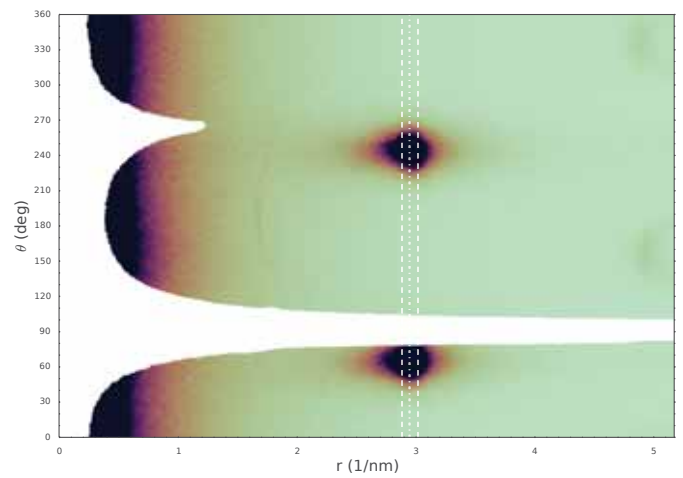
a) Début de dépôt original.



b) Début de dépôt en coordonnées polaires.

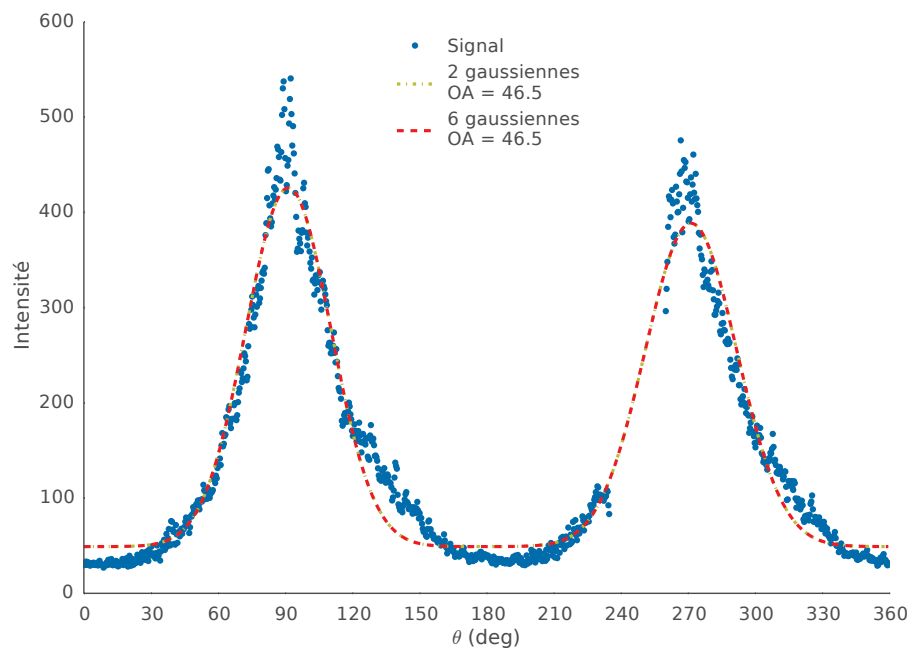


c) Fin de dépôt original.

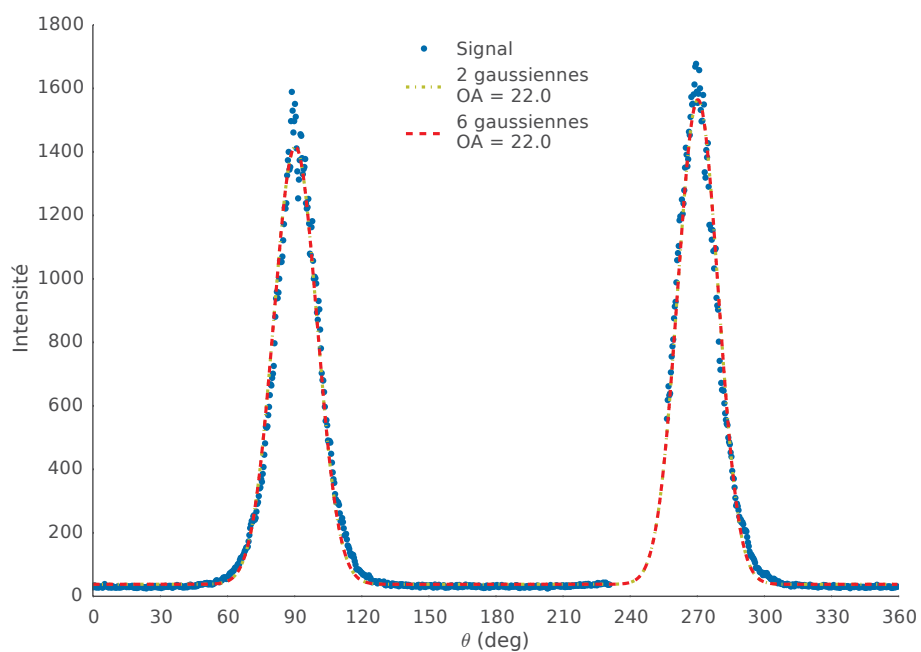


d) Fin de dépôt en coordonnées polaires.

Figure 4.2.10 Clichés de diffraction typiques du LR.



a) Début de dépôt.



b) Fin de dépôt.

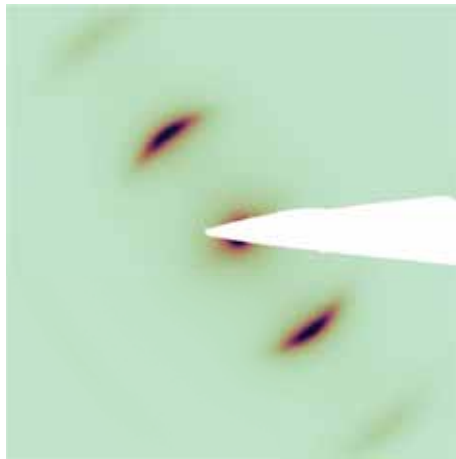
Figure 4.2.11 Profil des arcs du LR.

4.2.2.3 *Laminaire Régénéré (LRe)*

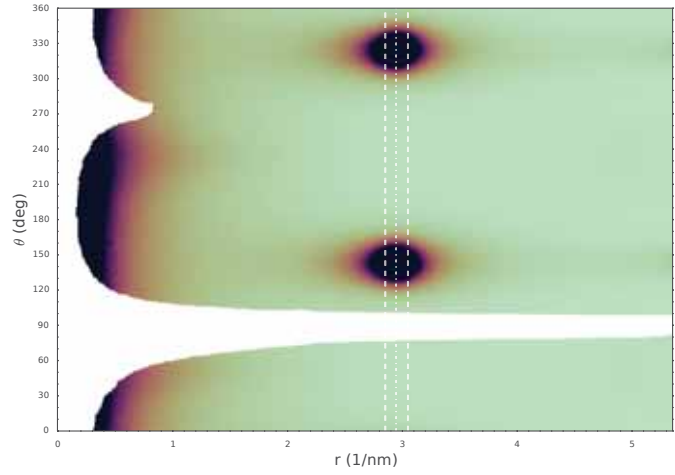
Comme pour le LR, la diffraction du LRe est différente selon si on observe le début ou la fin du dépôt. Cependant, au contraire du LR, nous avons ici un angle d'ouverture qui est presque deux fois plus grand à la fin du dépôt qu'à son début. De même, la distance réticulaire moyenne \bar{d}_{002} est plus grande à la fin qu'au début.

L'analyse de ces clichés nous donne :

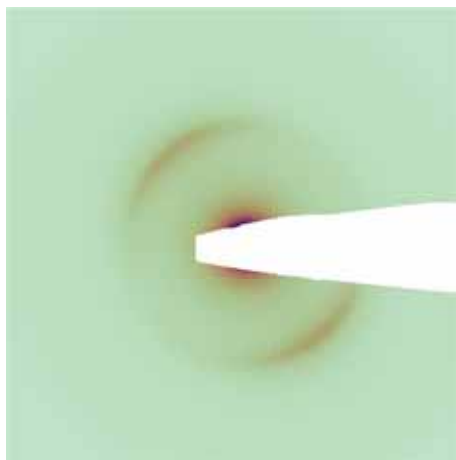
- Pour le début du dépôt :
 - $\bar{d}_{002} = 0.339 \text{ nm}$
 - $OA = 25.7^\circ$
- Pour la fin du dépôt :
 - $\bar{d}_{002} = 0.357 \text{ nm}$
 - $OA = 62.3^\circ$



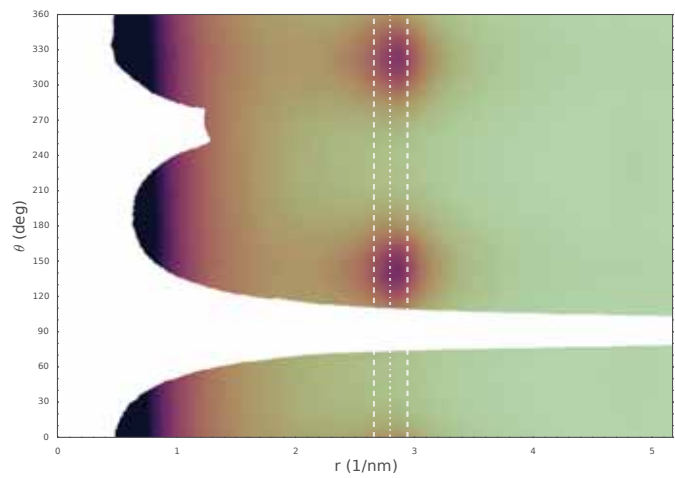
a) Début de dépôt original.



b) Début de dépôt en coordonnées polaires.

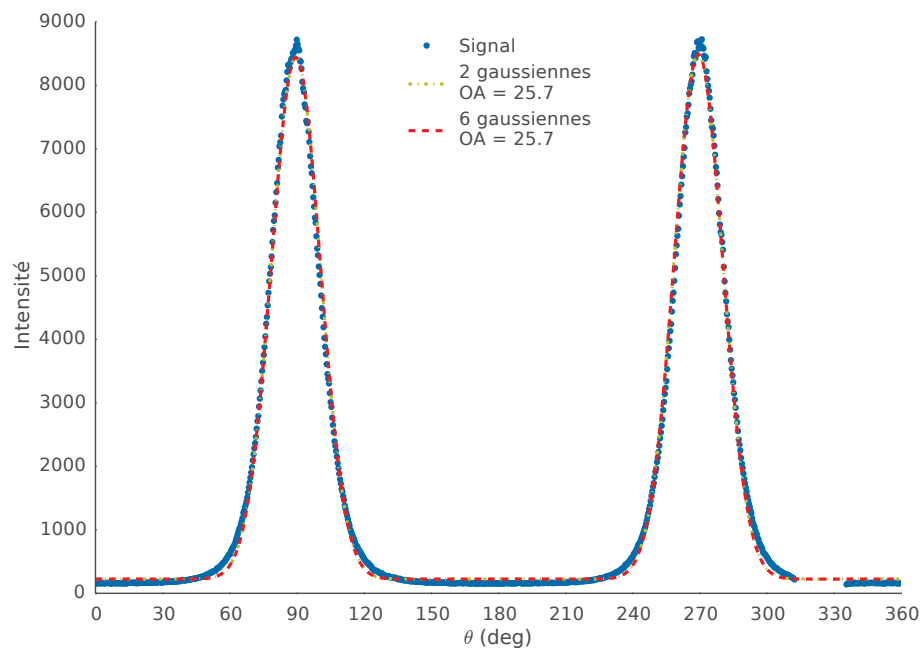


c) Fin de dépôt original.

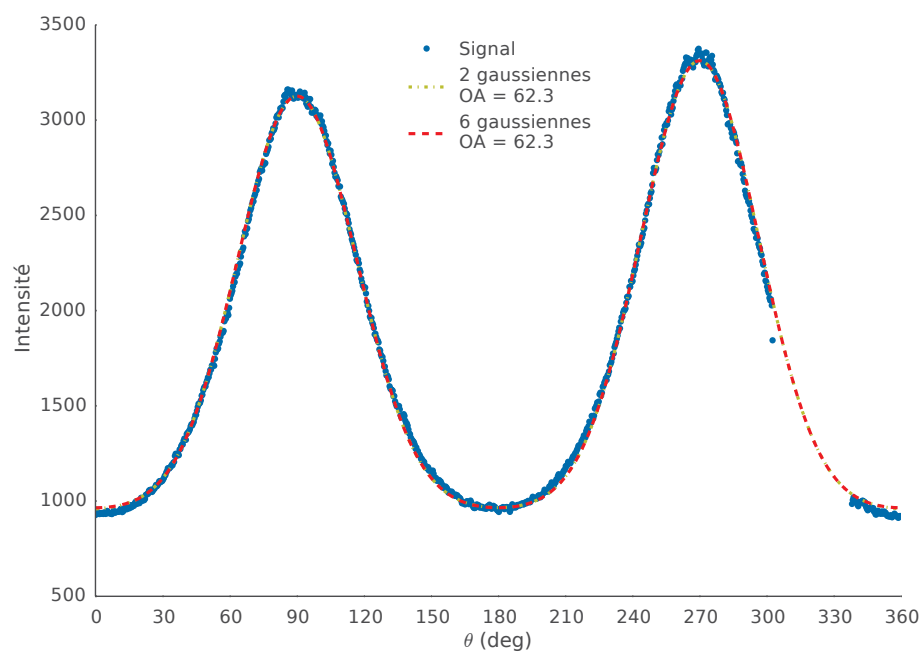


d) Fin de dépôt en coordonnées polaires.

Figure 4.2.12 Clichés de diffraction typiques du LRe.



a) Début de dépôt.



b) Fin de dépôt.

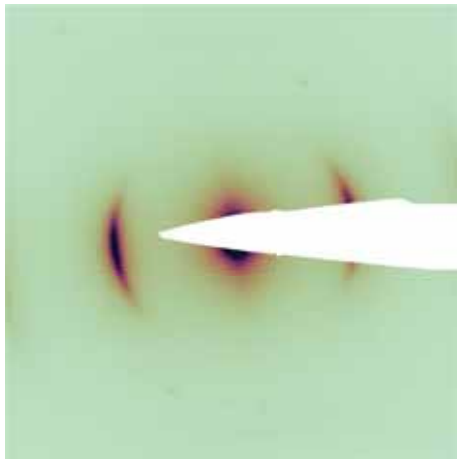
Figure 4.2.13 Profil des arcs du LRe.

4.2.2.4 *Laminaire Régénéré traité à 1500 °C*

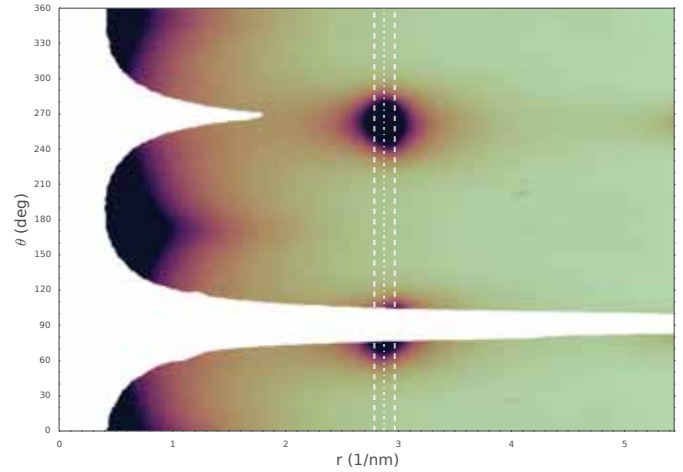
Ce premier traitement thermique du LRe présente toujours une différence entre le début et la fin du dépôt allant dans le même sens que pour le non traité. Cependant, on peut noter que pour le début de dépôt, la mesure de \bar{d}_{002} et de OA donne des valeurs plus importantes que pour le non traité ce qui ne correspond pas une baisse attendue de ces valeurs lors d'un traitement thermique. Les autres valeurs vont quant à elles dans le bon sens — c'est à dire une diminution par rapport au non traité.

L'analyse de ces clichés nous donne :

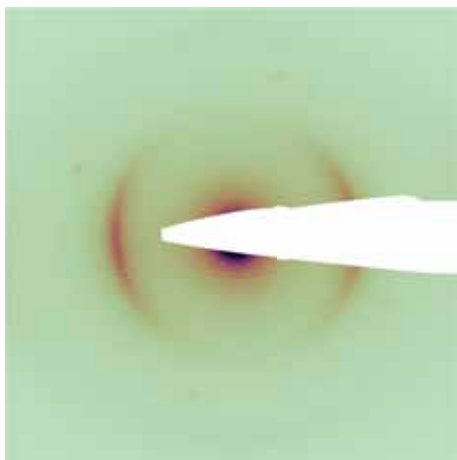
- Pour le début du dépôt :
 - $\bar{d}_{002} = 0.348 \text{ nm}$
 - $OA = 35.6^\circ$
- Pour la fin du dépôt :
 - $\bar{d}_{002} = 0.351 \text{ nm}$
 - $OA = 57.5^\circ$



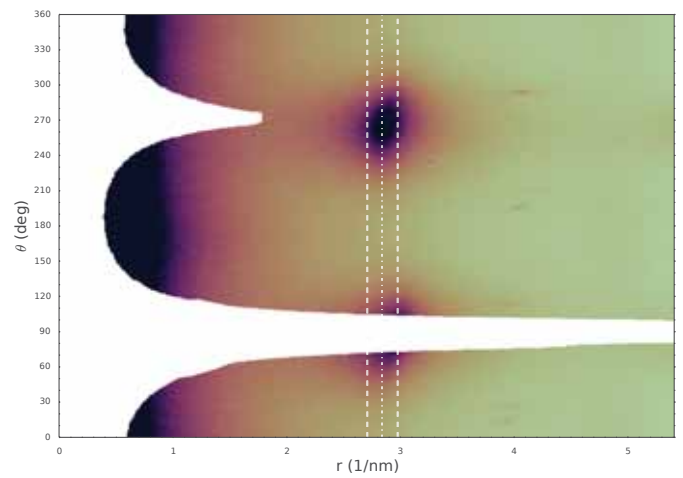
a) Début de dépôt original.



b) Début de dépôt en coordonnées polaires.

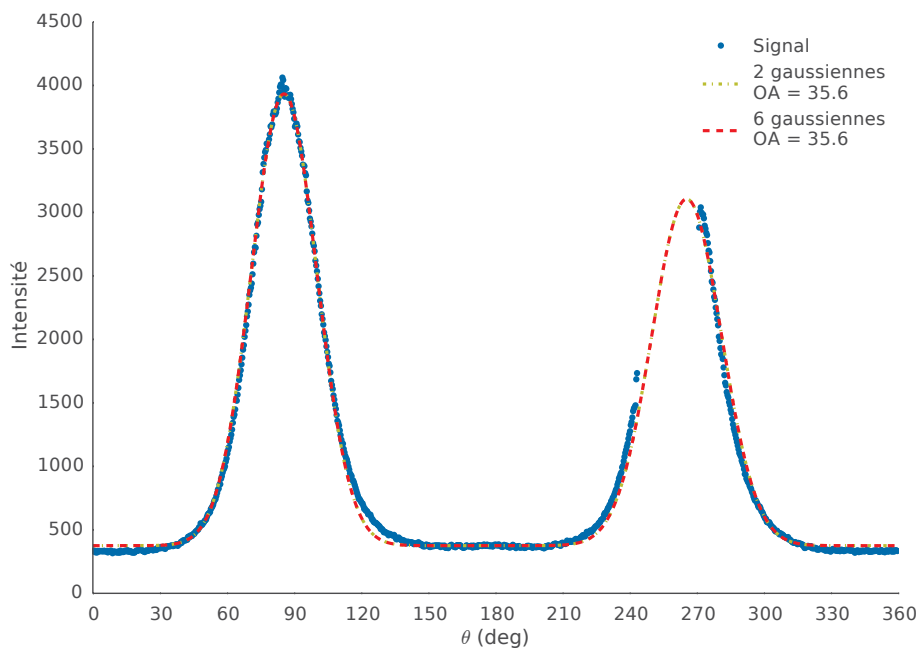


c) Fin de dépôt original.

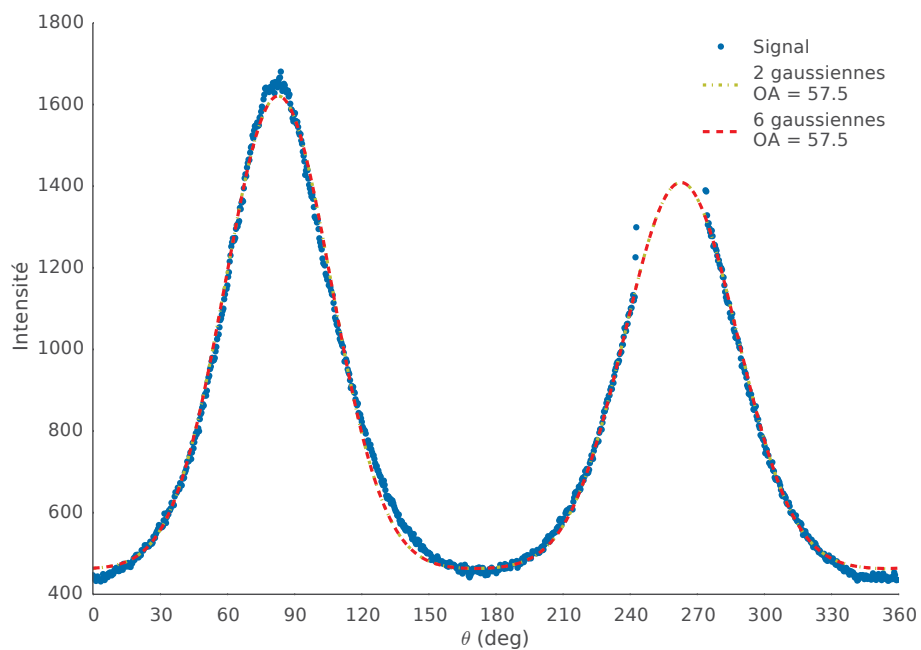


d) Fin de dépôt en coordonnées polaires.

Figure 4.2.14 Clichés de diffraction typiques du LRe traité thermiquement à 1500 °C.



a) Début de dépôt.



b) Fin de dépôt.

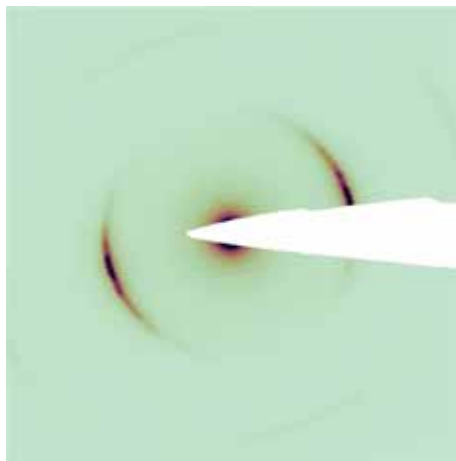
Figure 4.2.15 Profil des arcs du LRe1500 traité thermiquement à 1500 °C.

4.2.2.5 *Laminaire Régénéré traité à 2100 °C*

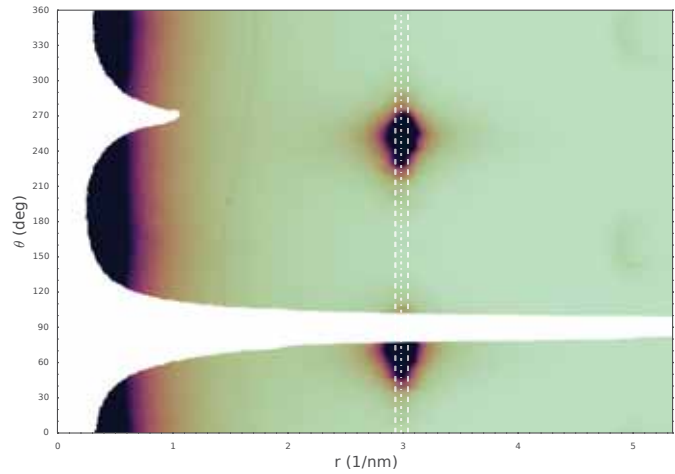
Pour ce dernier traitement thermique, nous avons toujours un angle d'ouverture presque deux fois plus grand entre le début et la fin du dépôt. Cependant, le début de dépôt reste avec un angle d'ouverture plus élevé que le non traité.

L'analyse de ces clichés nous donne :

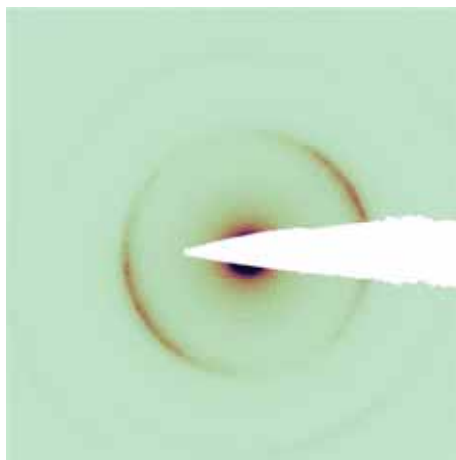
- Pour le début du dépôt :
 - $\bar{d}_{002} = 0.334 \text{ nm}$
 - $OA = 30.7^\circ$
- Pour la fin du dépôt :
 - $\bar{d}_{002} = 0.344 \text{ nm}$
 - $OA = 60.0^\circ$



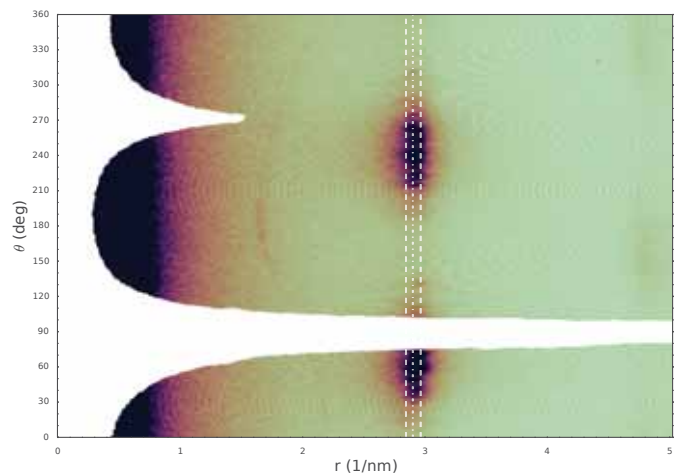
a) Début de dépôt original.



b) Début de dépôt en coordonnées polaires.

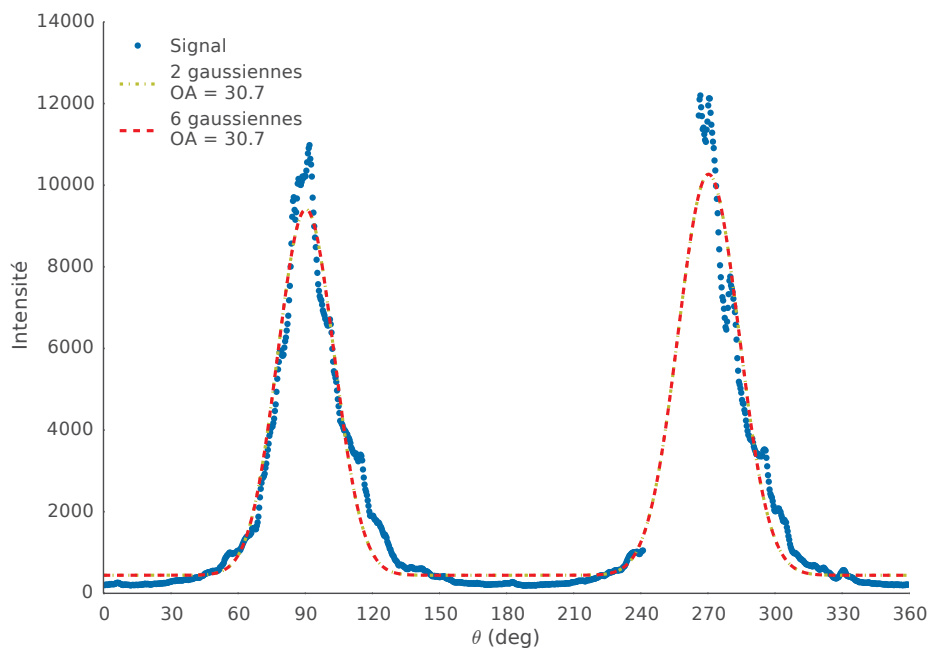


c) Fin de dépôt original.

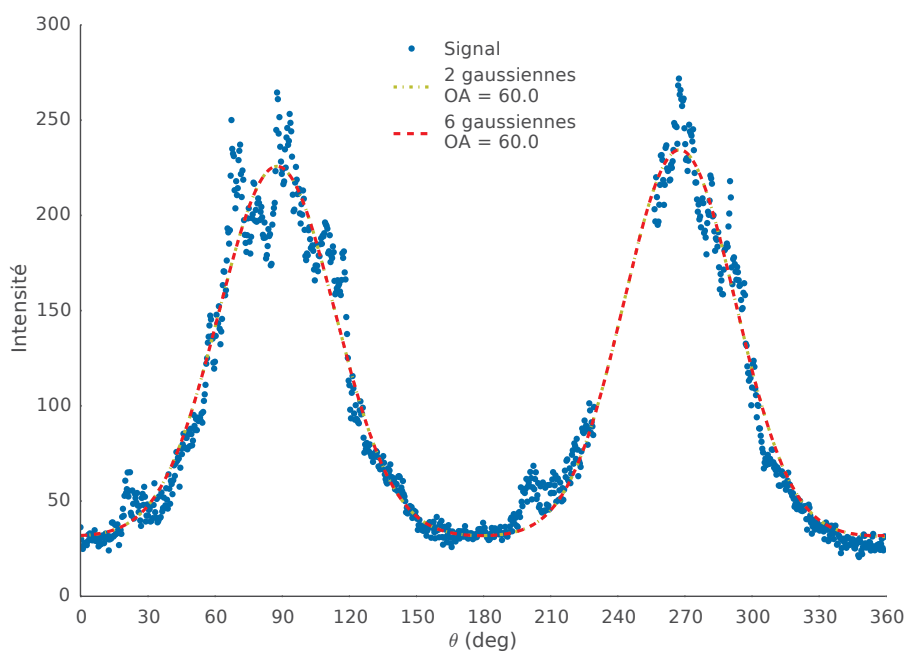


d) Fin de dépôt en coordonnées polaires.

Figure 4.2.16 Clichés de diffraction typiques du LRe2100 traité thermiquement à 2100 °C.



a) Début de dépôt.



b) Fin de dépôt.

Figure 4.2.17 Profil des arcs du LRe2100 traité thermiquement à 2100 °C.

4.2.3 Conclusion sur la diffraction électronique

L'ensemble des paramètres de la diffraction sont rassemblés dans le **tableau 2.1**. Nous avons vu que les échantillons étaient différents les uns des autres, le LL ayant ceci de particulier qu'il est homogène tandis que les autres ont des caractéristiques différentes selon que l'on se place en début ou en fin de dépôt. En effet, l'angle d'ouverture est différent entre les deux extrémités du dépôt pour les autres échantillons en allant presque du simple au double. Tandis que pour le LR, c'est le début qui a un angle d'ouverture plus grand, pour le LRe et ses recuits, c'est l'inverse. Comme nous le verrons au chapitre suivant, ceci s'explique par la texture et le mode de croissance de ces échantillons. Les deux forment des cônes de croissance au début du dépôt, mais tandis que ceux du LR sont grands et accidentés, ceux du LRe sont petits et bien organisés. À la fin du dépôt, après la formation des cônes, la texture est anisotrope et mieux organisée pour le LR mais plutôt isotrope et poreuse pour le LRe.

Enfin, il y a une différence de \bar{d}_{002} entre le début et la fin de dépôt chez le LRe qui s'amenuise jusqu'à disparaître pour ses recuits. Ceci s'explique par la grande distorsion des empilements de graphènes et le grand nombre de défauts présents à la fin du dépôt et dont l'élimination demande plus de temps par rapport au début du dépôt qui est lui déjà mieux organisé.

		\bar{d}_{002} (nm)	OA (°)
LL		0,342	55,9
LR	<i>début de dépôt</i>	0,340	46,5
	<i>fin de dépôt</i>	0,339	22,0
LRe	<i>début de dépôt</i>	0,339	25,7
	<i>fin de dépôt</i>	0,353	62,3
LRe 1500 °C	<i>début de dépôt</i>	0,348	35,6
	<i>fin de dépôt</i>	0,351	57,5
LRe 2100 °C	<i>début de dépôt</i>	0,334	30,7
	<i>fin de dépôt</i>	0,335	60,0

Tableau 2.1 Tableau récapitulatif de la diffraction

4.3 Images de fond noir

L'image que l'on forme dans le MET est le résultat de la collecte de l'ensemble des faisceaux d'électrons ayant interagi avec l'échantillon. Parmi ces faisceaux, certains sont issus de leur diffraction par les domaines cohérents de l'échantillon dont l'orientation préférentielle satisfait la **condition de Bragg 2.1**(p.23).

La technique consistant à ne sélectionner que les faisceaux issus d'une condition de Bragg particulière afin de former l'image s'appelle le *Fond Noir*⁴⁴. Ceci se fait en insérant un diaphragme dans le plan de diffraction qui est placé de sorte à ne laisser passer que les faisceaux qui nous intéressent.

Lorsque les faisceaux correspondant à une certaine orientation sont sélectionnés, alors sur l'image apparaissent uniquement les zones correspondant à ces domaines, le reste de l'image restant noir⁴⁵. Il est donc possible d'obtenir une image différente pour chaque ensemble de domaines cohérents ayant la même orientation préférentielle.

Dans le travail que nous présentons, nous avons d'abord sélectionné les domaines dont l'orientation préférentielle des plans de graphène était parallèle au plan de dépôt puis ceux dont l'orientation était perpendiculaire à celui-ci.

Une analyse statistique sur ces deux images permet de définir un paramètre quantifiant le degré d'(an)isotropie de l'échantillon ainsi que d'étudier la distribution de taille des domaines.

4.3.1 paramètre d'(an)isotropie

On considère N_{\parallel} et N_{\perp} le nombre de pixels illuminés lorsque l'orientation est respectivement parallèle et perpendiculaire au plan de dépôt. Le nombre de pixels communs est noté $N_{\parallel \cap \perp}$ et est attendu très petit devant N_{\parallel} et N_{\perp} . On définit alors le paramètre d'isotropie R comme étant[46] :

$$R = \frac{N_{\perp} - N_{\parallel \cap \perp}}{N_{\parallel} - N_{\parallel \cap \perp}} \approx \frac{N_{\perp}}{N_{\parallel}}$$

Dans le cas d'un matériau isotrope, il n'y a pas d'orientation préférentielle et $N_{\parallel} \approx N_{\perp}$ ce qui conduit à un paramètre d'isotropie proche de 1.

⁴⁴ Techniquement parlant, n'importe quel type de faisceau est susceptible d'être sélectionné, y compris les faisceaux diffusés inélastiquement. Cependant, lorsqu'on fait référence à la technique du *Fond Noir*, c'est dans le cadre de la sélection ou non sélection de ces faisceaux particuliers.

⁴⁵ D'où le nom de la technique

Cependant, dans le cas du carbone, la forme ultime étant le graphite, un matériau parfaitement anisotrope, il est plus approprié de quantifier l'**anisotropie** sous la forme suivante :

$$R_a = \frac{N_{\parallel} - N_{\perp}}{N_{\parallel} + N_{\perp} - 2N_{\parallel \cap \perp}} \approx \frac{N_{\parallel} - N_{\perp}}{N_{\parallel} + N_{\perp}}$$

Le rapport d'anisotropie R_a ainsi défini possède les valeurs caractéristiques suivantes :

- 1 lorsque le matériau est parfaitement anisotrope selon le plan de référence ($N_{\perp} = 0$).
- 0 lorsque le matériau est parfaitement isotrope ($N_{\parallel} = N_{\perp}$).
- -1 lorsque le matériau est parfaitement anisotrope selon le plan perpendiculaire au plan de référence ($N_{\parallel} = 0$).

Il est important de noter que ces définitions de paramètre d'isotropie ou d'anisotropie se font toujours selon un plan de référence. Dans la très grande majorité des cas avec le carbone, la croissance de l'empilement des graphènes se fait perpendiculairement au plan de dépôt, rendant l'anisotropie du matériau parallèle à ce plan. Il est de ce fait un choix tout à fait approprié. Cependant, dans de très rares cas, la croissance ne se fait pas dans cette direction. Dans de tels cas, le rapport d'anisotropie obtenu en prenant comme référence le plan de dépôt ne prendra donc pas en compte l'anisotropie principale du matériau. Il donnera certes une information intéressante sur le mécanisme de croissance, mais pas sur l'anisotropie « réelle » du matériau et donc sur d'éventuelles propriétés mécaniques en découlant.

Lorsque l'on donne ce rapport, il est donc nécessaire de préciser, d'une part le plan de référence, d'autre part si ce plan correspond à l'orientation principale du matériau. Dans ce dernier cas, en complément, un autre rapport d'anisotropie selon le plan présentant le plus d'intensité s'avère nécessaire.

Les matériaux étudiés dans cette thèse ne présentent pas d'anisotropie majoritaire autre que celle du plan de dépôt et un seul rapport d'anisotropie suffit donc pour les caractériser.

4.3.2 Résultats

De même que pour la diffraction, cette étude se base sur les travaux antérieurs de l'équipe. Bien que le principe que nous avons décrit dans les paragraphes précédents reste parfaitement valable, il s'est avéré encore une fois que sa mise en œuvre avec

nos échantillons révélait les limites de cette dernière. Pour comprendre quelles sont ces limites, regardons d'abord comment sont traitées les images de fond noir.

Comme nous l'avons déjà dit, le fond noir consiste à sélectionner seulement certains faisceaux issus d'une *condition de Bragg* particulière en introduisant un diaphragme dans le plan de diffraction du microscope. Le diaphragme utilisé ayant un certain diamètre, celui-ci présente un angle d'ouverture qui sélectionne les faisceaux compris dans une certaine plage d'angles ce qui fait que les domaines cohérents sélectionnés n'ont pas exactement la même orientation⁴⁶.

Les images de chaque paires sont acquises dans les mêmes conditions d'exposition (même étalement du faisceau avec le condenseur, même temps de pose).

Les travaux précédents se sont basés sur des échantillons ayant de grands domaines cohérents dont les orientations sont relativement isotropes. Dans ces conditions, les images acquises présentent une illumination et un contraste similaires quelque soit l'orientation considérée et ont par conséquent leurs histogrammes eux aussi comparables. Avec de telles images, un seuil permettant de discriminer les pixels « allumés » des pixels « éteints » peut donc être commun aux deux images. Afin de déterminer celui-ci, en partant du principe qu'on a idéalement soit des domaines *allumés* soit des domaines *éteints* dans chaque image, mais qu'aucun domaine ne peut être à la fois *allumé* dans l'une et dans l'autre, on considère que le seuil ne doit pas permettre à plus de 0,5% du nombre total de pixels de l'image d'être *allumés* dans les deux images à la fois.

Cette détermination de seuil est adaptée aux échantillons isotropes mais dans le cas des échantillons fortement anisotropes comme ceux que nous voulons étudier, nous obtenons deux images très différentes selon l'orientation choisie. En effet, selon l'orientation parallèle au plan de dépôt, un grand nombre de domaines s'allument ce qui donne une image très lumineuse et très contrastée. Au contraire, pour l'orientation perpendiculaire au plan de dépôt, très peu de domaines sont allumés et l'image obtenue est très sombre avec des pixels de faible intensité, ce qui donne un faible contraste lorsqu'on compare les pixels allumés par les domaines cohérents et ceux allumés par les diffusions inélastiques.

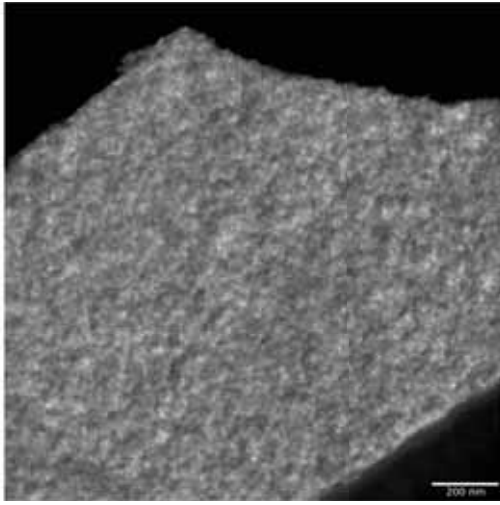
Comme on utilise un seuil commun aux deux images, le fait d'avoir des pixels de faible intensité dans l'une et de forte intensité dans l'autre est problématique, surtout si l'écart est important. Effectivement, on peut se retrouver dans une situation où les pixels les plus intenses de l'une ont une valeur inférieure à celle des pixels les moins intenses de l'autre. Dans ce cas, aucun seuil ne permettra d'avoir des pixels allumés dans chacune des images. Pour limiter cet effet, nous procédons donc à une normalisation de l'histogramme en éliminant les intensités les plus extrêmes et en

⁴⁶ L'angle d'ouverture du diaphragme utilisé dans ces travaux est de 20°

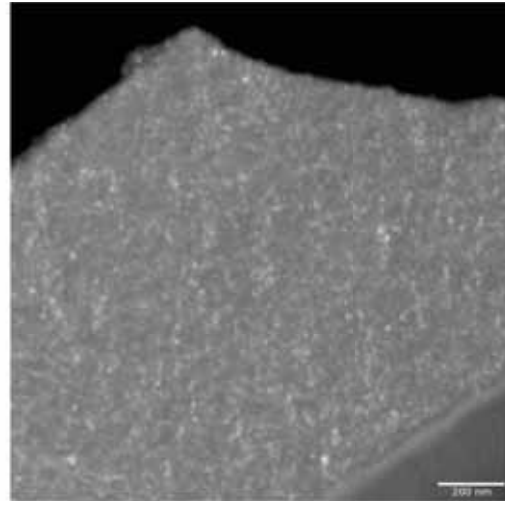
répartissant mieux les intensités restantes. De cette manière, les histogrammes sont plus comparables et on peut trouver un seuil commun aux deux images pour qu'il y ait des pixels sélectionnés dans chacune des images. Cependant, comme nous le verrons par la suite, cela ne s'avère pas toujours suffisant et la résine servant de colle lors de la préparation des échantillons est prise comme une illuminée dans la direction perpendiculaire au plan de dépôt alors que celle-ci devrait bien entendu être ignorée. Par soucis d'exhaustivité, toutes les images composites ont été incluse pour montrer les problèmes rencontrés, mais la plus part ne peuvent être exploitées.

4.3.2.1 *Laminaire Lisse (LL)*

Le LL est le seul échantillon de la série pour lequel le traitement des images de fond noir fonctionne sans trop de difficultés. La raison de ce « succès » est la relative isotropie du matériau qui comme nous l'avons déjà expliqué est la condition pour laquelle la technique a été développée en premier lieu. Lorsque le grandissement est assez faible, le biseau d'amincissement peut cependant rendre impossible l'exploitation des images. Sur les images de l'orientation perpendiculaire, on a dans ce cas, du fait d'une diffusion inélastique plus importante, les zones de plus grande épaisseur plus intenses que les autres zones ce qui rend inopérant la détection par seuil. À cause du biseau, l'épaisseur de l'échantillon n'est pas homogène sur toute la surface de l'image. La diffusion inélastique étant proportionnelle à la quantité de matière et donc à l'épaisseur, elle est donc plus intense à l'intérieur de l'échantillon qu'en son bord. Si cette différence d'intensité est trop importante — lorsqu'on observe une large zone de l'échantillon dans le sens du biseau — le seuillage ne fonctionne pas.



a) Orientation parallèle au plan de dépôt (■ dans l'image composite).



b) Orientation perpendiculaire au plan de dépôt (■ dans l'image composite).

Figure 4.3.1 Images de *fond noir* pour le LL. Grandissement de 12000 x.

Nous présentons ici deux traitements. Le premier traitement est fait sur une image prise à un grandissement de 12000 x (**figure 4.3.1**) qui donne un taux d'isotropie R de 0.91 et un taux d'anisotropie R_a de 0.05. Le second traitement est fait sur une image de la même zone prise à un grandissement de 21500 x (**figure 4.3.3**) qui donne un taux d'isotropie R de 0.44 et un taux d'anisotropie R_a de 0.39.

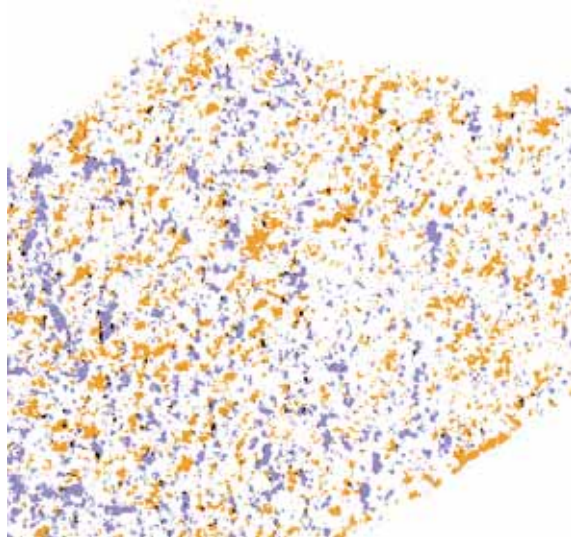
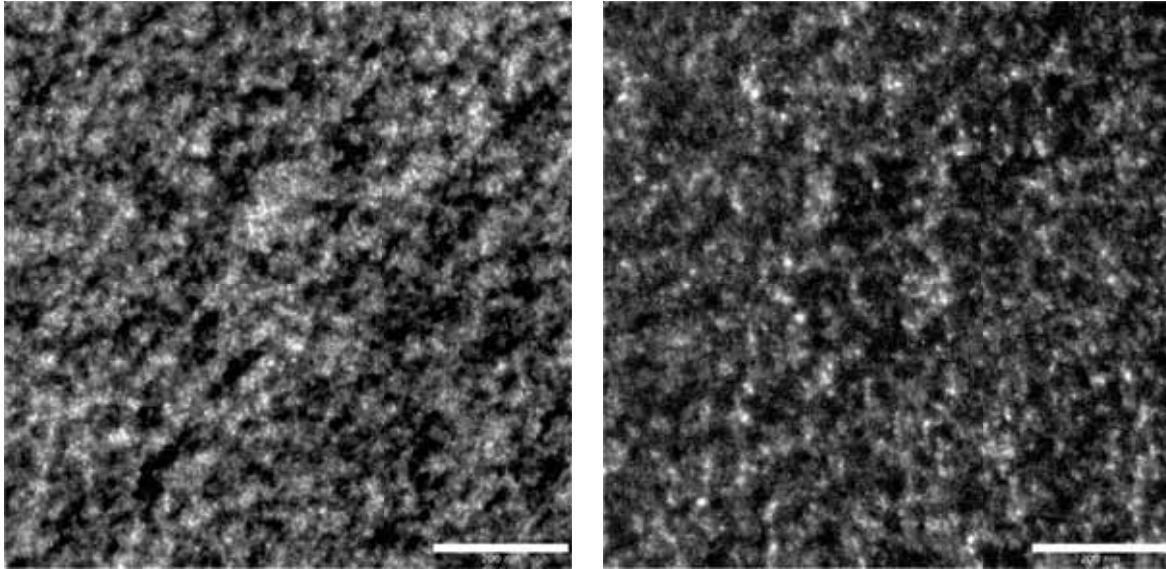


Figure 4.3.2 Image composite des **images 4.3.1** du LL. Domaines parallèles (■) et perpendiculaires (■) au plan du dépôt. Les pixels communs correspondent au noir ■. Grandissement de 12000 x.

La différence entre les valeurs obtenues pour chaque grandissement étant significative, nous avons sélectionné sur l'image à 12000 x une zone correspondant au mieux à la zone définie par le grandissement à 21500 x (carrés rouges sur les **images 4.3.5**) afin de comparer les deux résultats et savoir si cette différence était due à une variation locale de l'anisotropie. Les images composites de ces deux traitements sont présentées côte à côte dans la **figure 4.3.4** et semblent équivalentes, on s'attend donc à obtenir les mêmes taux d'isotropie et d'anisotropie pour les deux images. Pourtant, la sélection donne un taux d'isotropie R de 0.88 et un taux d'anisotropie R_a de 0.062 ce qui est très proche des valeurs trouvées pour les images entières. La différence ne provient donc pas d'une variation locale de l'anisotropie, mais est bel et bien due au traitement de l'image en lui-même. Il semble en effet qu'à 12000 x les domaines orientés perpendiculairement apparaissent plus grands qu'à 21500 x ce qui a pour conséquence de faire augmenter le paramètre d'isotropie. Il est cependant clair lorsqu'on regarde la paire d'images de fond noir que le matériau n'est pas parfaitement isotrope : celle prise parallèle au plan de dépôt possède plus de domaines allumés que celle prise perpendiculairement. De plus, s'il avait été parfaitement isotrope, nous aurions obtenu en diffraction des cercles plutôt que des arcs. Nous en concluons donc que le LL a un taux d'isotropie R de l'ordre de 0.44 et un taux d'anisotropie de 0.39. Ces valeurs sont en accord avec celles obtenues sur la zone tronquée à droite de l'**image 4.3.1** (hors champ), prise à 29500 x qui nous donne

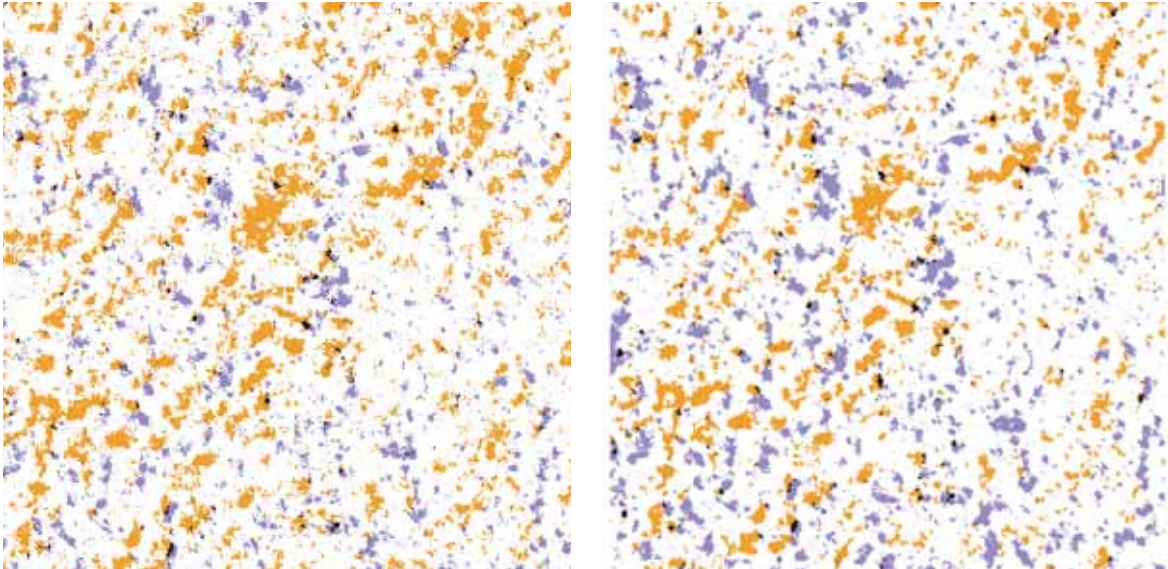
un R de 0.41 et un R_a de 0.042 (images 4.3.6 et 4.3.7). Bien que le grandissement à 12000 x ne donne pas une valeur réaliste, le fait que la sélection donne un résultat équivalent à l'image entière et le fait que nous obtenions des valeurs similaires pour deux zones différentes prises à 21500 x et 29500 x signifient que l'échantillon est homogène.



a) Orientation parallèle au plan de dépôt (■ dans l'image composite). (contraste rehaussé).

b) Orientation perpendiculaire au plan de dépôt (■ dans l'image composite). (contraste rehaussé).

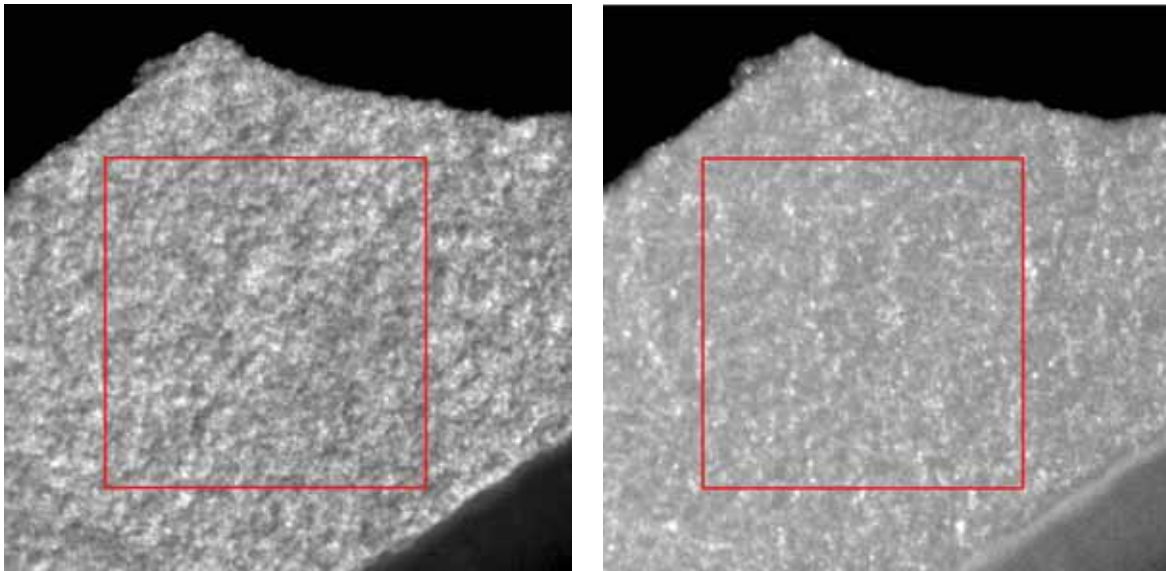
Figure 4.3.3 Images de *fond noir* pour le LL. Grandissement de 21500 x.



a) Grandissement de 21500 x (**images 4.3.3**).

b) Sélection de la même zone prise à partir d'images prises à un grandissement de 12000 x (**images 4.3.5**).

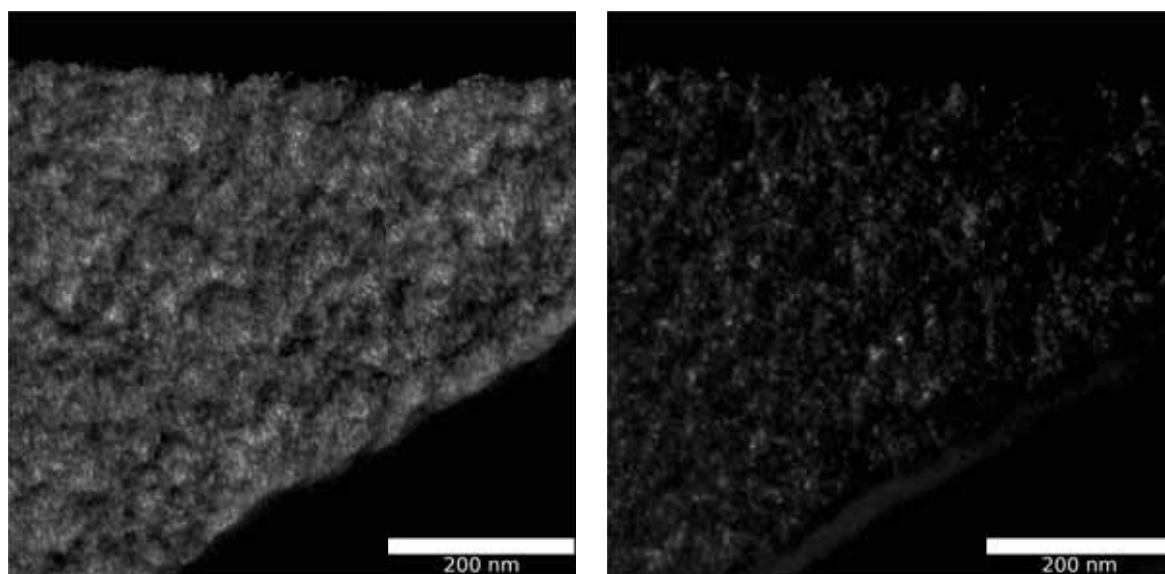
Figure 4.3.4 Images composites du LL. Domaines parallèles (■) et perpendiculaires (■) au plan du dépôt. Les pixels communs correspondent au noir ■



a) Orientation parallèle au plan de dépôt (■ dans l'image composite). (contraste rehaussé).

b) Orientation perpendiculaire au plan de dépôt (■ dans l'image composite). (contraste rehaussé).

Figure 4.3.5 Images de *fond noir* pour le LL. Grandissement de 12000 x. Les carrés rouges indiquent la zone correspondant aux **images 4.3.3** prises à un grandissement de 21500 x.



a) Orientation parallèle au plan de dépôt (■ dans l'image composite).

b) Orientation perpendiculaire au plan de dépôt (■ dans l'image composite).

Figure 4.3.6 Images de *fond noir* pour le LL. Grandissement de 29500 x.



Figure 4.3.7 Image composite des **images 4.3.6** du LL. Domaines parallèles (■) et perpendiculaires (■) au plan du dépôt. Les pixels communs correspondent au noir ■. Grandissement de 29500 x.

4.3.2.2 *Laminaire Rugueux (LR)*

Le LR est un échantillon très différent du LL. Alors que le LL est un échantillon relativement isotrope et homogène avec de petits domaines, le LR est très anisotrope avec de très grands domaines pour l'orientation parallèle au plan de dépôt. On peut observer de grands cônes de croissance au début du dépôt (partie droite de l'échantillon sur les images 4.3.8 et 4.3.12). On peut voir que les quelques domaines qui s'allument pour l'orientation perpendiculaire ne le sont qu'au début du dépôt, là où sont présents les cônes de croissance et plutôt à la base de ceux-ci ainsi que légèrement sur leurs bords. Cette orientation s'apparente donc plus à des défauts d'organisation en début de croissance qu'à une réelle organisation caractéristique du matériau dans son ensemble. Une difficulté rencontrée avec cet échantillon est qu'il est dans son ensemble orienté dans la direction parallèle au plan de dépôt. De ce fait, les « domaines » sont très grands et si l'on souhaite éviter de les tronquer, il faut se placer à faible grandissement. Dans ce cas, on prend dans l'image la colle ayant servi à la préparation de l'échantillon qui se trouve sur les bords et le biseau d'amincissement se fait également ressentir sur l'intensité. Ces conditions ne sont pas favorables à la méthode de seuillage employée. Les images 4.3.14 prises à 15500 x et l'image composite associée 4.3.15 ont le mérite de ne pas avoir été influencées par la colle ou le biseau et peuvent être utilisées pour donner un taux d'isotropie approximatif. En effet, le domaine orienté parallèlement au plan de dépôt étant légèrement tronqué, le calcul ne peut être pris pour exact. Cette paire d'images nous donne $R = 0.066$ et $R_a = 0.88$ ce qui est cohérent avec les commentaires qualitatifs fait précédemment.

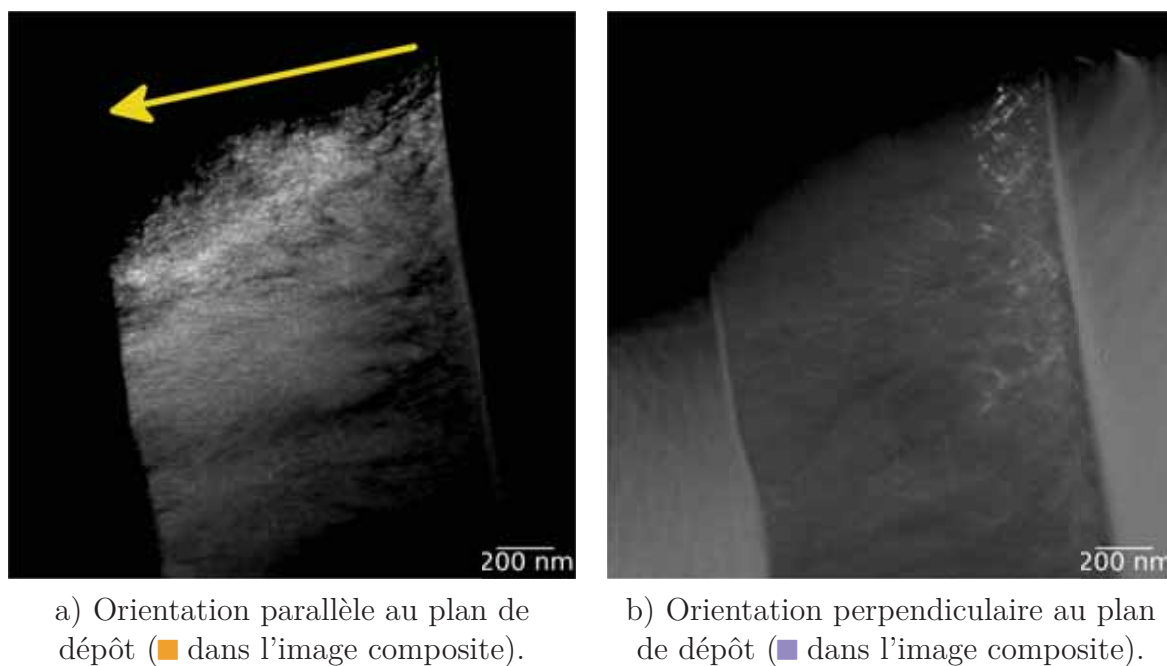


Figure 4.3.8 Images de *fond noir* pour le LR. La flèche indique le sens de croissance. Grandissement de 9100 x.

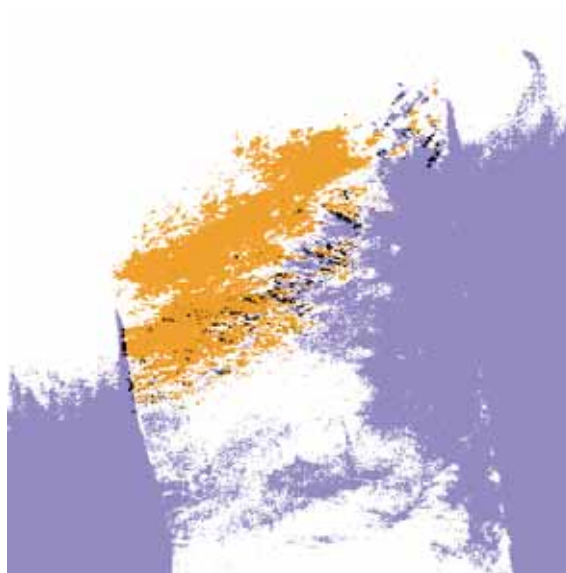


Figure 4.3.9 Image composite des **images 4.3.8** du LR. Domaines parallèles (■) et perpendiculaires (■) au plan du dépôt. Les pixels communs correspondent au noir ■. Grandissement de 9100 x.

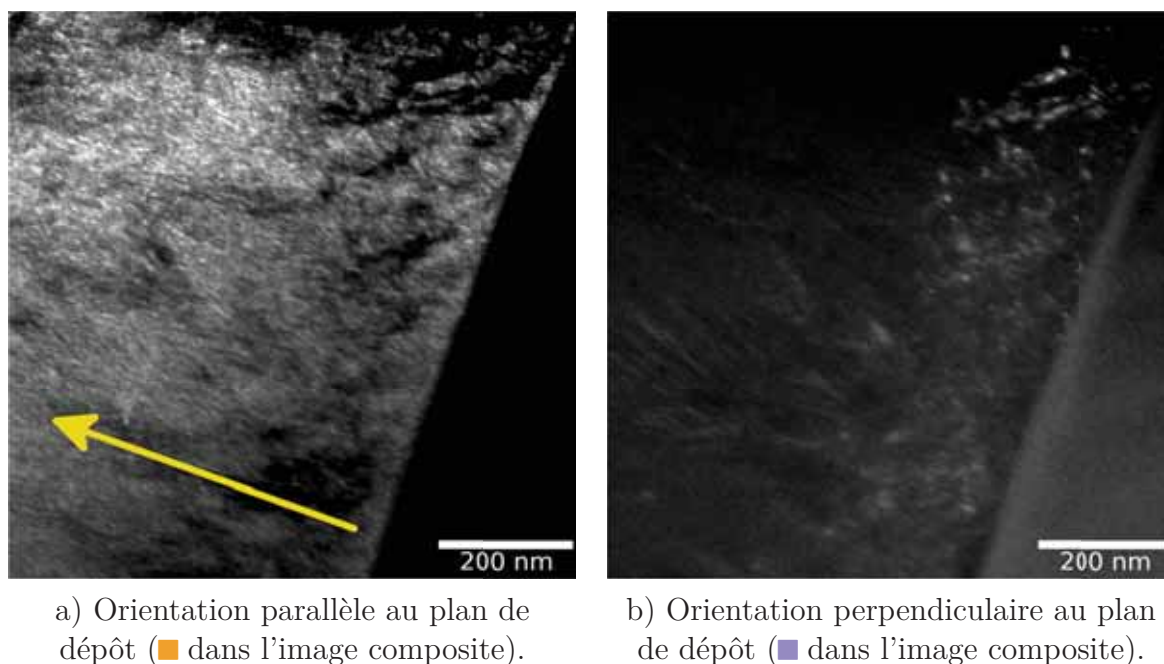


Figure 4.3.10 Images de *fond noir* pour le LR. La flèche indique le sens de croissance. Grandissement de 21500 x.

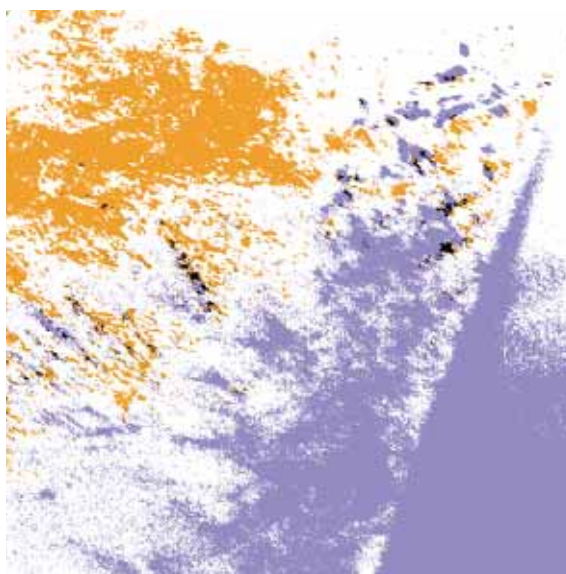
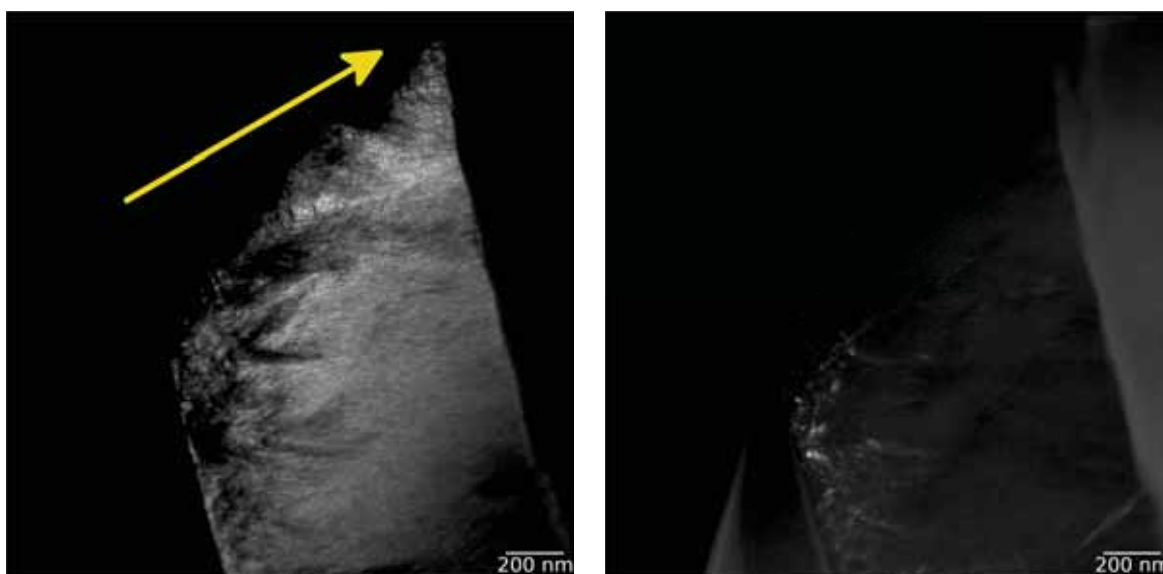


Figure 4.3.11 Image composite des **images 4.3.10** du LR. Domaines parallèles (■) et perpendiculaires (■) au plan du dépôt. Les pixels communs correspondent au noir ■. Grandissement de 21500 x.



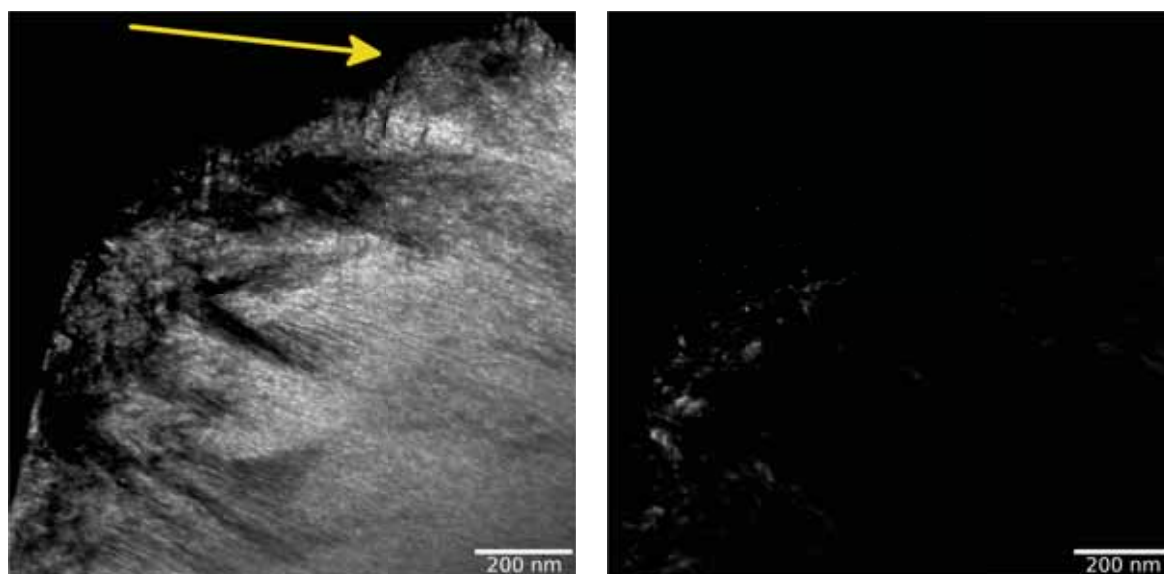
a) Orientation parallèle au plan de dépôt (■ dans l'image composite).

b) Orientation perpendiculaire au plan de dépôt (■ dans l'image composite).

Figure 4.3.12 Images de *fond noir* pour le LR. La flèche indique le sens de croissance. Grandissement de 9100 x.



Figure 4.3.13 Image composite des **images 4.3.12** du LR. Domaines parallèles (■) et perpendiculaires (■) au plan du dépôt. Les pixels communs correspondent au noir ■. Grandissement de 9100 x.



a) Orientation parallèle au plan de dépôt (■ dans l'image composite).

b) Orientation perpendiculaire au plan de dépôt (■ dans l'image composite).

Figure 4.3.14 Images de *fond noir* pour le LR. La flèche indique le sens de croissance. Grandissement de 15500 x.



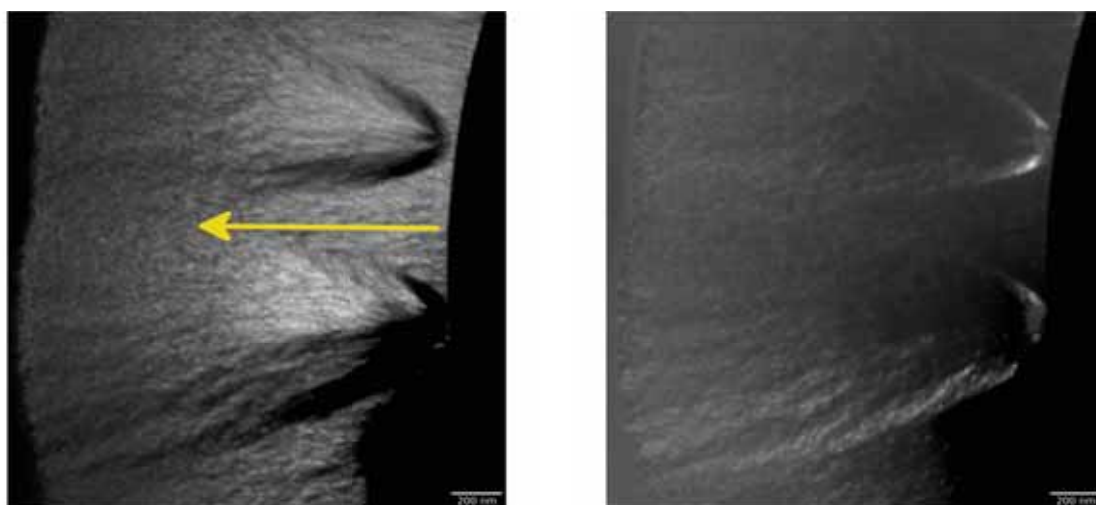
Figure 4.3.15 Image composite des **images 4.3.14** du LR. Domaines parallèles (■) et perpendiculaires (■) au plan du dépôt. Les pixels communs correspondent au noir ■. Grandissement de 15500 x.

4.3.2.3 *Laminaire Régénéré (LRe)*

Le LRe contrairement au LL et LR, n'a pas été préparé sur un tube en guise de substrat, mais sur un tissu de fibres de silice. Alors qu'à l'échelle à laquelle nous observons nos échantillons, les échantillons de LL et LR semblent plans, le LRe a quant à lui une courbure bien visible. Cette courbure fait que l'orientation du plan de dépôt est très locale à la région observée. Nous allons maintenant regarder les images de fond noir pour cet échantillon ainsi que ses traitements thermiques.

4.3.2.3.1 *Laminaire Régénéré non traité thermiquement*

La première image que nous commenterons est une image prise à un grandissement de 9100 x. On peut voir que l'échantillon est légèrement courbé. Il présente également deux larges cônes de croissance. Ces cônes ne sont pas significatifs du matériau dans le sens où ils sont plus gros que la moyenne et plutôt rares. Cependant, il est intéressant de remarquer que de la même manière que pour les cônes du LR, les domaines orientés perpendiculairement au plan de dépôt sont rares et situés à la base et sur les côtés des cônes. Il est également intéressant de noter qu'ils ne prennent pas naissance au tout début du dépôt, mais à quelques nanomètres de celui-ci. On peut d'ores et déjà remarquer un changement de texture qui passe de laminaire dense à nano-poreux. Ce changement se fait à partir d'une distance variant autour de 700 et 1000 nm, mais peut parfois apparaître uniquement vers 2000 nm. Les images [4.3.18](#) et [4.3.20](#) montrent plus en détails la partie poreuse, mais malheureusement le seuilage faillit à sa tâche (images [4.3.19](#) et [4.3.21](#)).



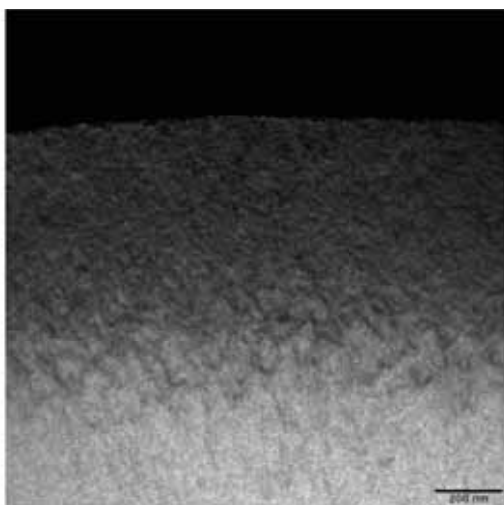
a) Orientation parallèle au plan de dépôt (■ dans l'image composite).

b) Orientation perpendiculaire au plan de dépôt (■ dans l'image composite).

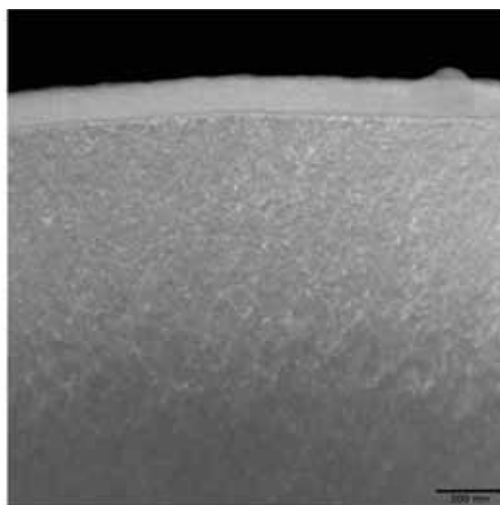
Figure 4.3.16 Images de *fond noir* pour le LRe. La flèche indique le sens de croissance. Grandissement de 9100 x.



Figure 4.3.17 Image composite du LRe. Domaines parallèles (■) et perpendiculaires (■) au plan du dépôt. Les pixels communs correspondent au noir ■. Grandissement de 9100 x.



a) Orientation parallèle au plan de dépôt (■ dans l'image composite).

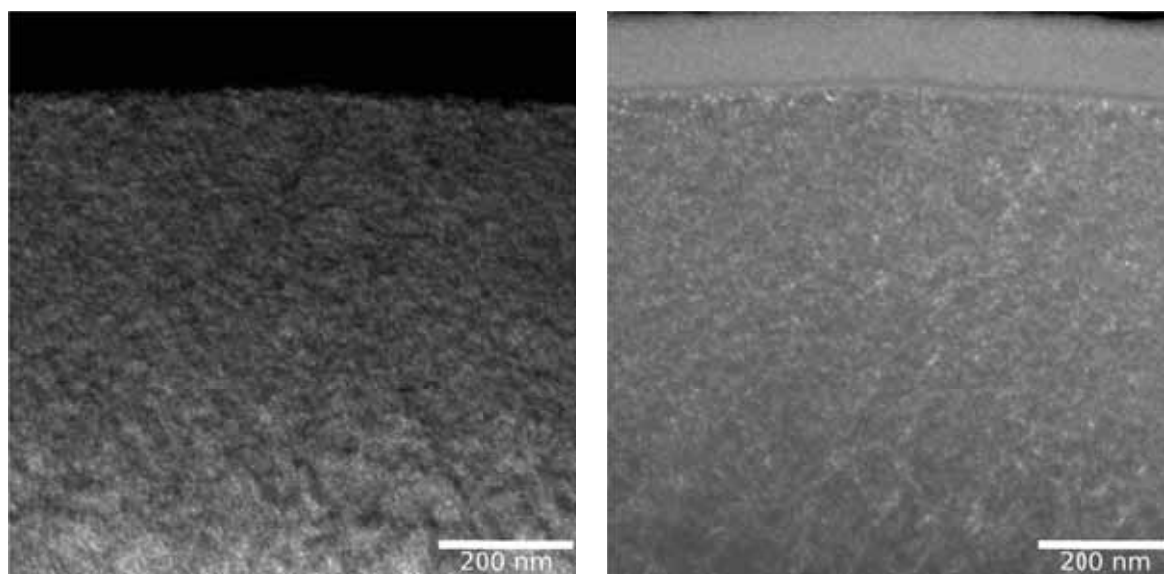


b) Orientation perpendiculaire au plan de dépôt (■ dans l'image composite).

Figure 4.3.18 Images de *fond noir* pour le LRe. Le sens de croissance est du bas vers le haut. Grandissement de 12000 x.



Figure 4.3.19 Image composite du LRe. Domaines parallèles (■) et perpendiculaires (■) au plan du dépôt. Les pixels communs correspondent au noir ■. Grandissement de 12000 x.



a) Orientation parallèle au plan de dépôt (■ dans l'image composite).

b) Orientation perpendiculaire au plan de dépôt (■ dans l'image composite).

Figure 4.3.20 Images de *fond noir* pour le LRe. Le sens de croissance est du bas vers le haut. Grandissement de 21500 x.

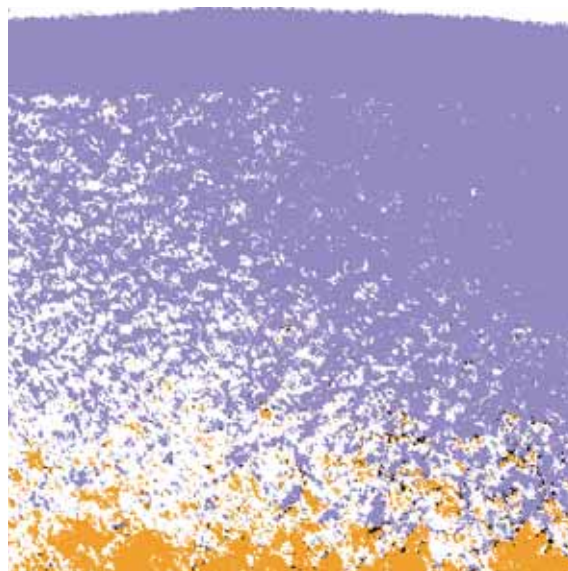
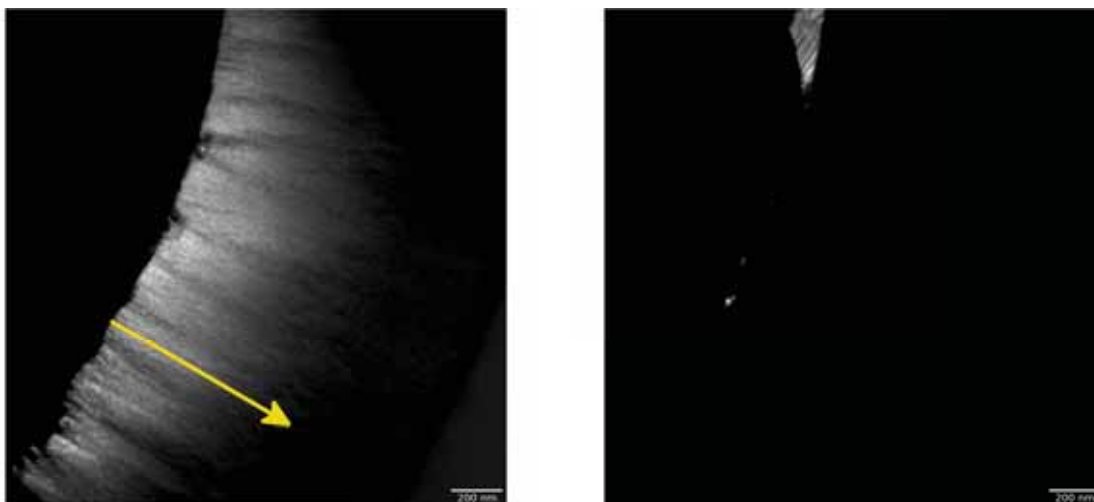


Figure 4.3.21 Image composite des **images 4.3.20** du LRe. Domaines parallèles (■) et perpendiculaires (■) au plan du dépôt. Les pixels communs correspondent au noir ■. Grandissement de 21500 x.

4.3.2.3.2 *Laminaire Régénéré traité à 1500 °C*

Nous présentons maintenant le premier traitement thermique du LRe à 1500 °C. Il révèle une très forte anisotropie en faveur du plan de dépôt et de petits cônes de croissance (figure 4.3.22). On remarque sur l'image 4.3.24 le changement de texture déjà observé sur le LRe non traité thermiquement.



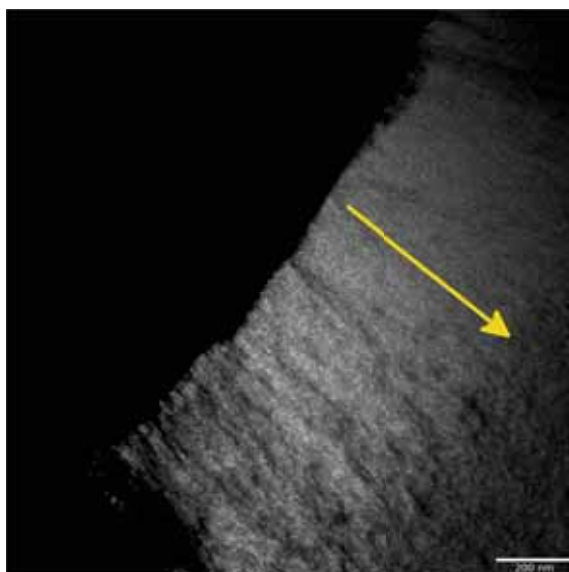
a) Orientation parallèle au plan de dépôt (■ dans l'image composite).

b) Orientation perpendiculaire au plan de dépôt (■ dans l'image composite).

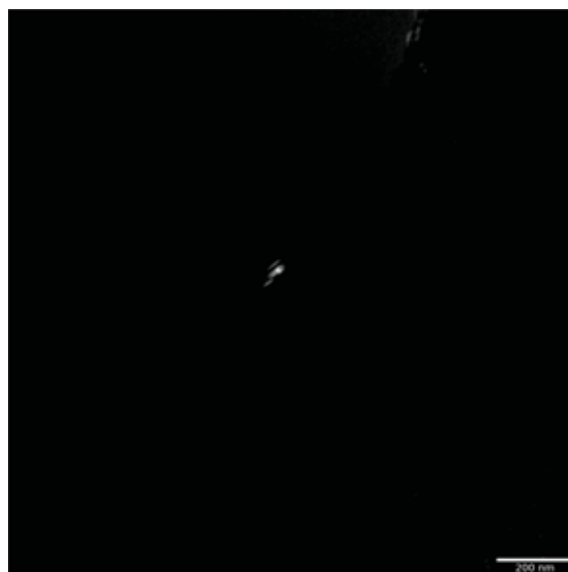
Figure 4.3.22 Images de *fond noir* pour le LRe traité à 1500 °C. La flèche indique le sens de croissance. Grandissement de 9100 x.



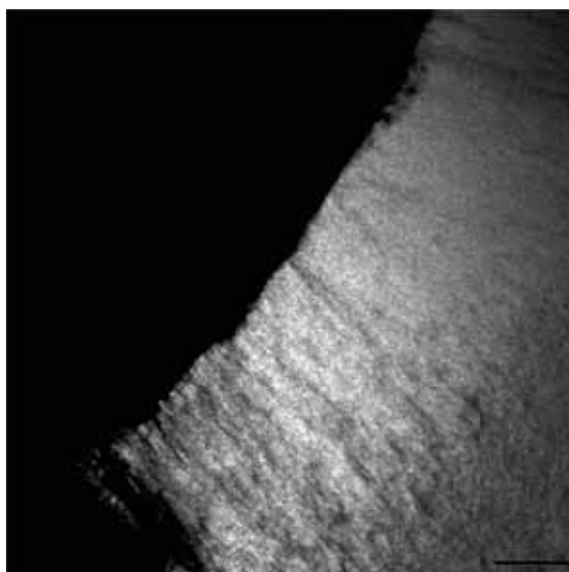
Figure 4.3.23 Image composite des **images 4.3.22** du LRe traité à 1500 °C. Domaines parallèles (■) et perpendiculaires (■) au plan du dépôt. Les pixels communs correspondent au noir ■. Grandissement de 9100 x.



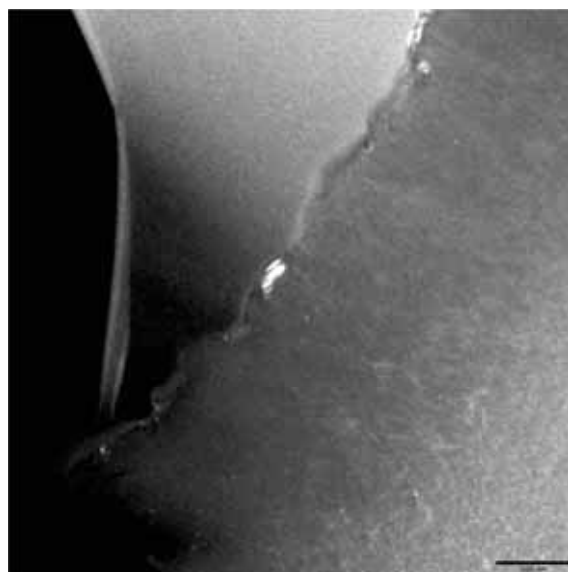
a) Orientation parallèle au plan de dépôt (■ dans l'image composite).



b) Orientation perpendiculaire au plan de dépôt (■ dans l'image composite).



c) Orientation parallèle au plan de dépôt (■ dans l'image composite). (contraste rehaussé).



d) Orientation perpendiculaire au plan de dépôt (■ dans l'image composite). (contraste rehaussé).

Figure 4.3.24 Images de *fond noir* pour le LRe traité à 1500 °C. La flèche indique le sens de croissance. Grandissement de 12000 x.



Figure 4.3.25 Image composite des **images 4.3.24** du LRe traité à 1500 °C. Domaines parallèles (■) et perpendiculaires (■) au plan du dépôt. Les pixels communs correspondent au noir ■. Grandissement de 12000 x.

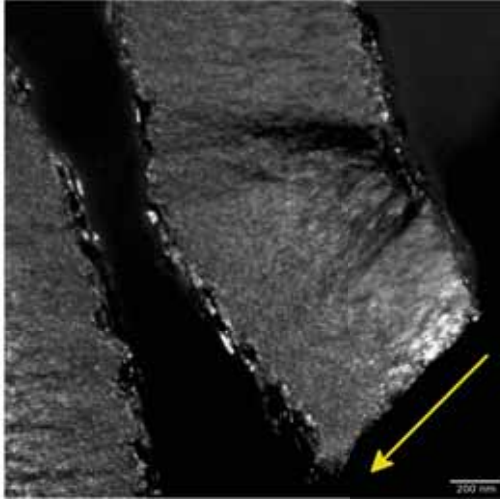
4.3.2.3.3 *Laminaire Régénéré traité à 2100 °C*

Nous nous intéressons maintenant au traitement thermique le plus élevé : 2100 °C. Les **images 4.3.26** montrent une vue à 9100 x, on y observe un cône de croissance relativement imposant, cependant il y a peu de domaines orientés perpendiculairement au plan de dépôt. Il y a toujours cette distinction entre la texture du début et de fin de dépôt, avec dans la partie du début, quasiment aucun domaine perpendiculaire *allumé* ce qui montre à nouveau la forte anisotropie de cette partie de l'échantillon. Une chose est remarquable concernant les début et fin de dépôt : la présence de gros domaines anistoropes, que ce soit dans une direction ou une autre. Ceci pourrait être dû à une plus grande liberté de réorganisation sous l'effet de la température dont bénéficient les domaines lorsqu'ils sont au bord de l'échantillon⁴⁷.

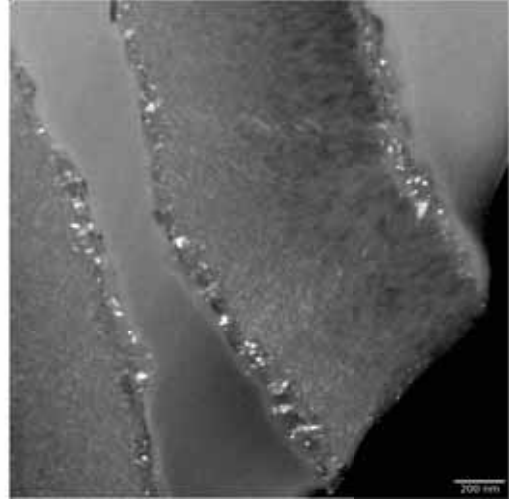
Les **images 4.3.28** montrent une autre zone prise à 12000 x. On y observe le changement de texture ainsi que le biseau d'épaisseur qui rend la diffusion inélastique non homogène. Les domaines orientés perpendiculairement sont plus marqués et plus grands que précédemment. La texture de fin de dépôt est plus clairement mise en

⁴⁷ Il n'y a pas de colle autour lors du traitement thermique, celle-ci n'est ajoutée que pour la préparation de l'échantillon pour la microscopie.

avant sur les **images 4.3.30** où l'on peut voir qu'elle est bien plus isotrope qu'en début de dépôt. Malheureusement, un morceau d'amorphe et le biseau d'amincissement ne permet pas d'exploiter l'image composite **4.3.31**.



a) Orientation parallèle au plan de dépôt (■ dans l'image composite).



b) Orientation perpendiculaire au plan de dépôt (■ dans l'image composite).

Figure 4.3.26 Images de *fond noir* pour le LRe traité à 2100 °C. La flèche indique le sens de croissance. Grandissement de 9100 x, contraste réhaussé.

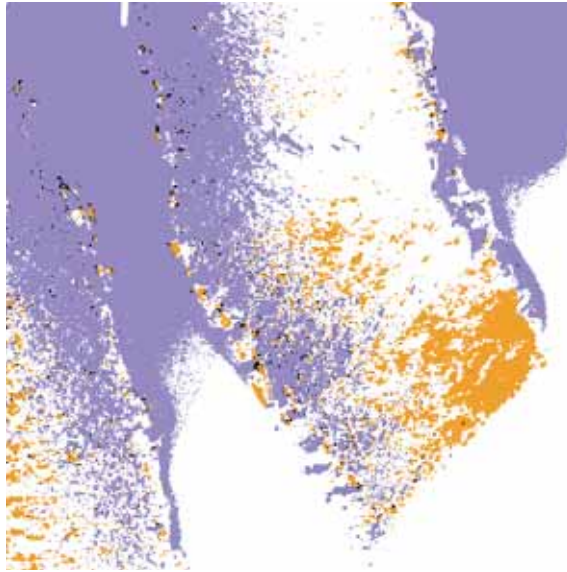
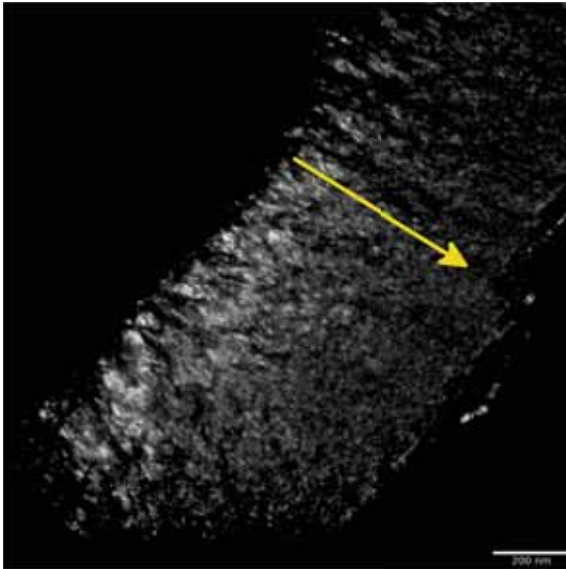
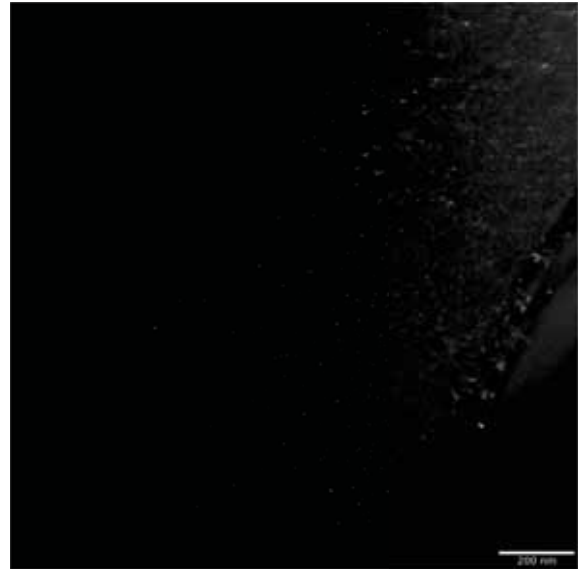


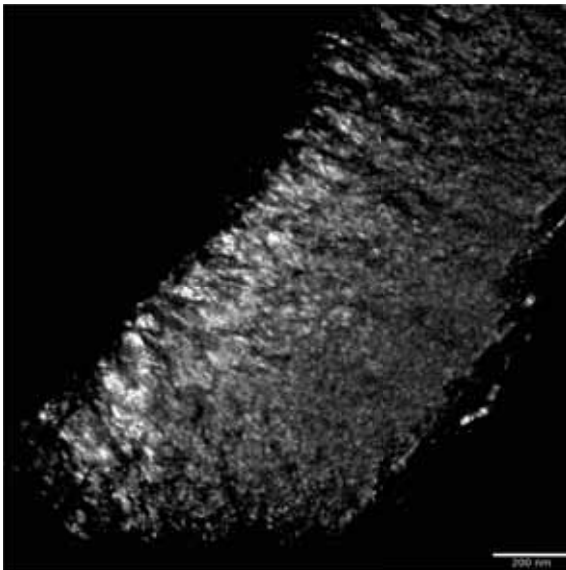
Figure 4.3.27 Image composite du LRe traité à 2100 °C. Domaines parallèles (■) et perpendiculaires (■) au plan du dépôt. Les pixels communs correspondent au noir ■. Grandissement de 9100 x.



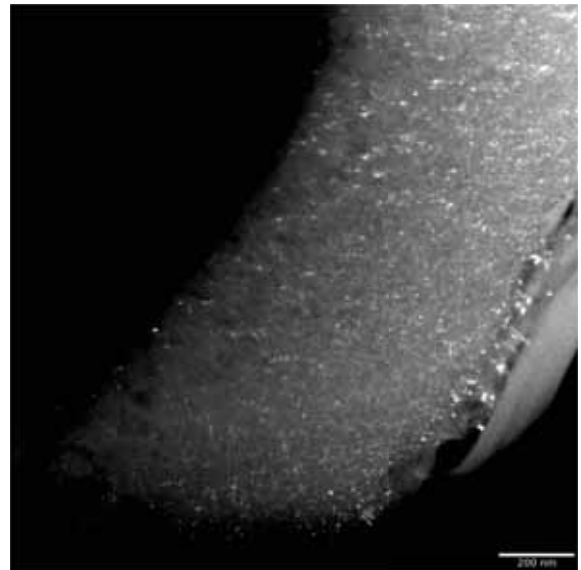
a) Orientation parallèle au plan de dépôt (■ dans l'image composite).



b) Orientation perpendiculaire au plan de dépôt (■ dans l'image composite).



c) Orientation parallèle au plan de dépôt (■ dans l'image composite). (contraste rehaussé).



d) Orientation perpendiculaire au plan de dépôt (■ dans l'image composite). (contraste rehaussé).

Figure 4.3.28 Images de *fond noir* pour le LRe traité à 2100 °C. La flèche indique le sens de croissance. Grandissement de 12000 x.

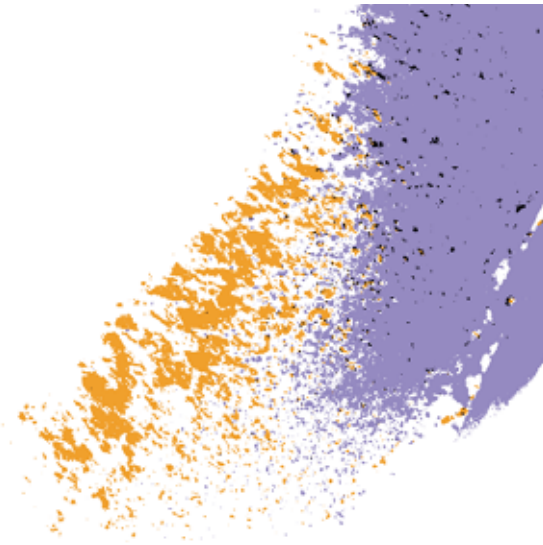
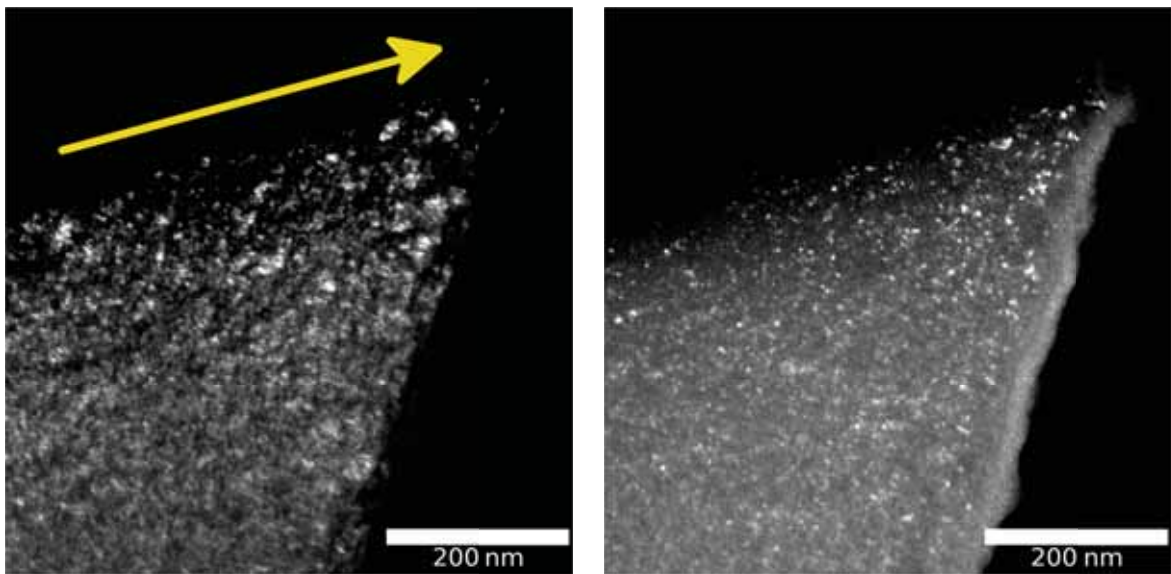


Figure 4.3.29 Image composite du LRe traité à 2100 °C. Domaines parallèles (■) et perpendiculaires (■) au plan du dépôt. Les pixels communs correspondent au noir ■. Grandissement de 12000 x.



a) Orientation parallèle au plan de dépôt (■ dans l'image composite). (contraste rehaussé).

b) Orientation perpendiculaire au plan de dépôt (■ dans l'image composite). (contraste rehaussé).

Figure 4.3.30 Images de *fond noir* pour le LRe traité à 2100 °C. La flèche indique le sens de croissance. Grandissement de 29500 x.

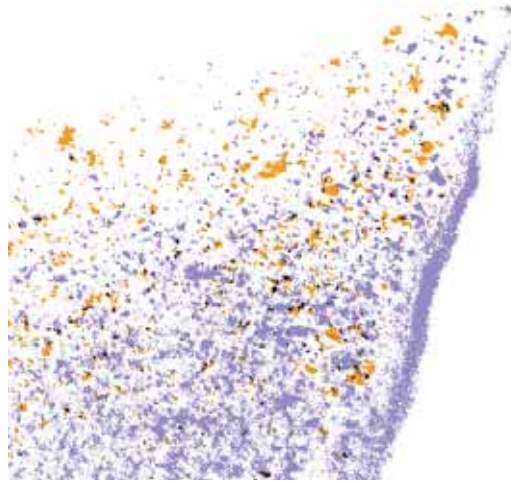


Figure 4.3.31 Image composite du LRe traité à 2100 °C. Domaines parallèles (■) et perpendiculaires (■) au plan du dépôt. Les pixels communs correspondent au noir ■. Grandissement de 29500 x.

4.3.3 Conclusion sur le Fond Noir

Pour conclure cette partie sur le fond noir, nous pouvons dire que la méthode qui a auparavant été développée ne peut pas s'appliquer telle quelle sur nos échantillons. En effet, celle-ci — en se basant sur une méthode de seuillage qui donne un seuil commun pour les deux images — ne semble pas à même de détecter les pixels « allumés » pour chacune des images lorsque les intensités moyennes de ces images sont trop différentes, ce qui est le cas lorsque les échantillons sont fortement anisotropes comme les nôtres. Pour tenter de résoudre ce problème, le contraste de certaines images a été rehaussé, ce qui a permis dans certains cas d'améliorer la détection, gain malheureusement compensé par le fait d'avoir également augmenté ainsi la luminosité de la diffusion inélastique. Pour parvenir à un résultat, il faudrait seuiller chaque image avec son propre seuil tout en gardant le paramètre de non recouvrement des zones allumées comme contrôle. Le problème principal auquel nous nous heurtons est que pour les matériaux fortement anisotropes, la taille des domaines de même orientation perpendiculaire au plan de dépôt est telle que leur intensité relative ne permet pas d'avoir un contraste suffisant avec celle de la diffusion inélastique pour les délimiter avec fiabilité. Nous avons choisi un faible grandissement afin d'obtenir une meilleure statistique, mais dans ces conditions, nous avons une intensité variable à cause du biseau d'épaisseur et il est difficile de trouver un seuil qui

convienne à l'ensemble de l'image. Il faudrait donc un seuil variable selon l'intensité moyenne de chaque zone de l'image pour compenser cet effet. Une autre solution est d'augmenter le grandissement ce qui a pour conséquence de prendre un compte une zone moins grande et donc moins sensible au biseau ainsi que d'augmenter le contraste entre les domaines allumés et la diffusion inélastique comme nous l'avons vu pour le LL. La contrepartie étant la perte de statistiques et le risque d'obtenir un résultat faussé par une variabilité locale.

Concernant l'analyse qualitative des images, nous avons vu que chaque échantillon possède une texture qui lui est propre, parfois différente selon si on observe le début ou la fin du dépôt. Cette différence de texture est d'autant plus flagrante chez le LRe qui possède un début de dépôt fortement anisotrope alors que la fin de dépôt est isotrope. Pour le LR, cette différence est due à la présence de cônes de croissance au début du dépôt qui s'estompent au fur et à mesure de la croissance. Des cônes se trouvent également engendrés dans le LRe, mais ceux-ci sont plus petits et aléatoires. Le LL, est quant à lui presque isotrope et ne présente pas de distinction entre le début et la fin de croissance.

4.4 Images haute résolution : Franges de réseau

4.4.1 Introduction

En travaillant à fort grossissement (au dessus de 142 kX), on commence à voir ce qu'on appelle les *franges de réseau*. Il s'agit d'un système de franges d'interférences entre le faisceau direct et les faisceaux diffractés par les plans (001). Le système de franges ayant la localisation et la périodicité de l'ensemble de plans atomiques (ici (001)) responsable de l'interférence avec le faisceau incident, on a directement accès aux informations comme le nombre de graphènes empilés N , la taille des cristallites L_a , la longueur d'empilement L_c . Afin d'obtenir des informations qui ne soient pas perturbées par des effets de superposition, il faut un échantillon suffisamment mince.

Cette observation directe permet de commenter la nanotexture du matériau, son anisotropie etc. Les images obtenues sont également utiles aux objectifs du projet PyroMaN afin de construire un modèle structural du matériau. Nous allons décrire succinctement le travail qui a été effectué par le LCTS sur cet aspect.

Reconstruction structurale : la méthode IGAR

La méthode IGAR pour *Image-Guided Atomistic Reconstruction*, est une méthode qui a été développée par le LCTS qui permet, à partir d'une image de franges de réseau, de former un modèle atomistique de l'échantillon cohérent avec cette même image.

Les étapes de cette reconstruction sont les suivantes[47] :

1. Filtrage de l'image
2. Passage de l'image (2D) à un cube (3D)

Un certain nombre de données statistiques sont extraites de l'image et sont étendues à des données 3D équivalentes. Ce nouveau jeu de données sert de référence pour la génération d'une texture 3D. Cette dernière est obtenue par itération en partant d'une texture aléatoire dont on calcule les statistiques et qui sont comparées à celles de référence jusqu'à ce que les deux convergent. Au final, la texture 3D obtenue est donc statistiquement équivalente à l'image de départ.

3. Reconstruction atomique

Une boîte de dimensions égales au nombre moyen de franges dans l'image multiplié par la distance interplanaire d_{002} est remplie aléatoirement avec des atomes de carbone en respectant la densité du matériau.

Ce système est soumis à deux potentiels : l'un est physique et représente les forces d'interaction entre les atomes, l'autre est un potentiel d'attraction induit par les franges de la texture *3D*. Ce dernier potentiel n'a aucun sens physique mais permet de s'assurer que la reconstruction finale possède bien une nanotexture équivalente à celle observée en favorisant la présence des atomes là où les franges sont observées.

Une simulation est lancée en partant d'une température suffisamment élevée pour que le système soit liquide et que les atomes puissent facilement se déplacer et s'arranger suivant les forces exercées par les potentiels précédemment cités. Il est ensuite progressivement refroidi jusqu'à température nulle afin d'atteindre l'équilibre.

4. Relaxation

La dernière étape consiste en une simulation de dynamique moléculaire classique effectuée à température ambiante utilisant le même potentiel physique qu'utilisé précédemment, mais cette fois-ci étendu aux forces de van der Waals. Le potentiel des franges n'est pas utilisé à cette étape car le but est d'obtenir un système stable avec des contraintes purement physiques.

À partir du modèle obtenu, il est possible de donner une statistique sur le nombre de cycles aromatiques présents, les cycles non-aromatiques (comme les pentagones) etc. Des images de franges de réseau peuvent être simulées ainsi que la fonction de distribution de paires qui peut-être comparée à une mesure expérimentale obtenue par diffraction de neutrons.

4.4.2 Principes de mesure des franges de réseau

Nous présentons ici la méthode employée pour l'analyse des images de franges de réseau. Elle est issue des travaux de [Da Costa et al.](#) [48] [49] et de [Raynal et al.](#) [45]. La première étape consiste à prendre la transformée de Fourier de l'image de franges dont un exemple issu du LR est donné dans la [figure 4.4.1a](#). De même que pour l'étude de la diffraction ([chapitre 4.2](#)), cette transformée de Fourier est ensuite passée en coordonnées polaires afin d'en extraire le profil radial et azimutal ([figure 4.4.1b](#)). Pour le profil radial, le fond est déterminé avec la [formule 4.2](#) et la raie 002 avec un profil de Breit-Wigner-Fano ([figure 4.4.2](#)). À partir d'un premier

profil azimuthal pris entre les valeurs $1/d_{002_{max}} = 1/0,45 \text{ nm}$ et $1/d_{002_{min}} = 1/0,30 \text{ nm}$ (valeurs extrémales de d_{002} [50]) et en utilisant un seuil d'intensité empirique, deux profils radiaux sont extraits : l'un contenant les arcs, l'autre ne les contenant pas. De ce dernier profil, nous extrayons la valeur de la d_{002} en utilisant l'ajustement décrit précédemment. La position et la largeur de la raie 002 permet d'extraire le profil azimuthal final. Celui-ci est alors ajusté avec un modèle à six gaussiennes avec un fond libre si une première estimation donne un angle d'ouverture inférieur à 65° et dans le cas contraire avec un fond qui est fixé à la valeur de celui trouvé pour le profil radial (**figure 4.4.3**). Afin de différencier cet angle d'ouverture avec celui de la diffraction électronique, il est noté OA_{local} .

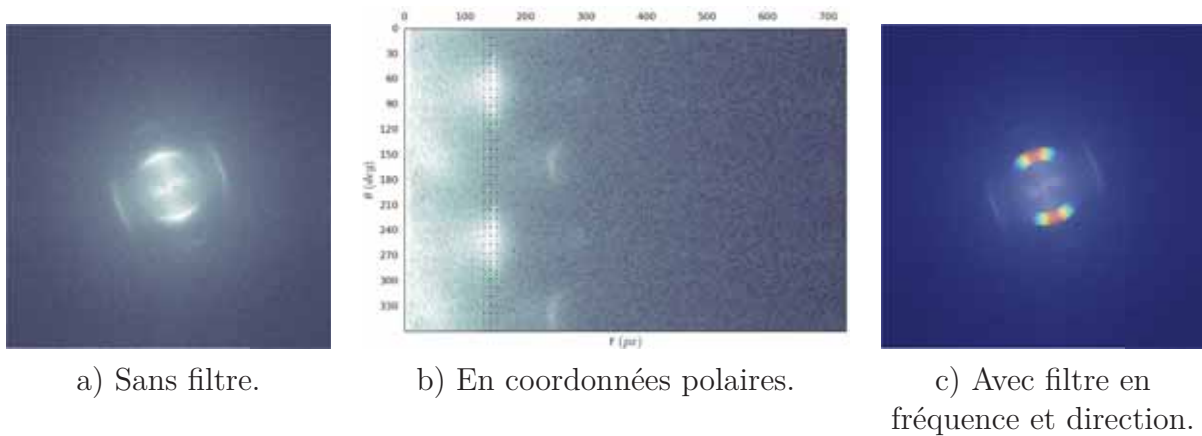


Figure 4.4.1 Transformée de Fourier du LR.

$$f_{fond}(r) = A + \frac{B}{C + r^2} \quad [4.2]$$

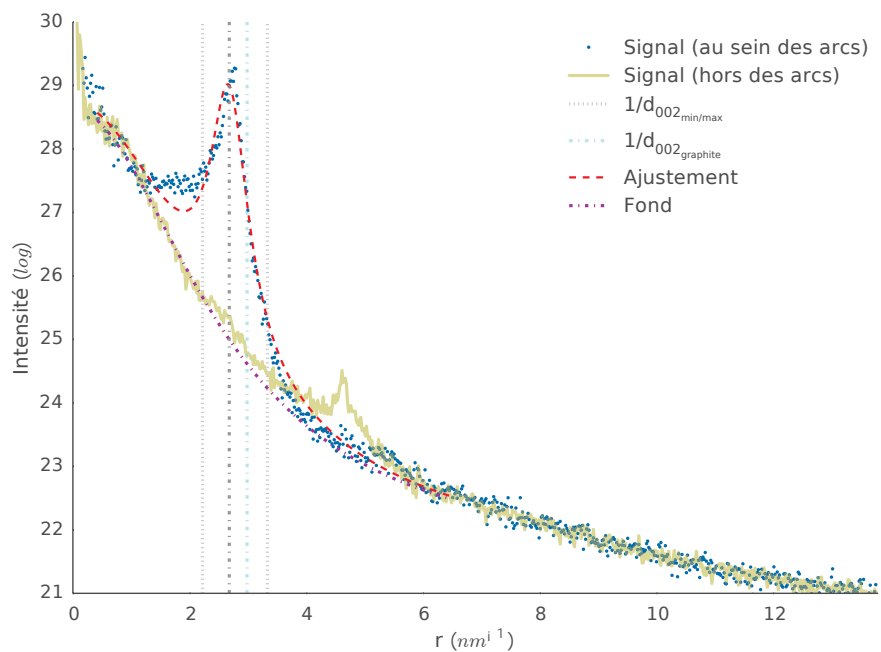


Figure 4.4.2 Profil radial de la transformée de Fourier.

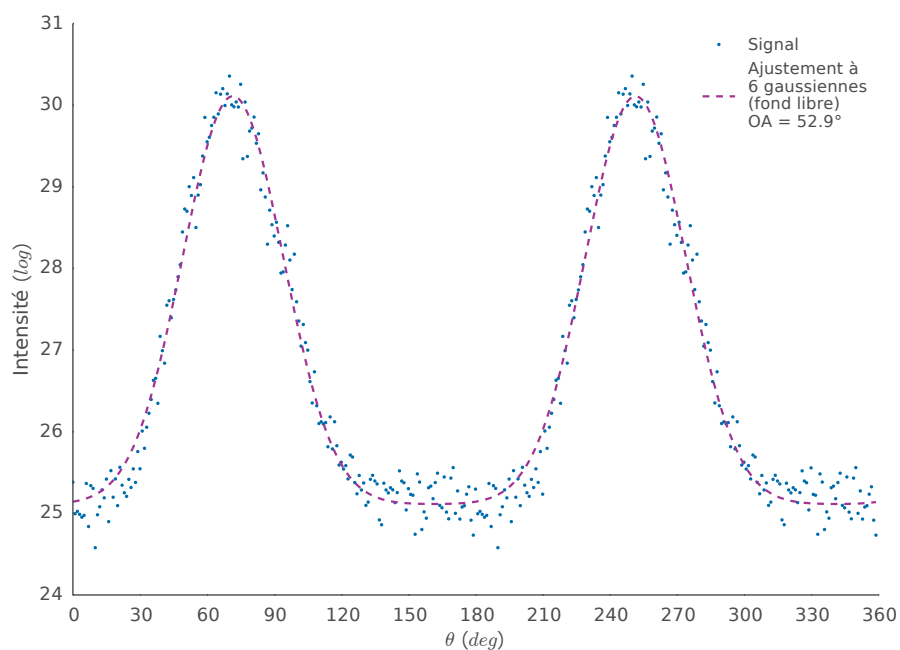


Figure 4.4.3 Profil azimutal de la transformée de Fourier.

La transformée de Fourier est également utilisée afin de filtrer les images et de retirer ainsi le bruit parasite avant de procéder à la détection des franges de réseau. Un masque $m(r, \theta)$ est appliqué sur la transformée de Fourier. Il s'agit de deux gaussiennes normées et centrées sur les maxima des arcs (en $\theta_1 \pmod{2\pi}$ et $\theta_2 = \theta_1 + \pi \pmod{2\pi}$), leurs écart-type σ_θ définit alors la longueur du filtre directionnel. Une transformée de Fourier inverse donne alors l'image de franges de réseau filtrée.

$$m(r, \theta) = \begin{cases} g_1(\theta) + g_2(\theta) + g_1(\theta + 2\pi) + g_2(\theta - 2\pi) & , \text{ si } 1/d_{002_{max}} < r < 1/d_{002_{min}} \\ 0 & , \text{ sinon} \end{cases}$$

À partir de cette image filtrée, une image de confiance est calculée, donnant pour chaque pixel une mesure de la fiabilité de celui-ci concernant la détection d'une frange. Un algorithme de suivi de courbes détecte alors les franges en excluant les zones où la confiance n'est pas assez élevée ($< 94\%$). Ces zones peuvent alors être perçues comme des zones de défaut et le rapport de la surface qu'elles occupent sur la surface totale analysée donne alors un taux de défauts noté ρ . Enfin, la tortuosité des franges — qui est définie par le rapport entre la longueur de la frange et le plus court chemin entre ses deux extrémités — est également un paramètre qui peut être extrait de cette analyse. Lorsqu'une frange est droite, sa tortuosité vaut 1 et elle vaudrait l'infini si la frange formait un cercle.

4.4.3 Franges de réseau des pyrocarbones

4.4.3.1 Laminaire Lisse (LL)

La **figure 4.4.4** montre une vue d'ensemble du LL à un grandissement de 38000 x. Nous pouvons y voir une nanotexture isotrope comme le *fond noir* nous l'a déjà révélé au **chapitre 4.3.2.1**. À l'aide d'un cercle rouge, nous attirons l'attention sur un détail de l'image qui sert à nous repérer sur l'image de la même zone à plus fort grandissement : **figure 4.4.5** (195000 x). Certaines de nos images présentant des défauts ou du vide car prise près d'un bord, nous avons donc sélectionné (si possible) dans chacune d'entre elles un carré de même taille ne présentant pas ces défauts afin de pouvoir comparer tous les échantillons à surface égale. La détection des franges de réseau pour la zone sélectionnée pour le LL est présentée à la **figure 4.4.11**.

La texture du matériau, avec ses nombreux pores donne une carte de confiance où beaucoup de zones ne sont pas fiables, donnant un taux de défauts ρ de 23,6% ce qui est relativement élevé. Deux problèmes majeurs sont rencontrés pour la détection des franges dans ce type de matériaux isotropes. Le premier vient du filtrage directionnel qui du fait de la grande tortuosité des franges, a tendance à éliminer celles qui ne

sont pas orientées selon la direction moyenne comme en atteste la **figure 4.4.6**. Cependant, ce filtre directionnel est nécessaire car si on ne l'applique pas, on se heurte au second problème qui vient du recouvrement de certaines franges qui se croisent en formant un moiré et que le programme va interpréter comme une interruption de frange qui n'a pas lieu d'être. La non application de ce filtre directionnel donne l'image filtrée (en fréquence) **4.4.7** qui montre beaucoup plus de franges coupées que l'image filtrée en fréquence *et* en direction (**figure 4.4.6**). L'image de confiance correspondante **4.4.10** a une grande partie considérée comme non fiable et le taux de défauts trouvé dans ces conditions est de 52%. Nous avons superposé les franges détectées aux images de confiance **4.4.9** et **4.4.10** pour montre que la détection des franges s'est bien arrêtée là où la confiance est en dessous de 94%. Les franges détectées sont superposées à l'image originale dans les figures **4.4.11** et **4.4.12**. *Nous utiliserons donc toujours un filtre directionnel additionné au filtre fréquentiel*. Les histogrammes des longueurs de franges L_2 et de tortuosité τ issus de la détection avec le filtre en fréquence et direction sont présentés dans les figures **4.4.13** et **4.4.14** et seront discutés dans la **partie 4.4.3.4**.

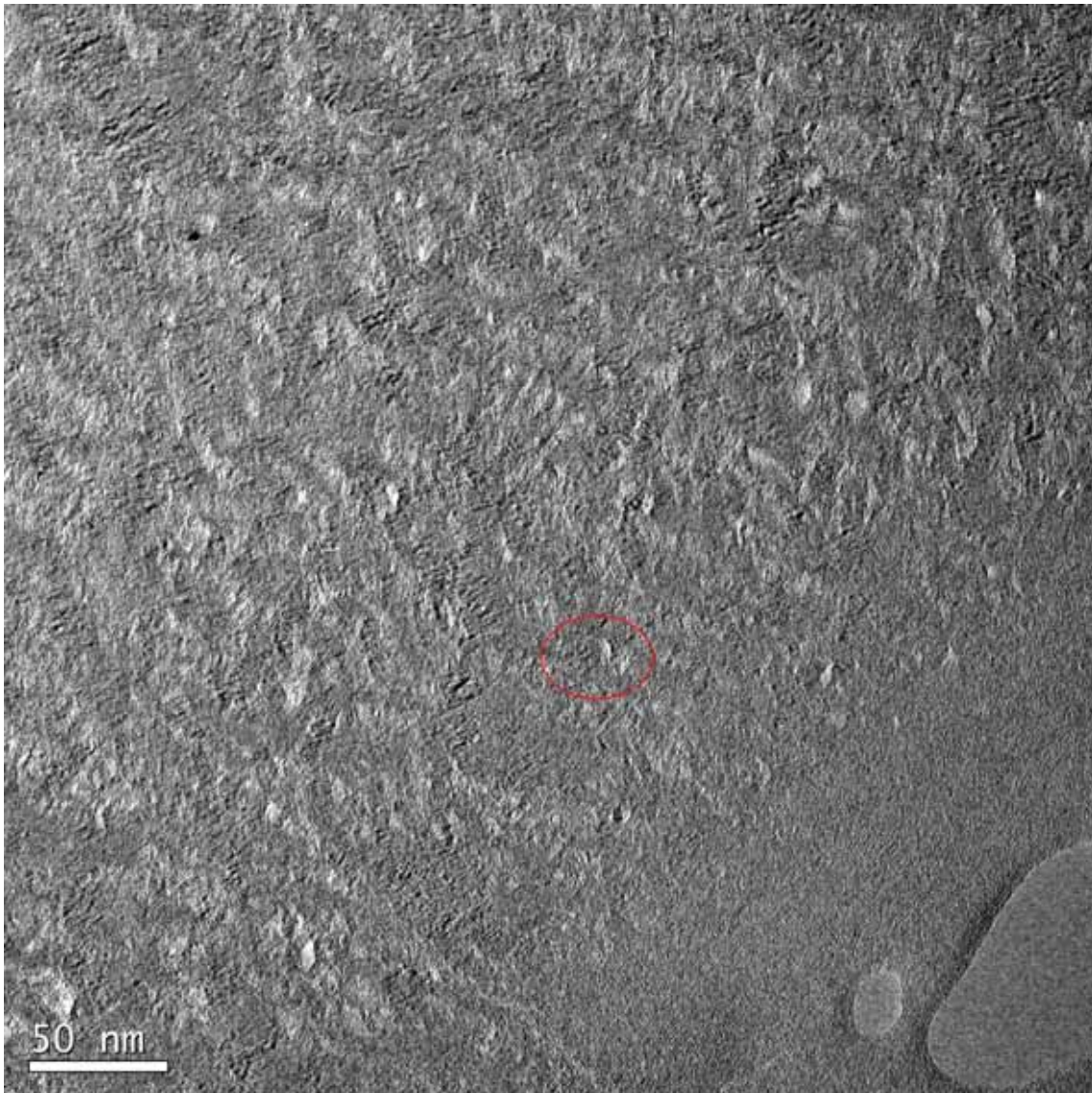


Figure 4.4.4 Image du LL, grandissement de 38000x. Le cercle est un repère pour l'image 4.4.5 à un grandissement de 195000x.

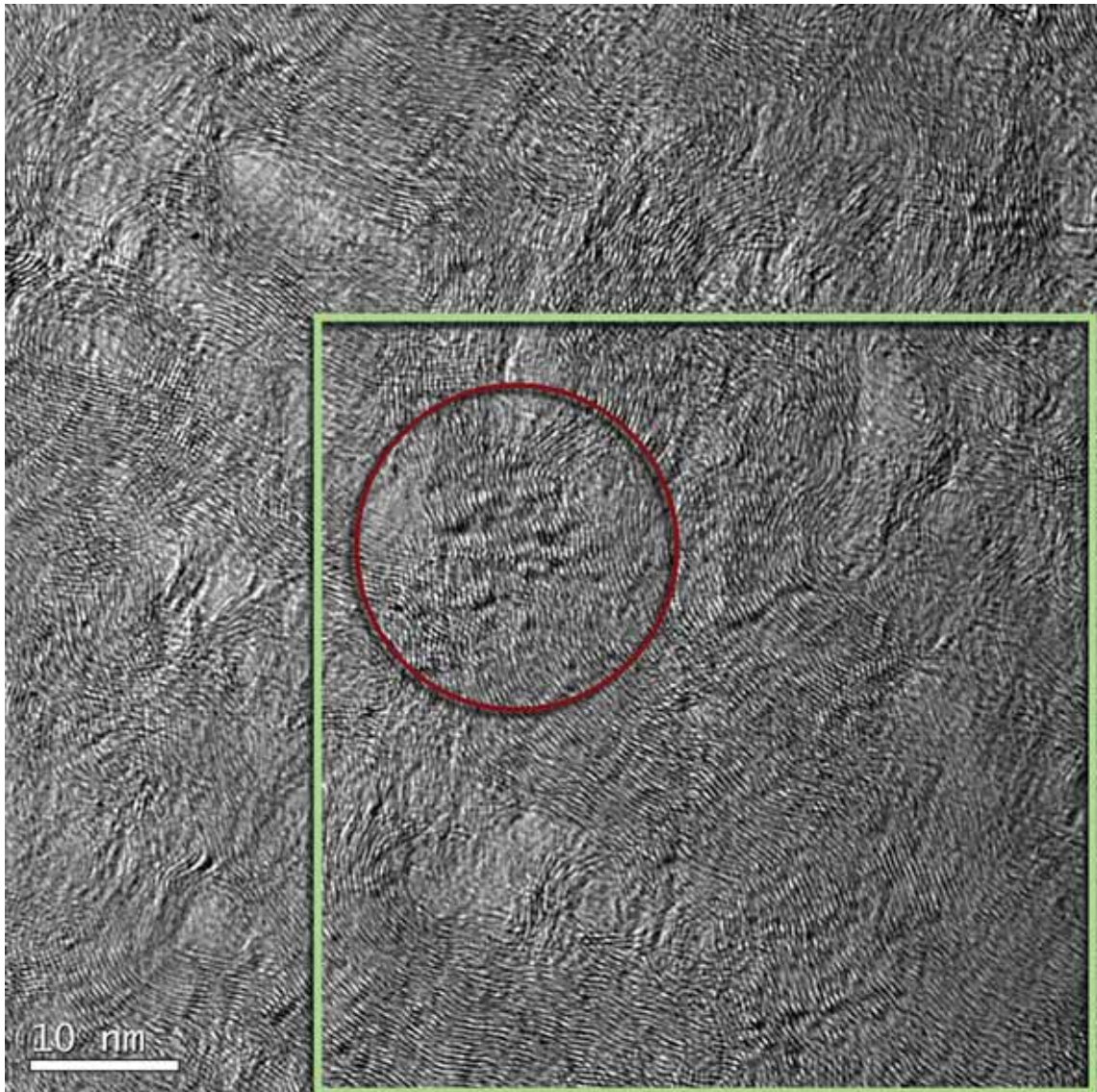


Figure 4.4.5 Image du LL, grandissement de 195000x. Le cercle montre le même repère que pour l'image 4.4.4. Le carré indique la zone qui a été analysée.

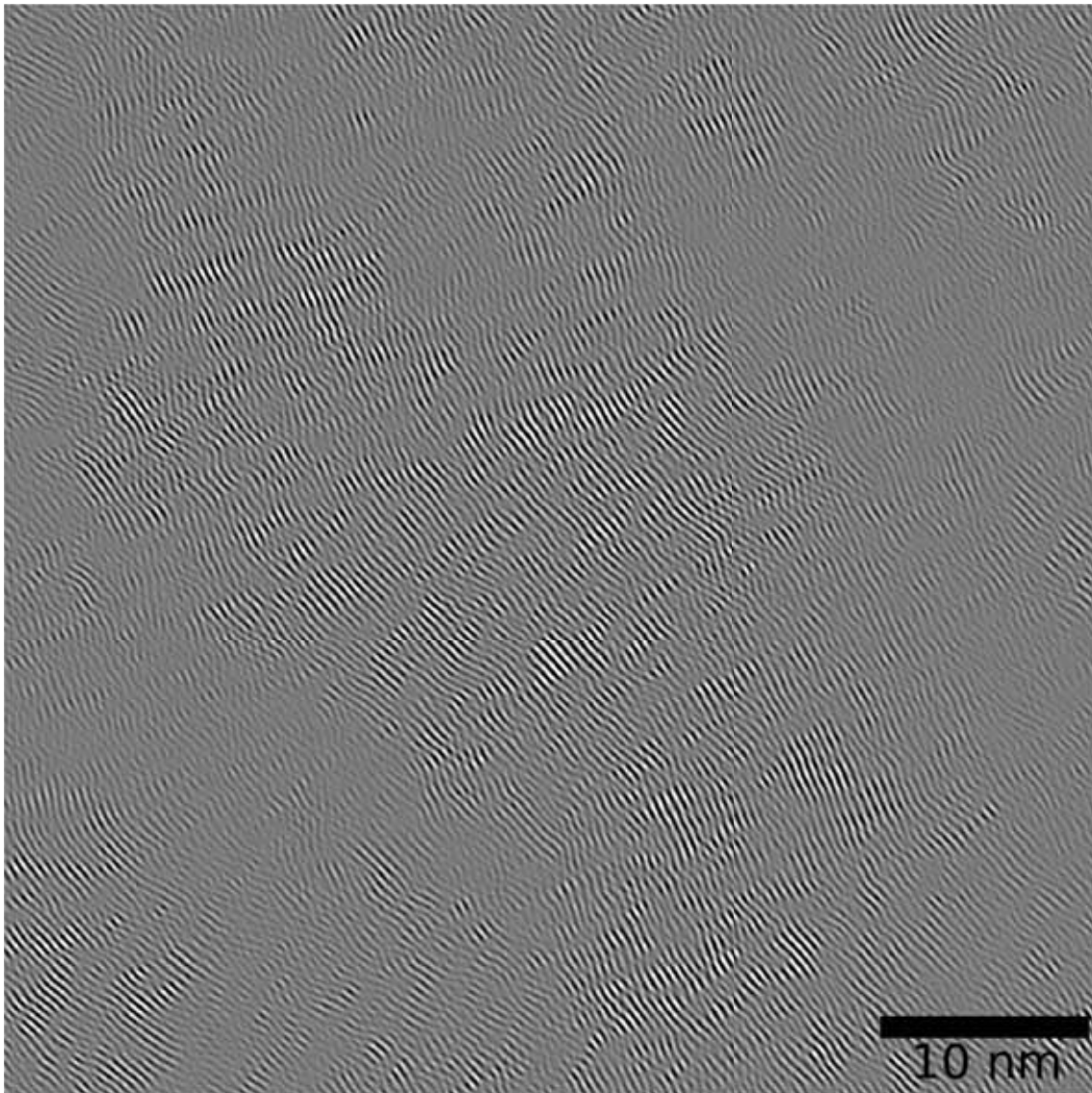


Figure 4.4.6 Image filtrée (en fréquence et en direction) de la zone sélectionnée dans l'[image 4.4.5](#).

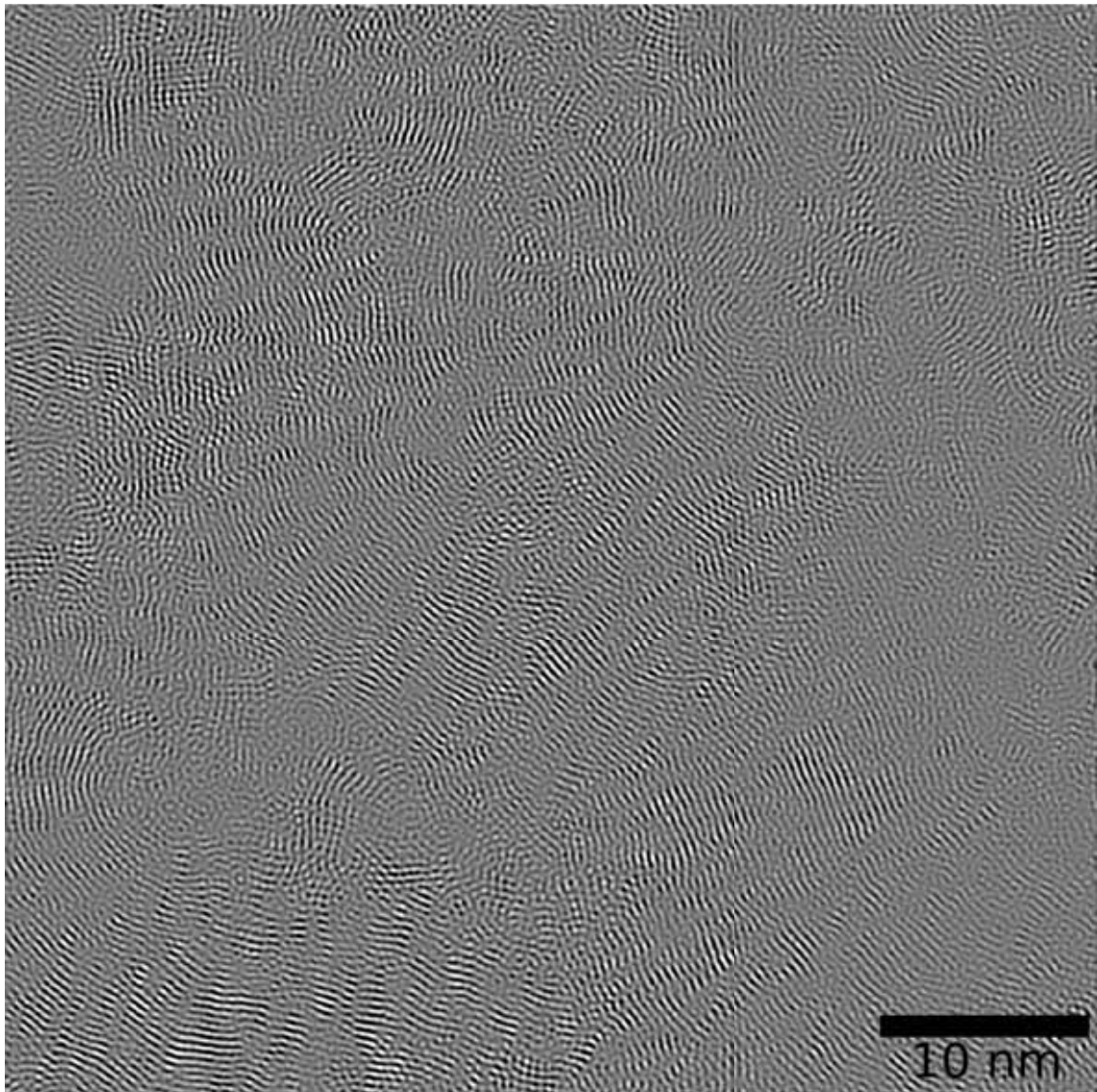


Figure 4.4.7 Image filtrée (*uniquement* en fréquence) de la zone sélectionnée dans l'[image 4.4.5](#).

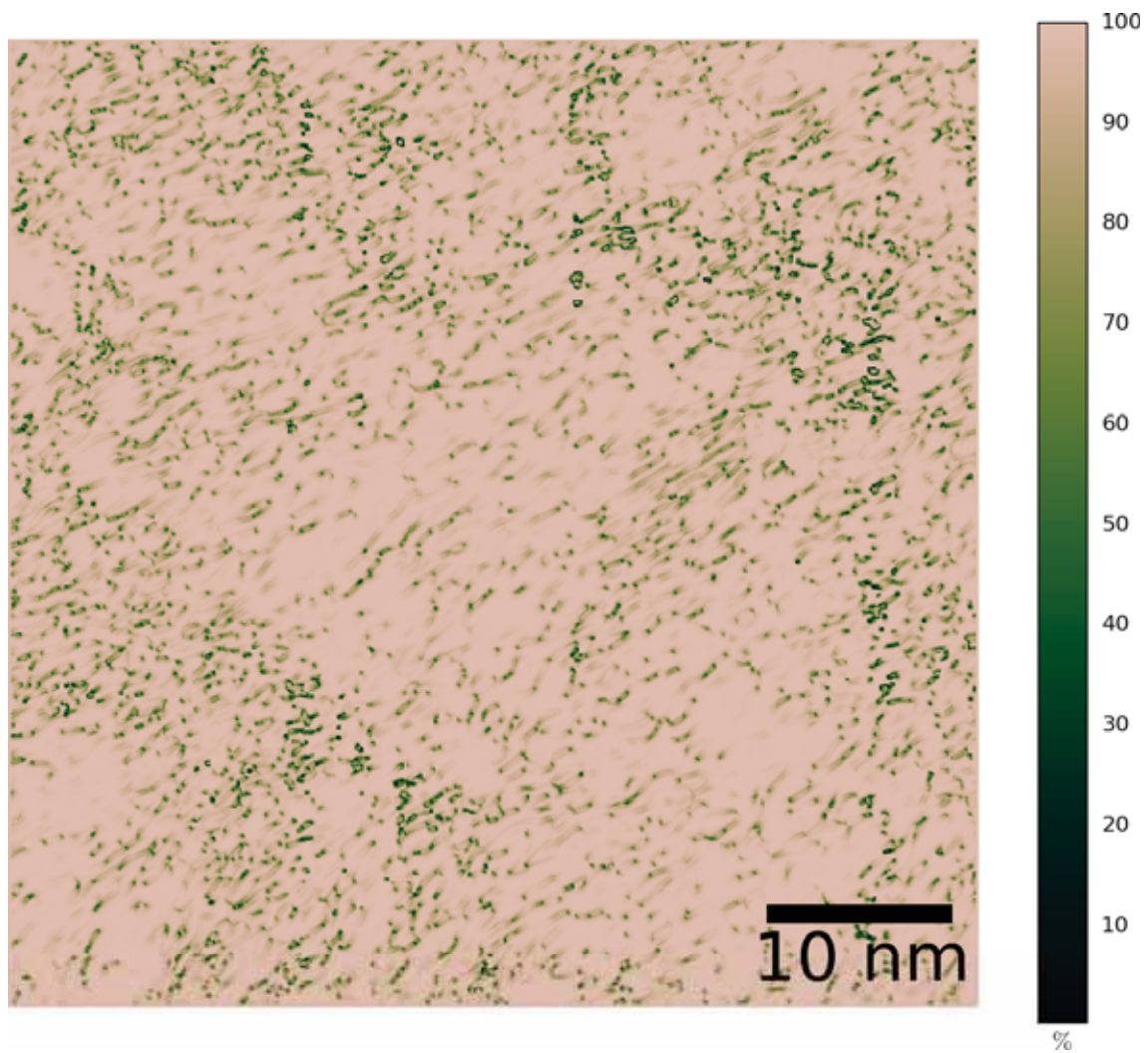


Figure 4.4.8 Image de confiance de l'image 4.4.6. Les zones en dessous de 94% sont ignorées pour la détection des franges.

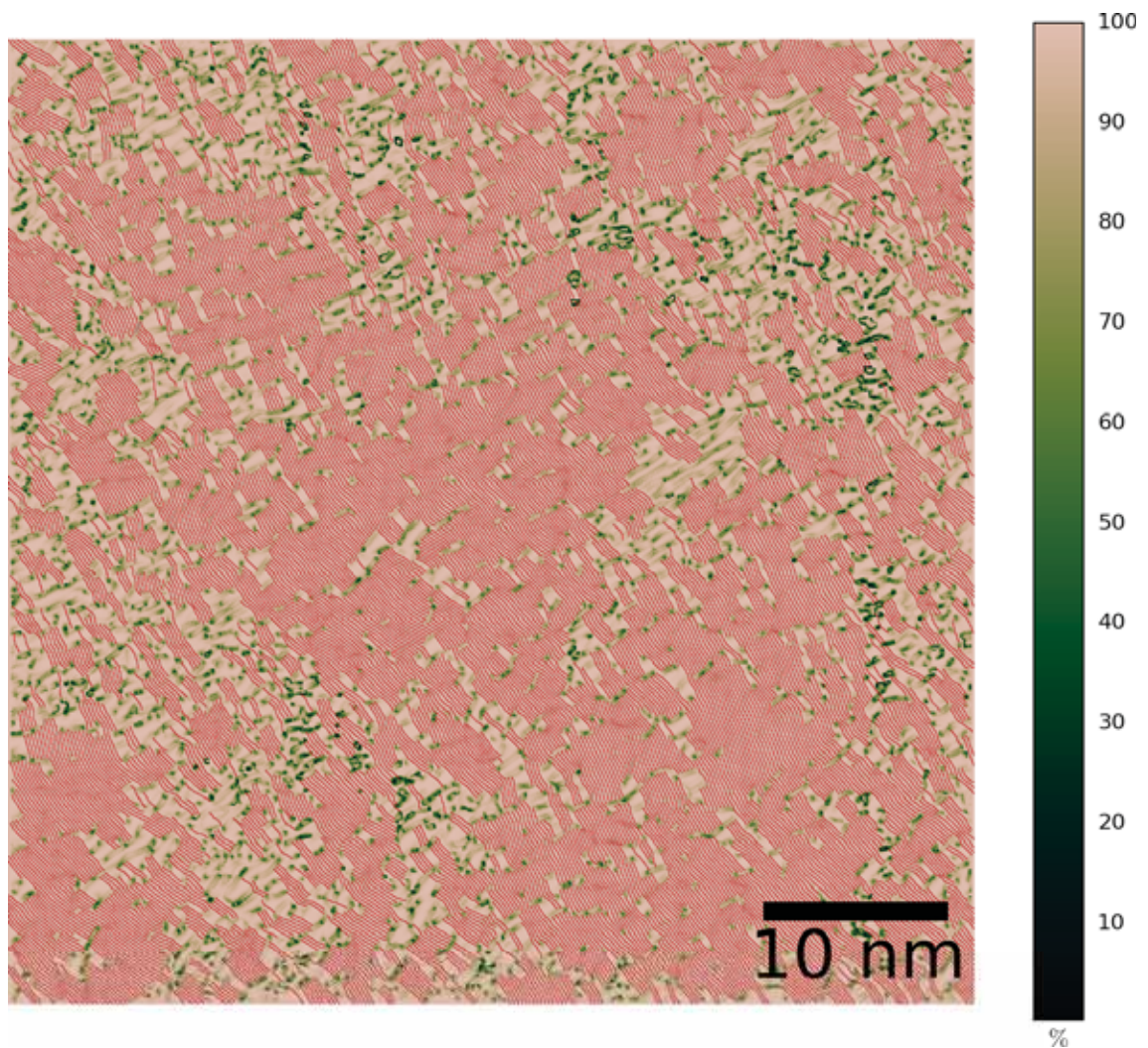


Figure 4.4.9 Superposition des franges détectées et de l'image de confiance obtenue avec un filtrage en fréquence et en direction de l'image originale.

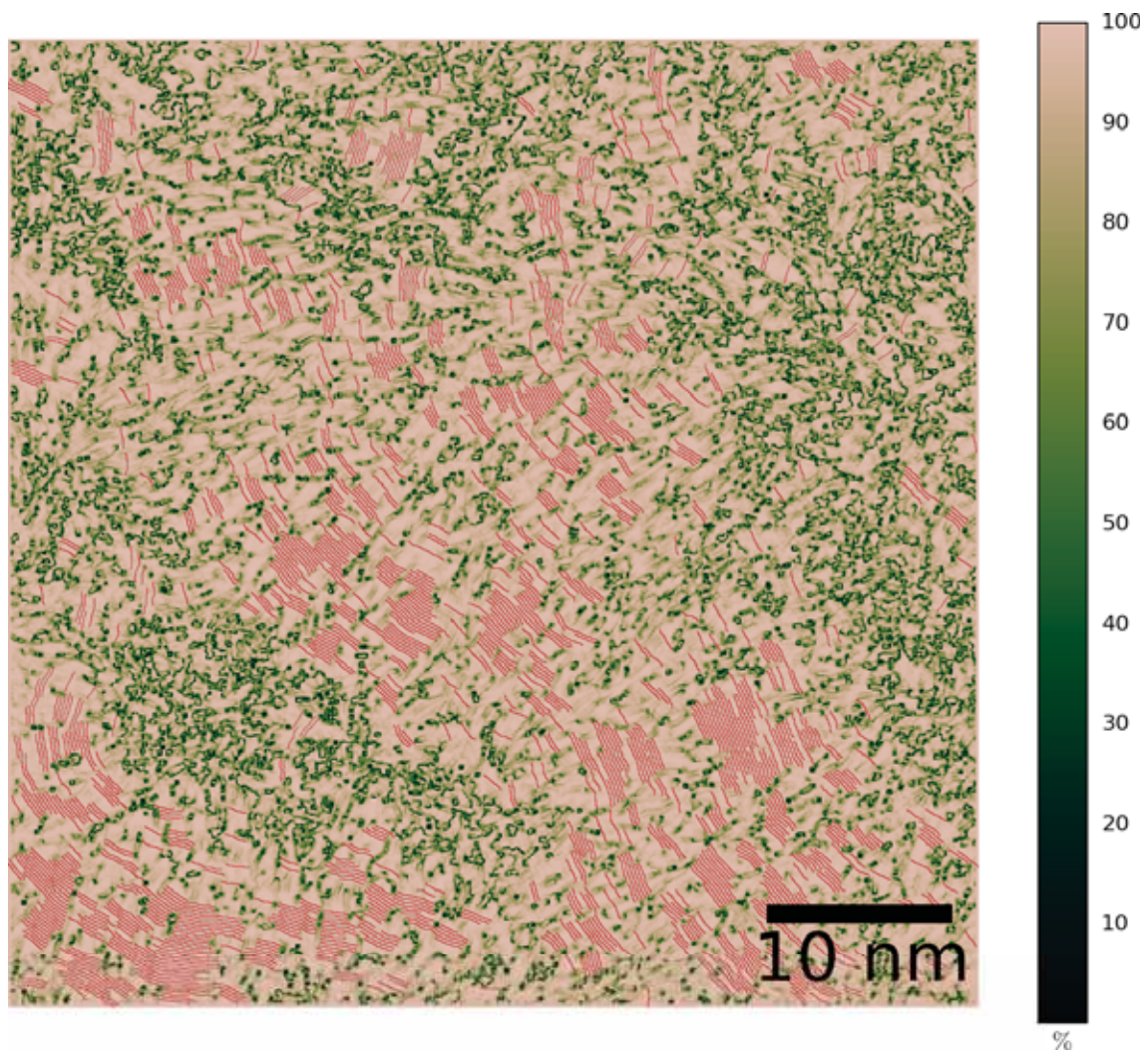


Figure 4.4.10 Superposition des franges détectées et de l'image de confiance obtenue avec un filtrage *uniquement* en fréquence de l'image originale.

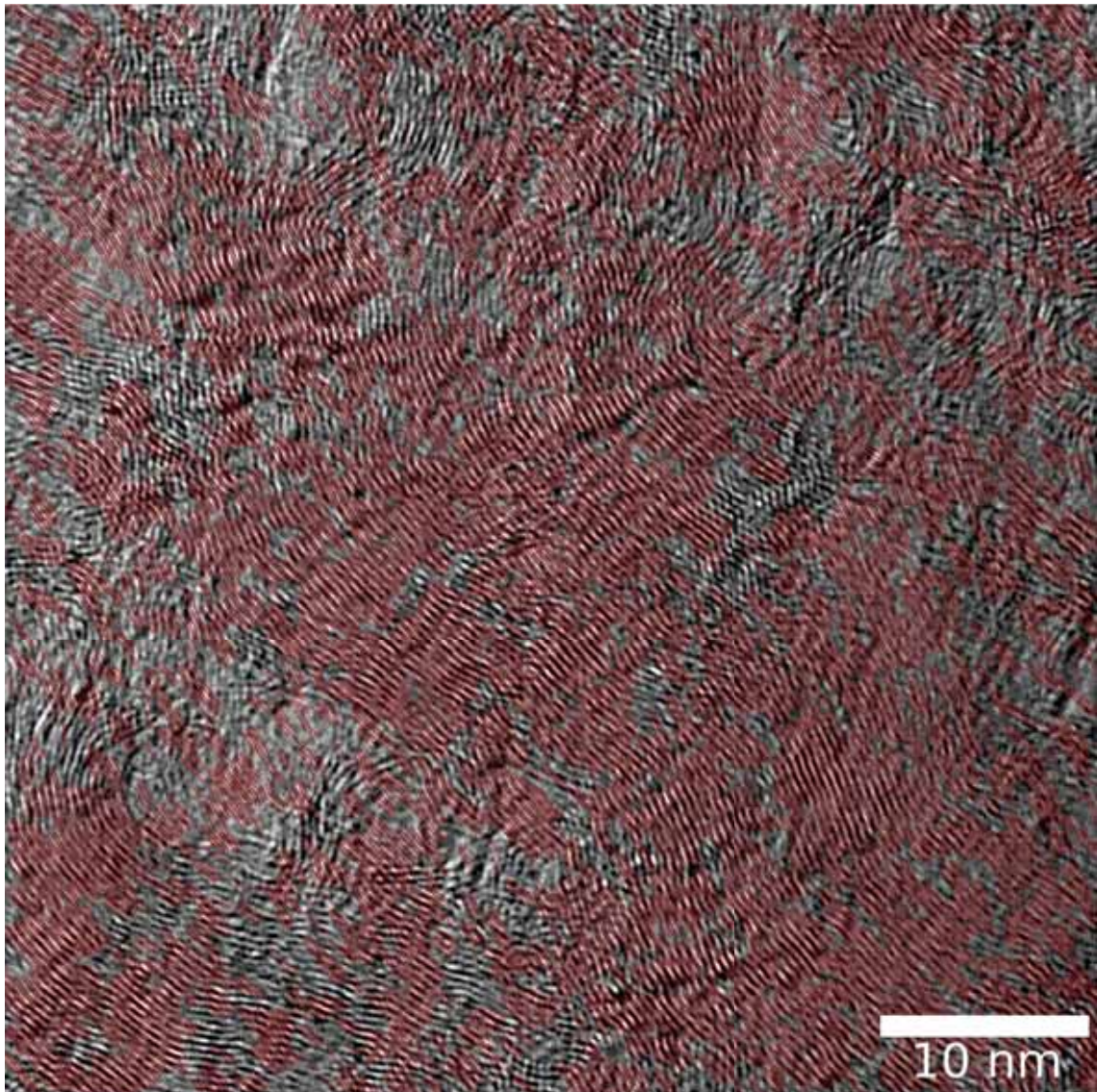


Figure 4.4.11 Superposition des franges détectées avec la sélection de l'image d'origine (filtrage en fréquence *et* en direction).

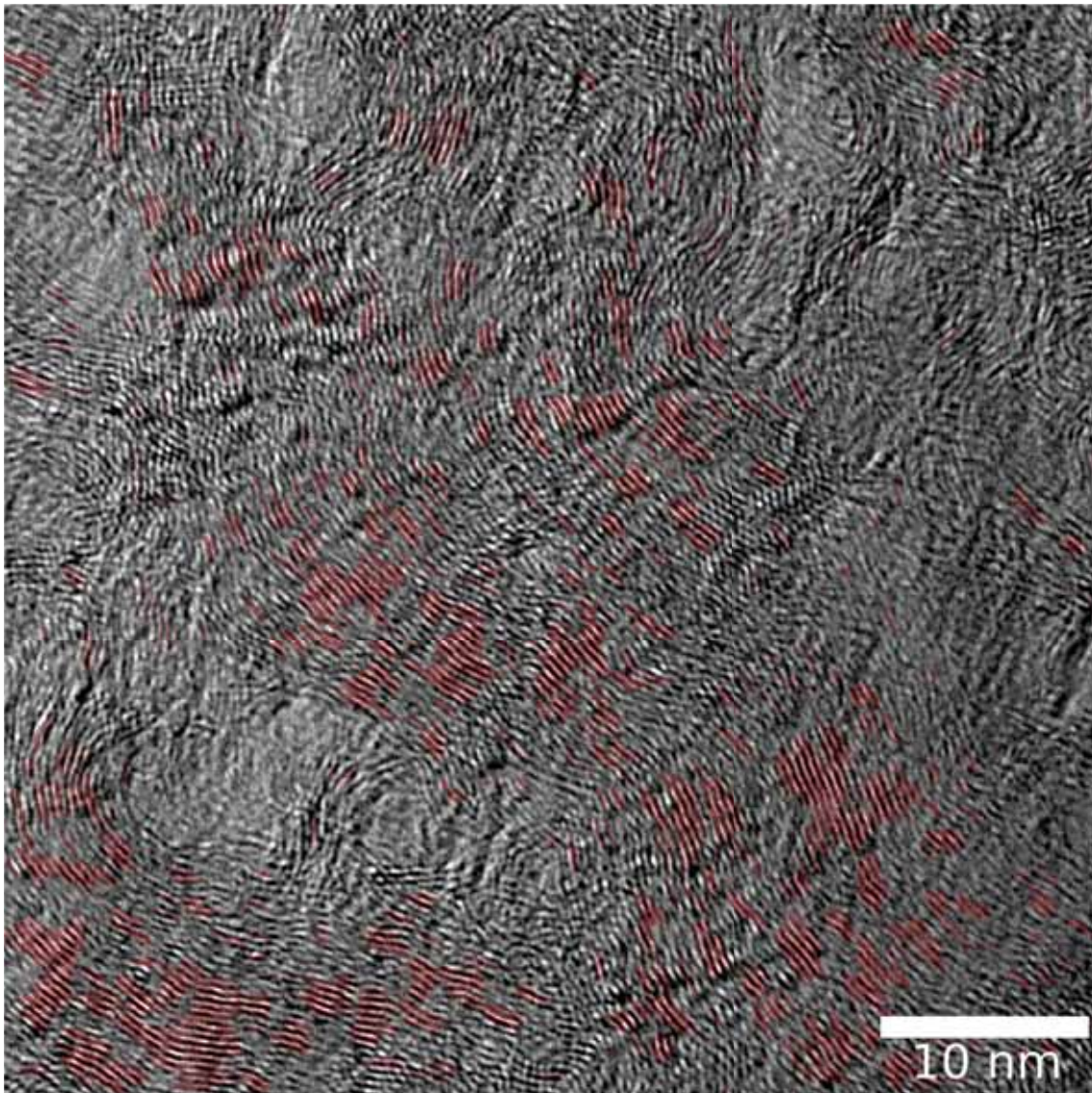


Figure 4.4.12 Superposition des franges détectées avec la sélection de l'image d'origine (filtrage *uniquement* en fréquence).

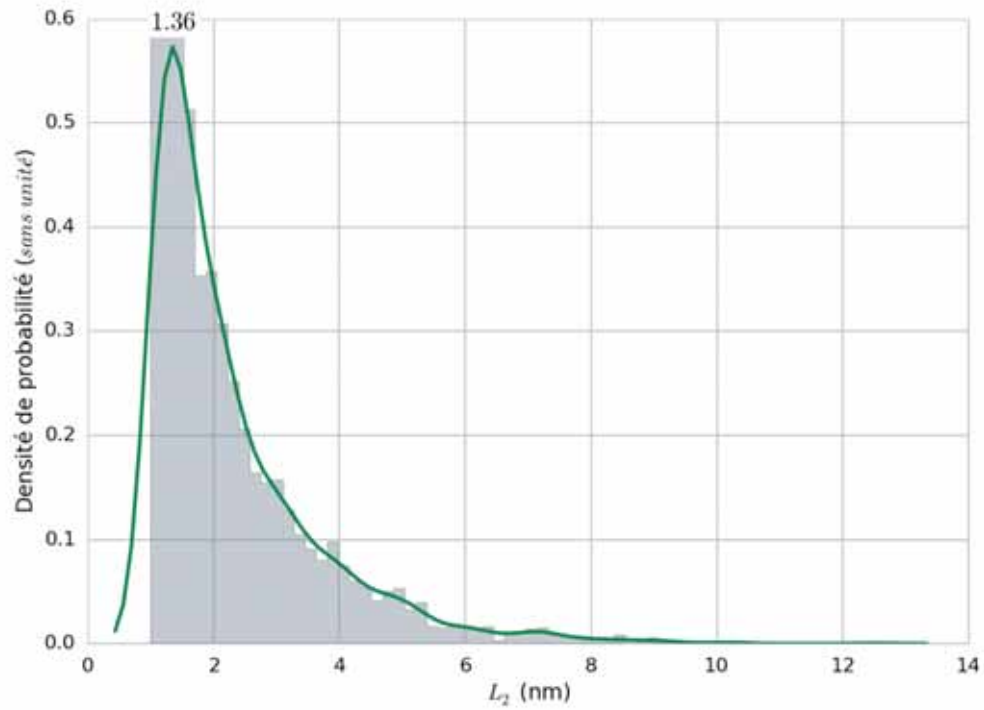


Figure 4.4.13 Histogramme et estimation par noyau des longueurs de frange L_2 de l'image 4.4.11.

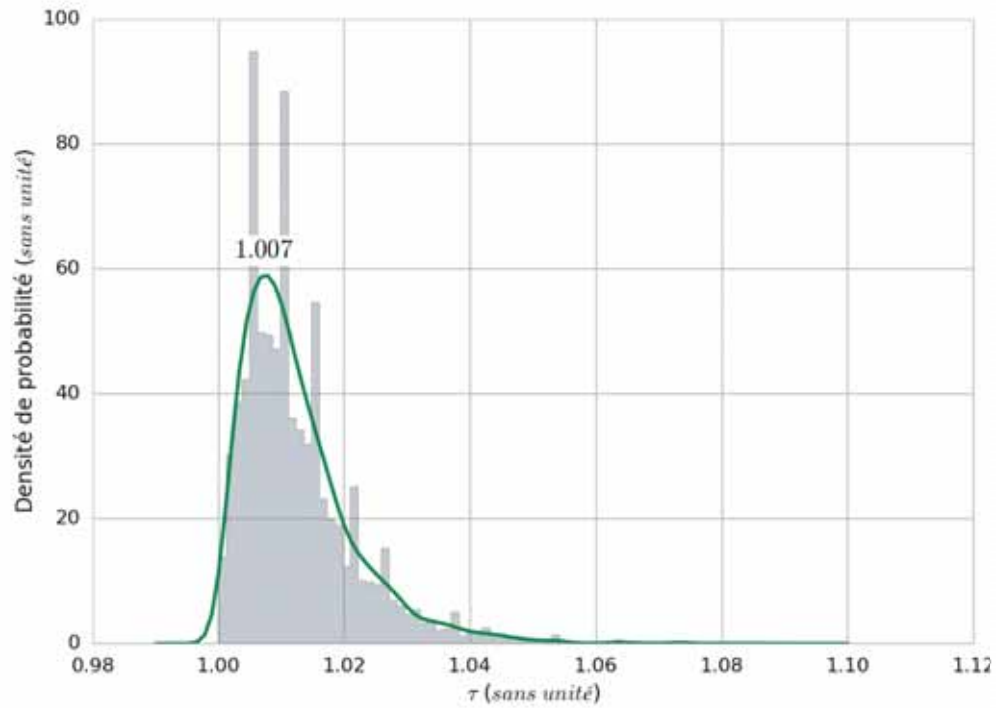


Figure 4.4.14 Histogramme et estimation par noyau de la tortuosité des franges L_2 de l'image 4.4.11.

Une estimation par noyau est une généralisation de la méthode d'estimation par histogramme. Alors que pour tracer un histogramme on « compte » une population dans un interval donné autour d'une valeur, dans une estimation par noyau l'intervalle est remplacé par une gaussienne qui va affecter un poids à chaque mesure selon sa distance à cette valeur.

4.4.3.2 *Laminaire Rugueux (LR)*

Le LR possède une texture dense à décohésion locale formant des pores lenticulaires comme en atteste la l'image de celui-ci prise à un grandissement de 15000 x (**image 4.4.15**). L'**image 4.4.16** montre une image des franges de réseau à proximité d'un de ces pores. On peut y voir la structure fortement anisotrope de ce matériau avec de longues franges de réseau et la présence de franges de Bragg.

Les *franges de Bragg* sont le résultat de la déformation d'empilements cohérents de graphènes autour de l'axe parallèle aux franges de réseau. Ces déformations conduisent à de légères fluctuations d'orientation de l'empilement de graphènes autour de l'angle de Bragg, insuffisantes pour causer la disparition des franges de réseau mais néanmoins responsables des fluctuations de contraste observées. Les contrastes les plus sombres correspondent aux zones les plus respectueuses de l'angle de Bragg. Plus le domaine cohérent est grand, plus il génère d'intensité diffusée qui se répartie dans la réflexion générique — ici 002 — mais aussi dans les réflexions d'ordre supérieur de plus en plus lointain — ici 004, 006, 008 etc. L'intensité diffusée portée par les réflexions les plus lointaines — donc aux plus grands angles — sont arrêtées dans le trajet optique par l'ouverture limitée des lentilles ou des diaphragmes, générant un déficit local d'intensité dans l'image. Pour les carbonés graphéniques, la présence, la longueur, et le contraste des franges de Bragg sont donc des indicateurs de qualité nanotexturale. A noter que les franges de Bragg sont également visibles en imagerie de fond noir, avec un contraste inversé, très brillant (ce qui démontre que les franges de Bragg, sombres en imagerie de fond clair ou franges de réseau, sont bien le lieu d'une diffraction intense des électrons).

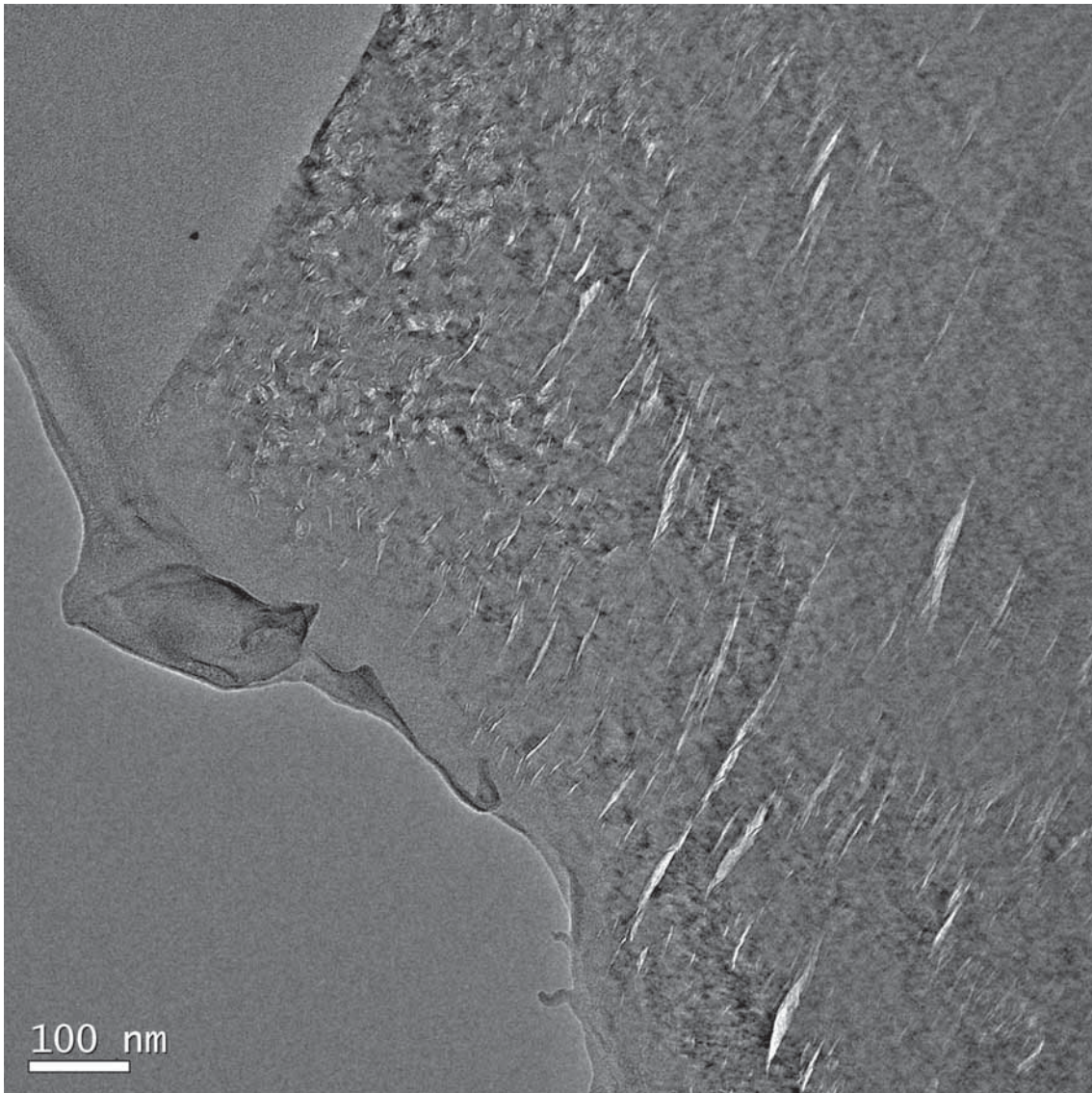


Figure 4.4.15 Image du LR, grandissement de 15000x.

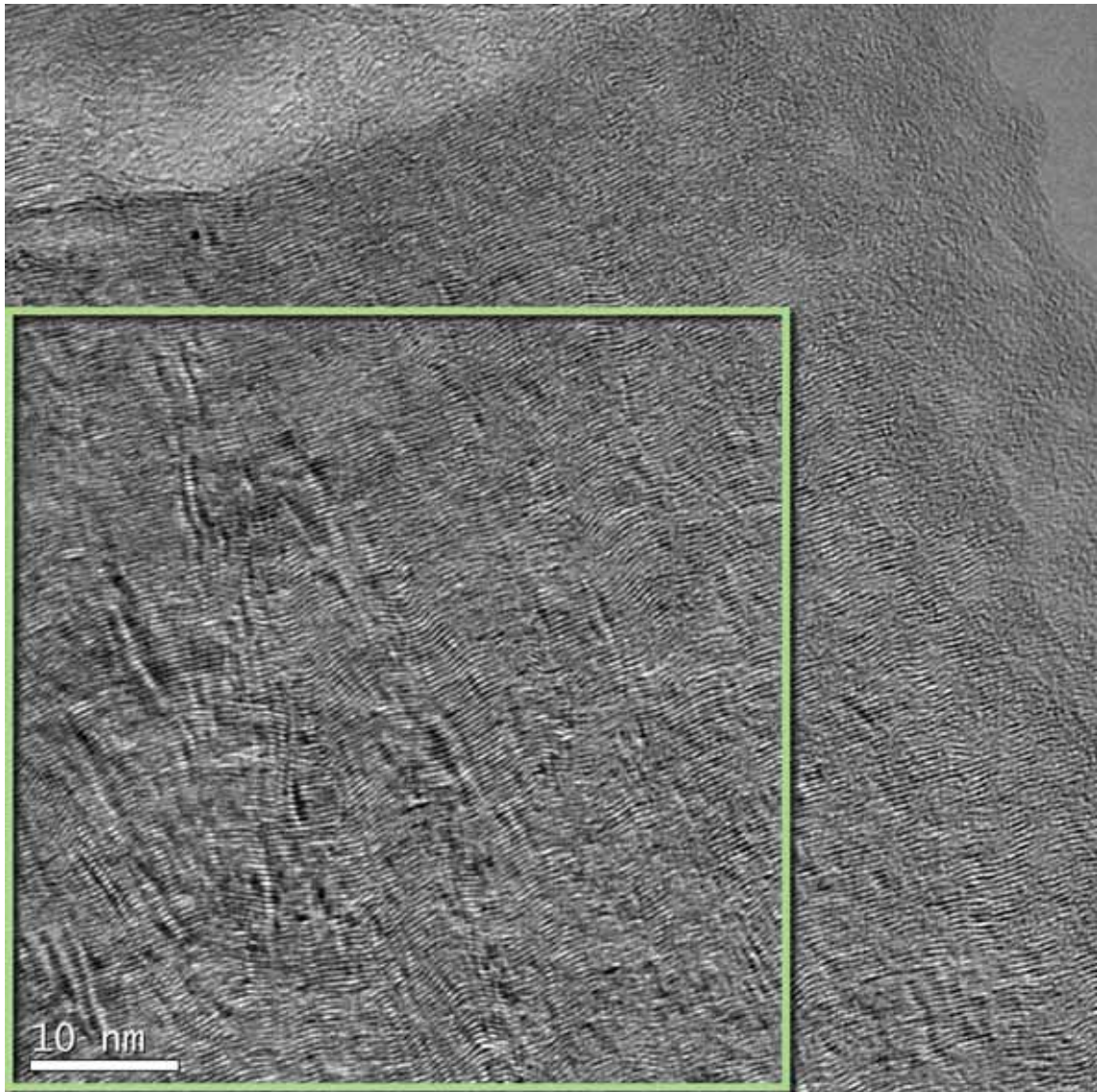


Figure 4.4.16 Image du LR, grandissement de 195000x. Le carré indique la zone analysée. L'image n'est pas repérée sur l'[image 4.4.15](#).

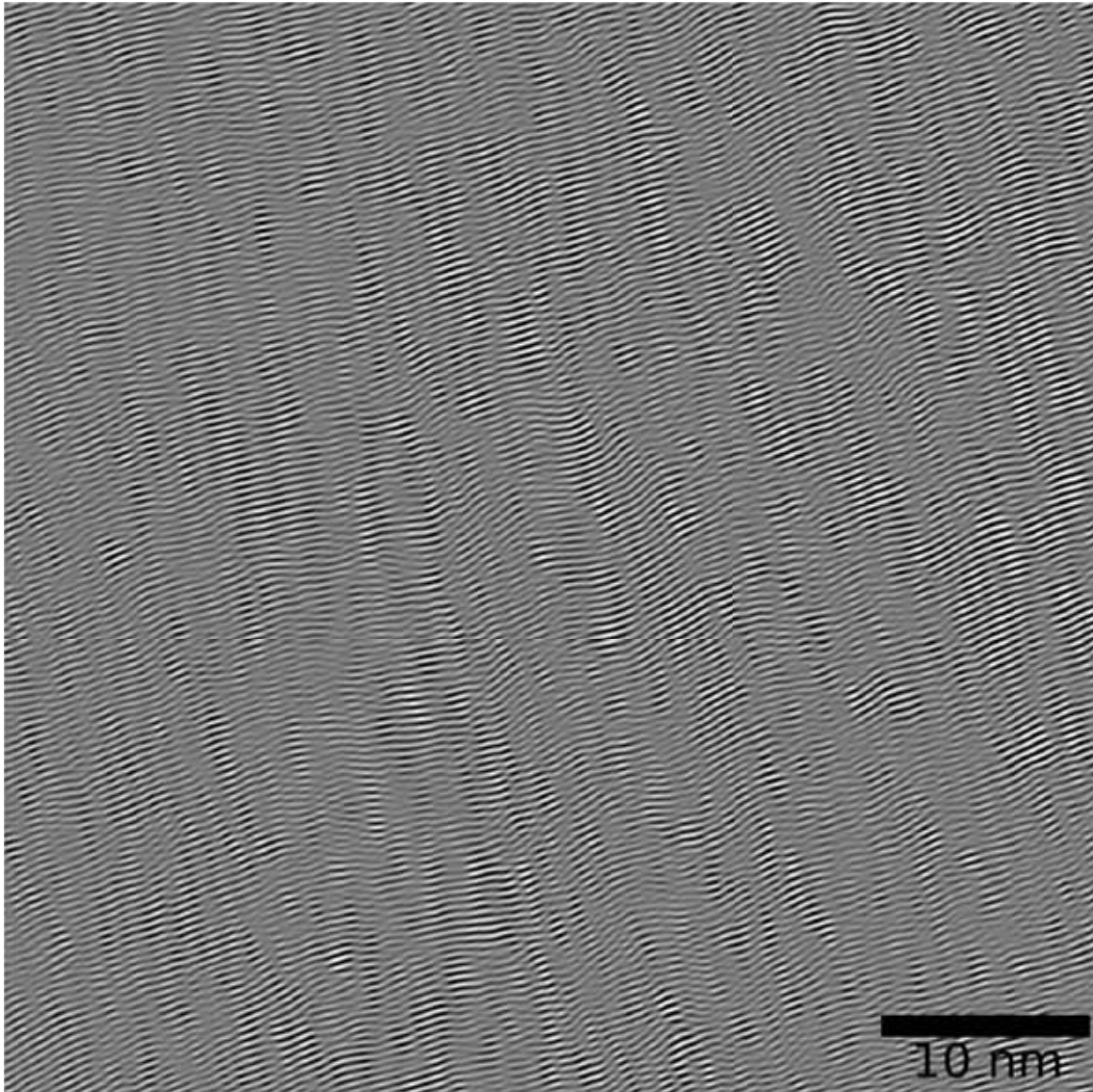


Figure 4.4.17 Image filtrée de la zone sélectionnée dans l'**image 4.4.16**.

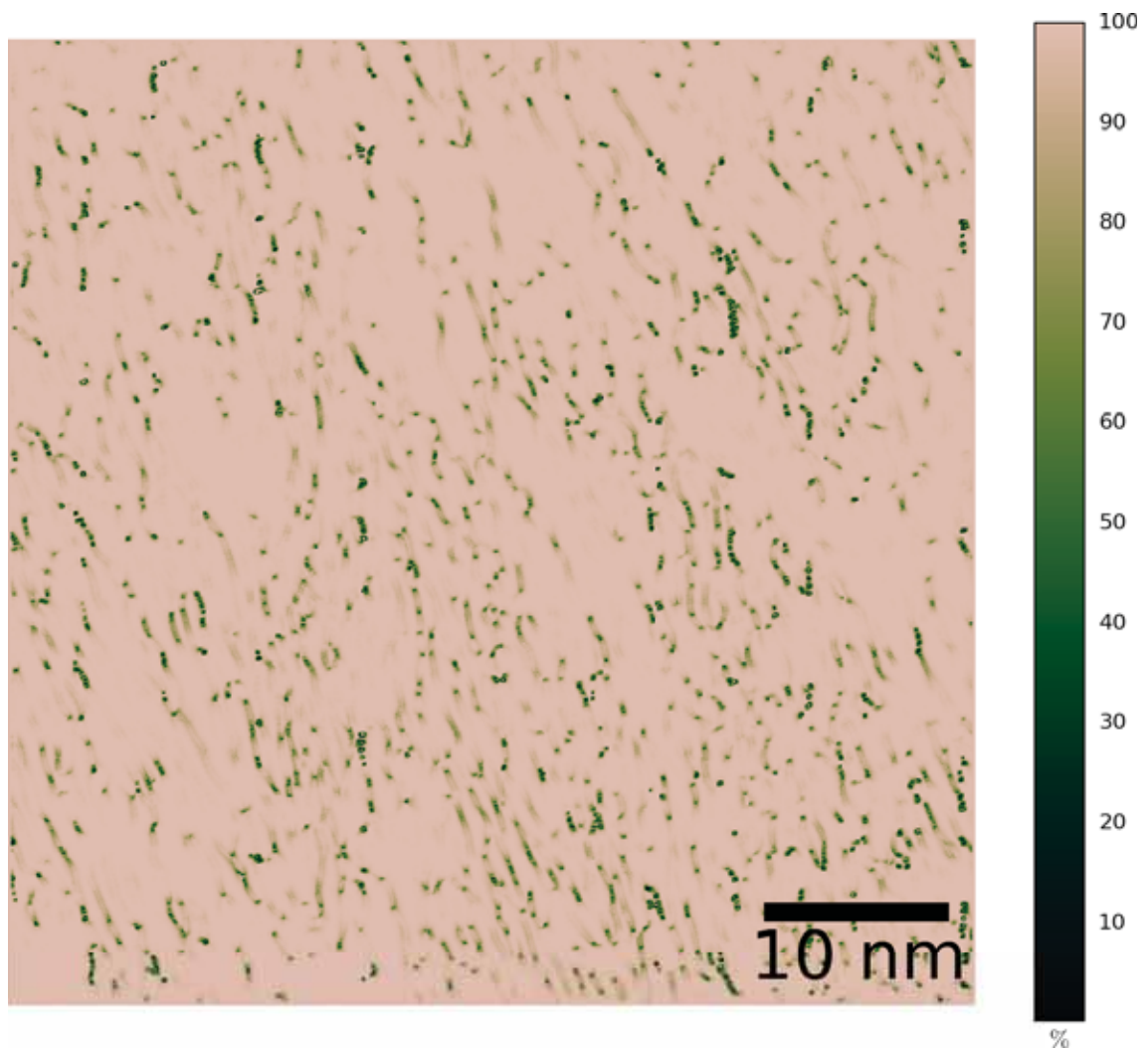


Figure 4.4.18 Image de confiance de l'[image 4.4.17](#). Les zones en dessous de 94% sont ignorées pour la détection des franges.

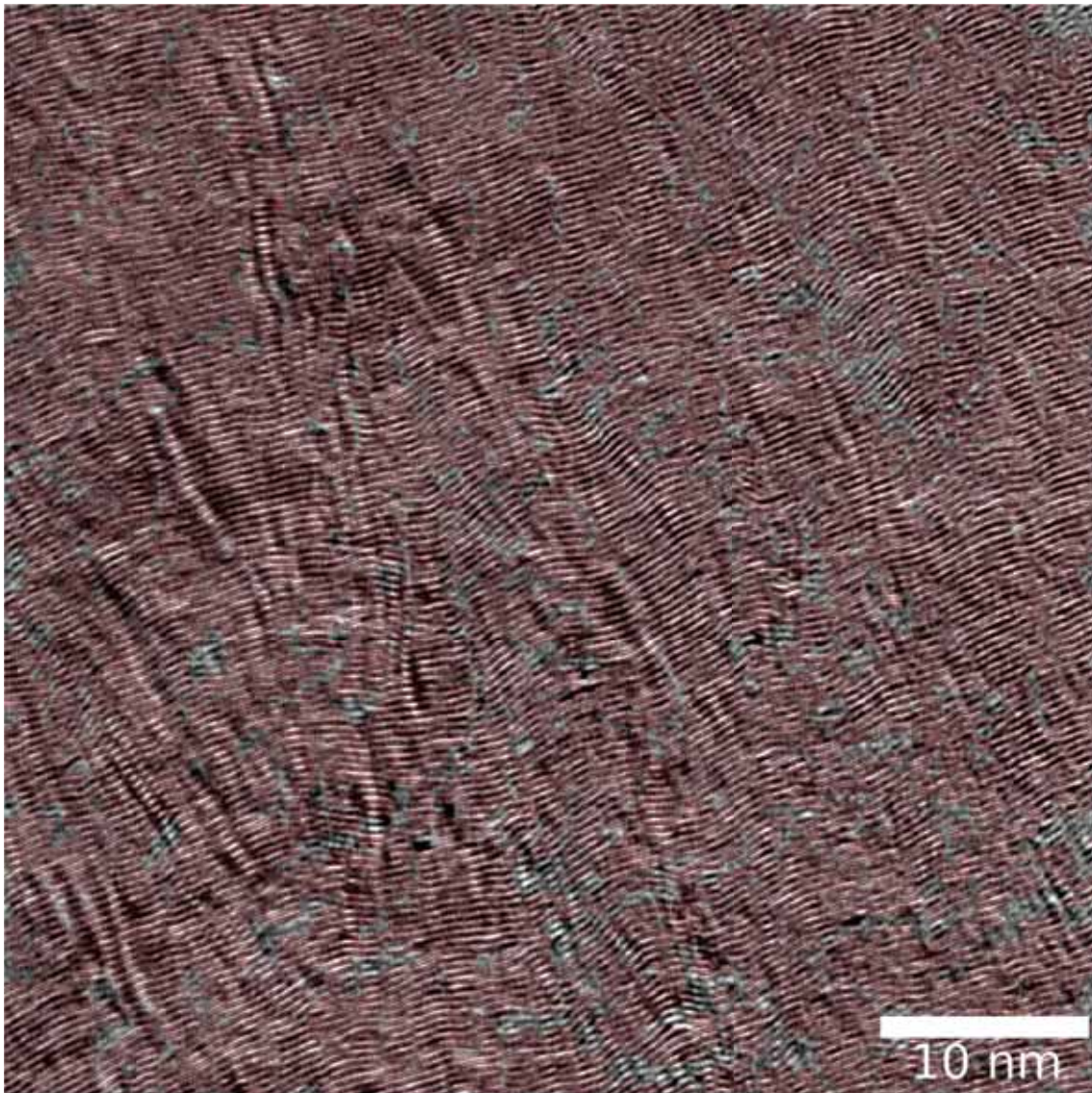


Figure 4.4.19 Superposition des franges détectées avec la sélection de l'image d'origine.

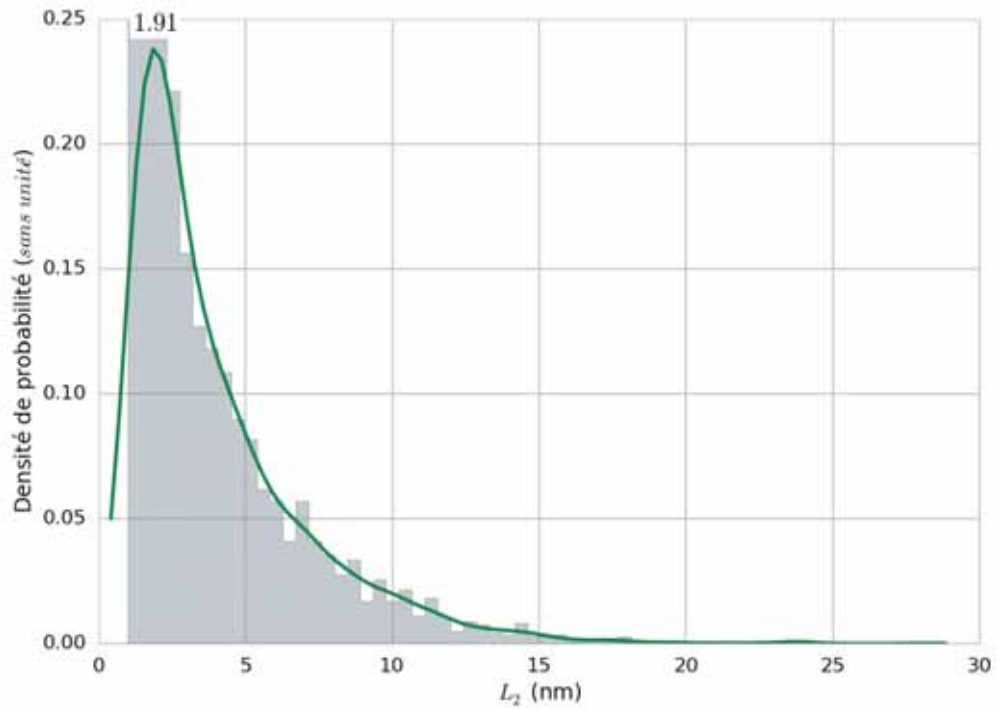


Figure 4.4.20 Histogramme et estimation par noyau des longueurs de frange L_2 de l'image 4.4.19.

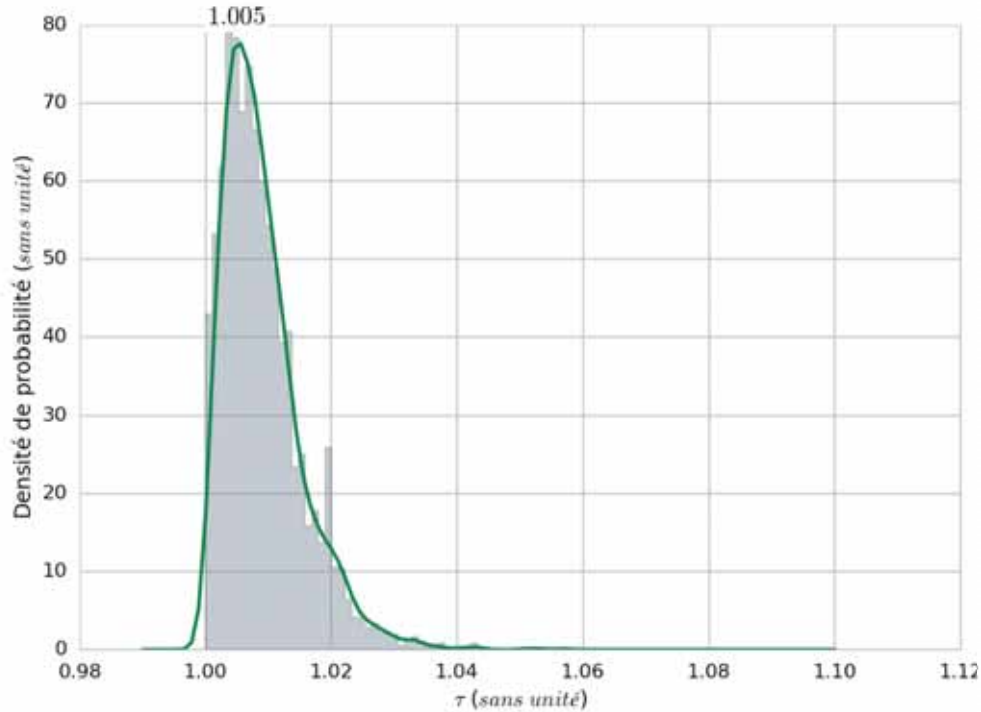


Figure 4.4.21 Histogramme et estimation par noyau de la tortuosité des franges L_2 de l'image 4.4.19.

4.4.3.3 *Laminaire Régénéré (LRe)*

Le troisième échantillon que nous regardons est celui dont nous possédons une série de traitements thermiques : le LRe. Nous commençons par le non traité, puis nous regarderons les traitements à 1500, 1700 et 2100 °C.

4.4.3.3.1 *Laminaire Régénéré non traité thermiquement*

Sur l'image 4.4.22 qui a été prise au début du dépôt à 145000 x, nous pouvons observer la présence de deux zones de croissance repérées par une ligne verte (à gauche) et jaune (à droite) et dont la séparation est repérée par une ligne rouge. Au sein de ces deux zones, les franges de réseau sont incurvées et l'ensemble forme ce qu'on appelle les cônes de croissance. Au-delà de la ligne rouge, la différence d'orientation des franges n'est plus aussi marquée, voir imperceptible. L'image 4.4.23 montre quant à elle le même échantillon à la fin du dépôt. Ici, pas de cône de croissance visible. L'analyse de franges n'étant pas satisfaisante, nous présentons cette dernière sur l'image 4.4.24 prise au milieu de l'échantillon à 195000 x. Globalement, les

défauts sont plutôt bien détectés et ainsi que les franges même si certaines d'entre elles, situées entre deux défauts proches, ne le sont pas. Ces franges non détectées restent toutefois fort minoritaires.

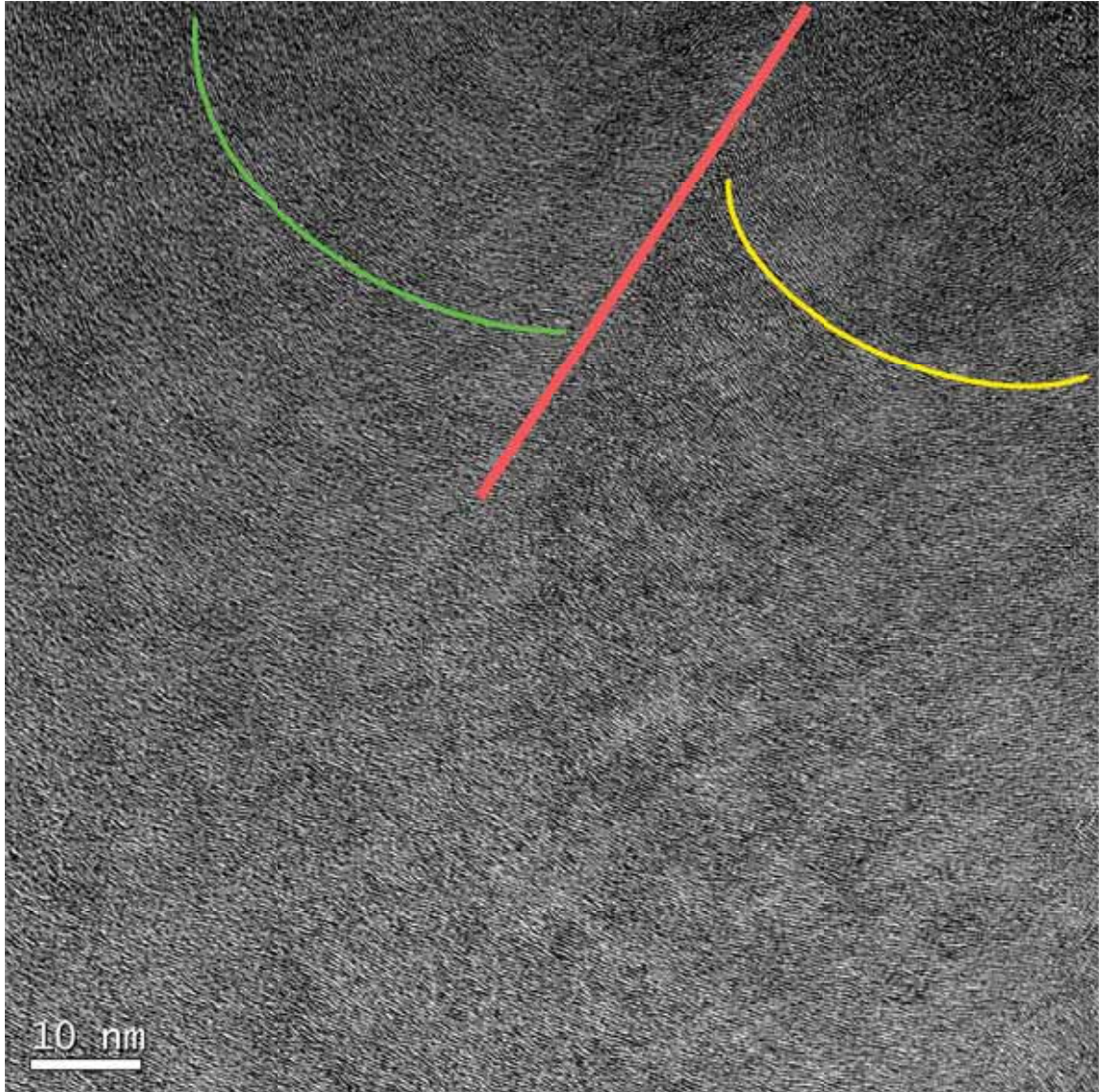


Figure 4.4.22 Image du début de dépôt du LRe, grandissement de 145000x.

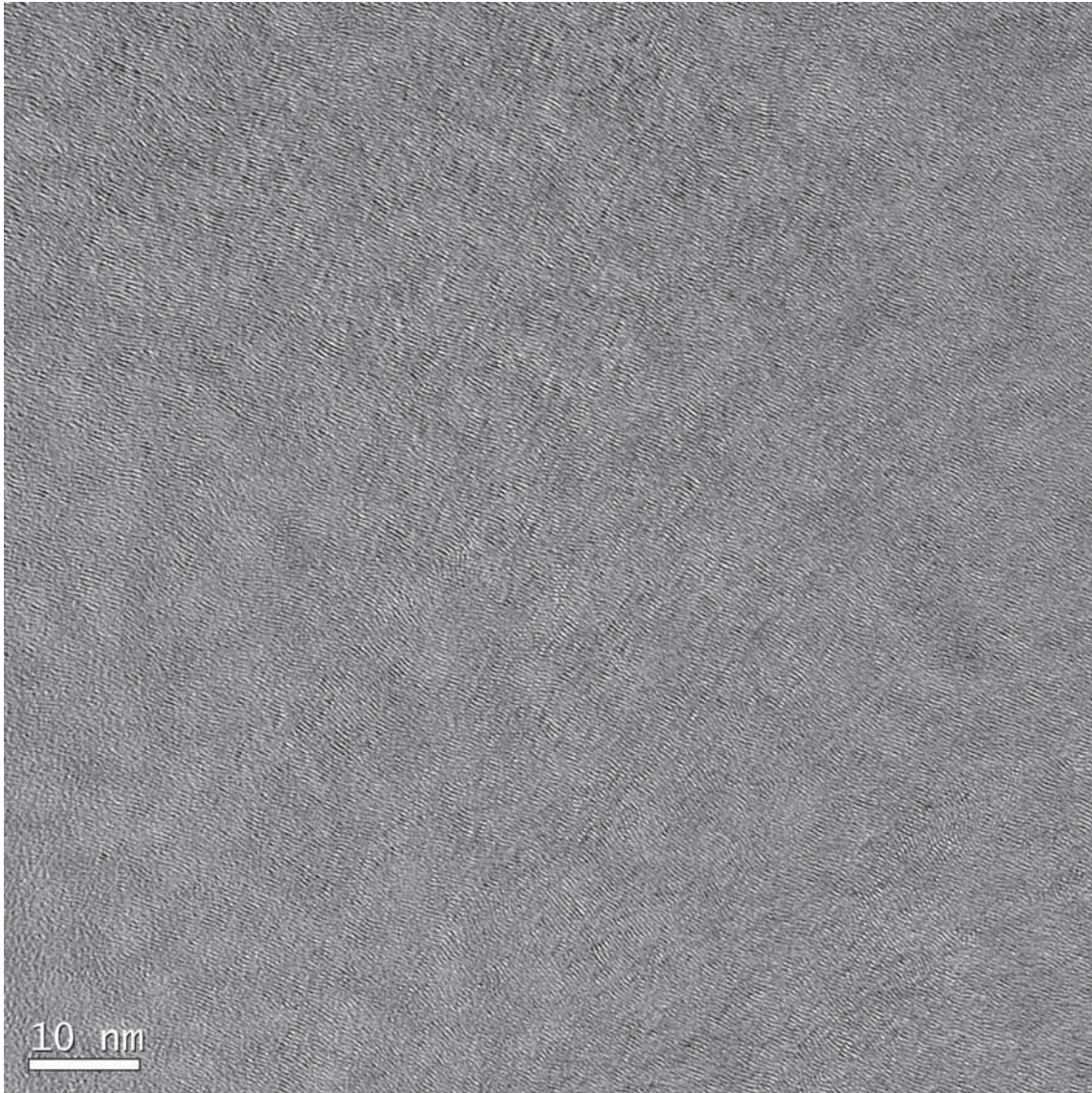


Figure 4.4.23 Image de la fin de dépôt du LRe, grandissement de 145000x.

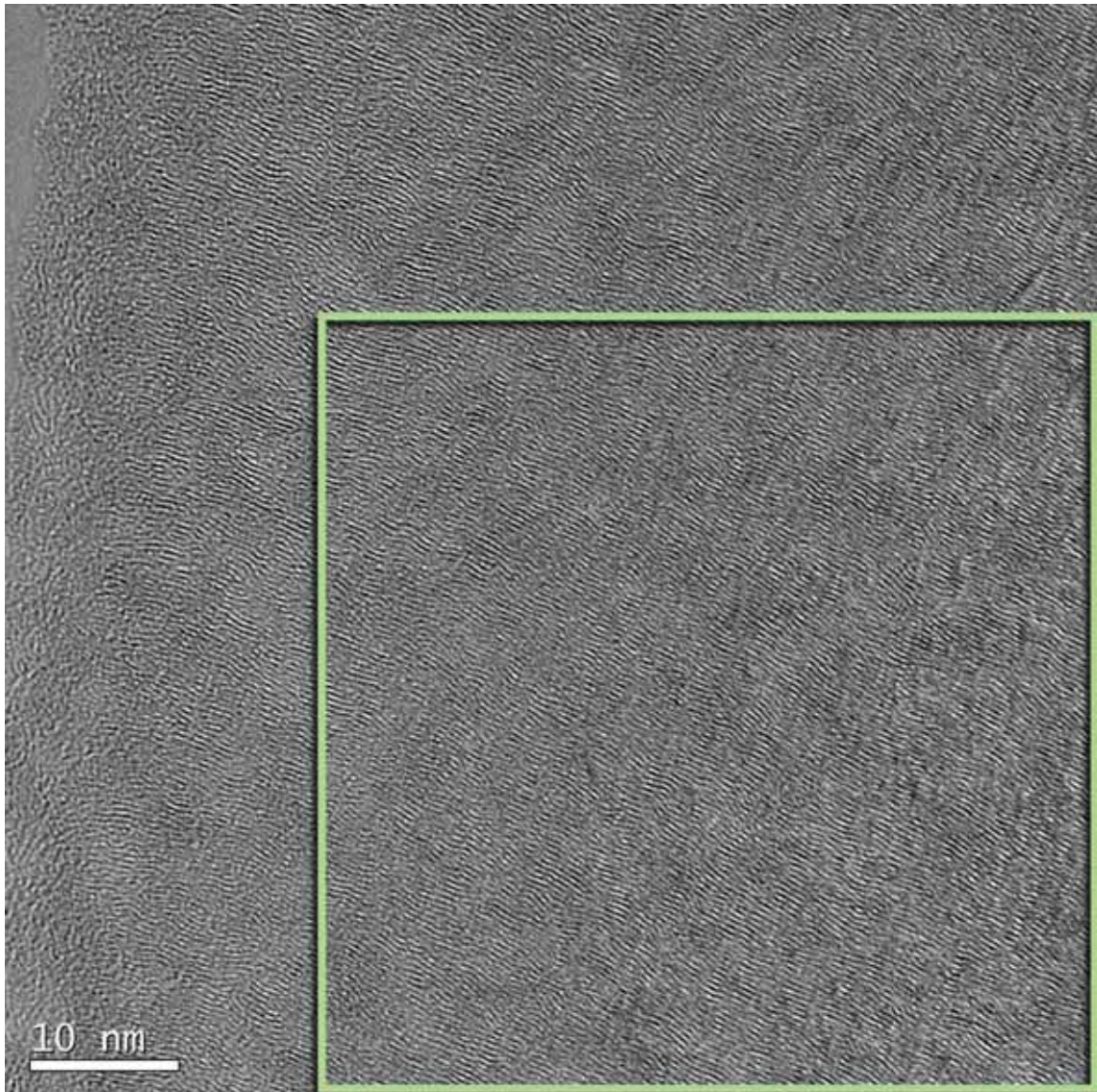


Figure 4.4.24 Image du milieu de dépôt du LRe, grandissement de 195000x. Le carré indique la zone analysée.

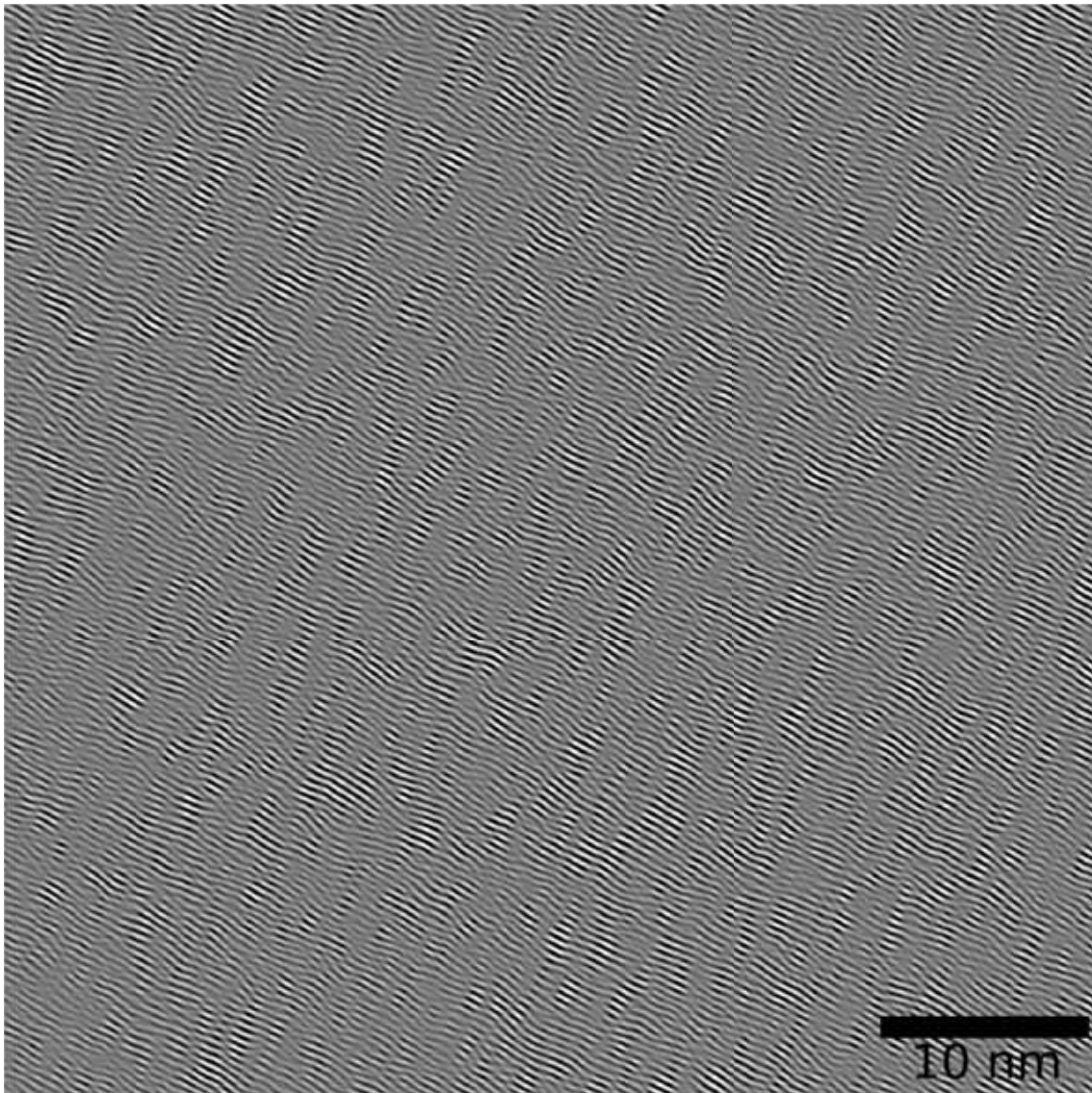


Figure 4.4.25 Image filtrée de la zone sélectionnée dans l'[image 4.4.24](#).

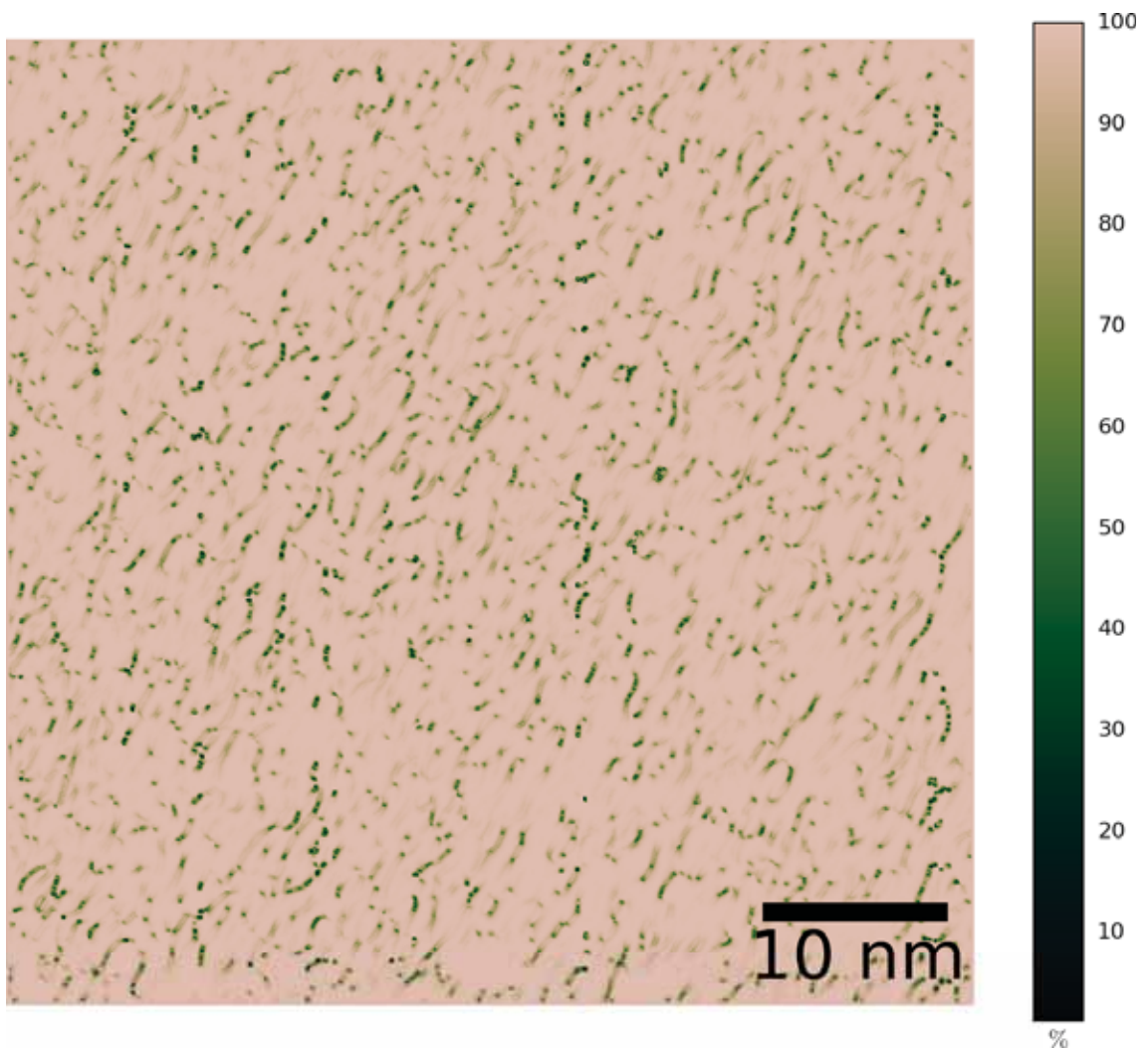


Figure 4.4.26 Image de confiance de l'image 4.4.25. Les zones en dessous de 94% sont ignorées pour la détection des franges.

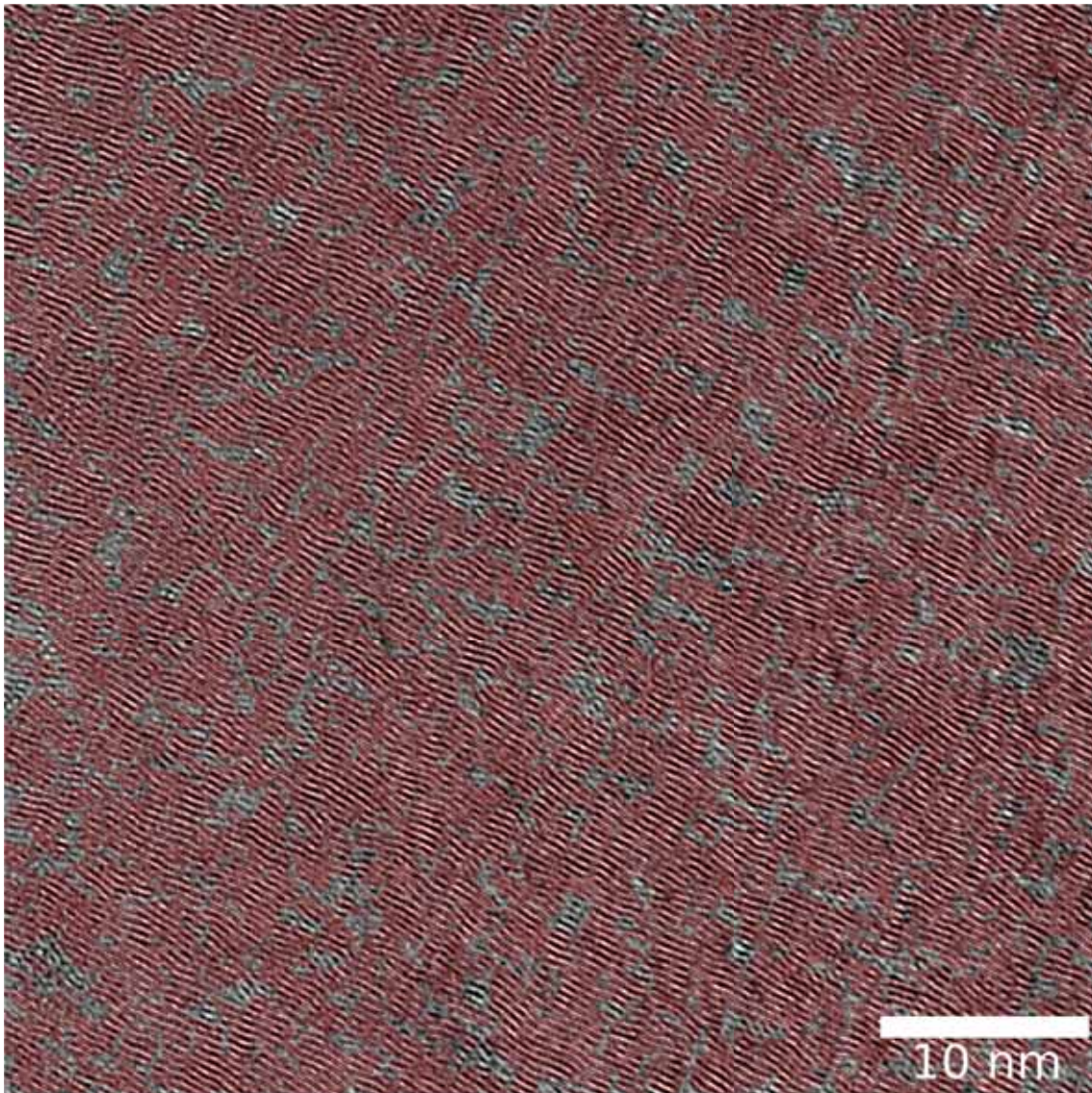


Figure 4.4.27 Superposition des franges détectées avec la sélection de l'image d'origine.

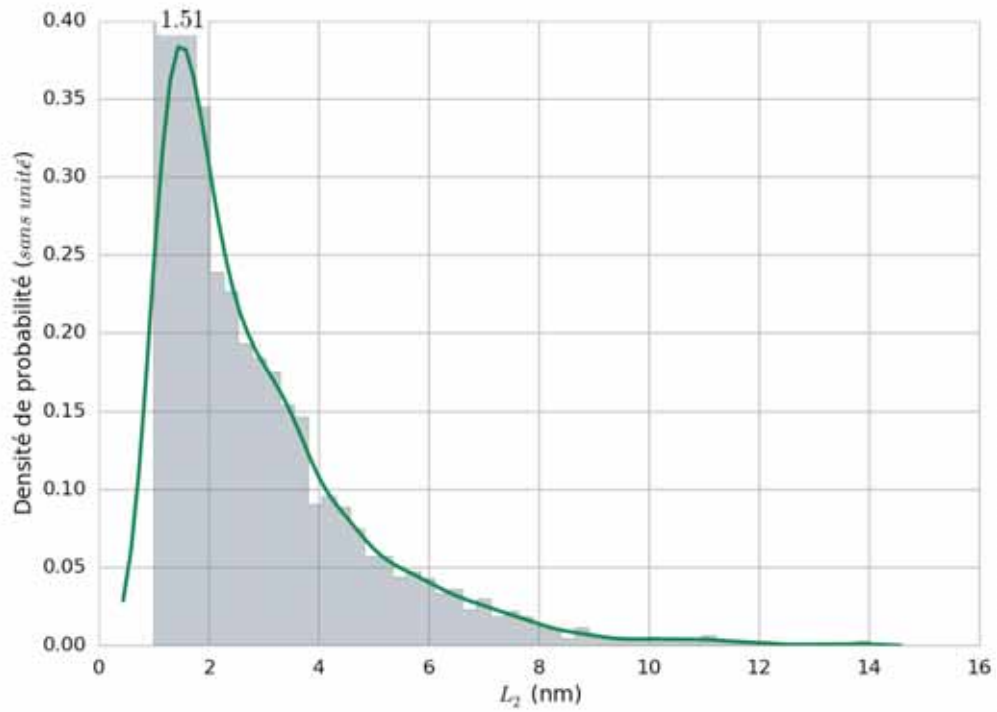


Figure 4.4.28 Histogramme et estimation par noyau des longueurs de frange L_2 de l'image 4.4.27.

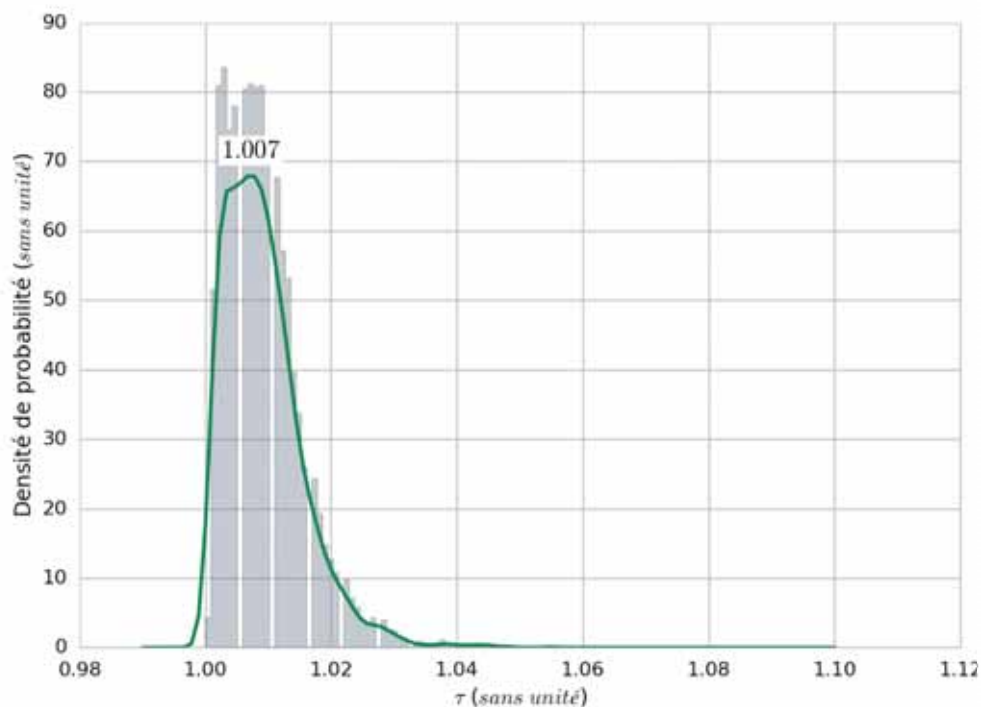


Figure 4.4.29 Histogramme et estimation par noyau de la tortuosité des franges L_2 de l'image 4.4.27.

4.4.3.3.2 *Laminaire Régénéré traité à 1500 °C*

L'image 4.4.30 est celle du LRe traité à 1500 °C. Elle est prise au milieu du dépôt et montre plusieurs empilements de graphènes avec des franges de Bragg bien marquées. Nous avons une orientation globale des franges de réseau dans la même direction même si quelques empilement sont dans d'autres directions ou sont distordus.

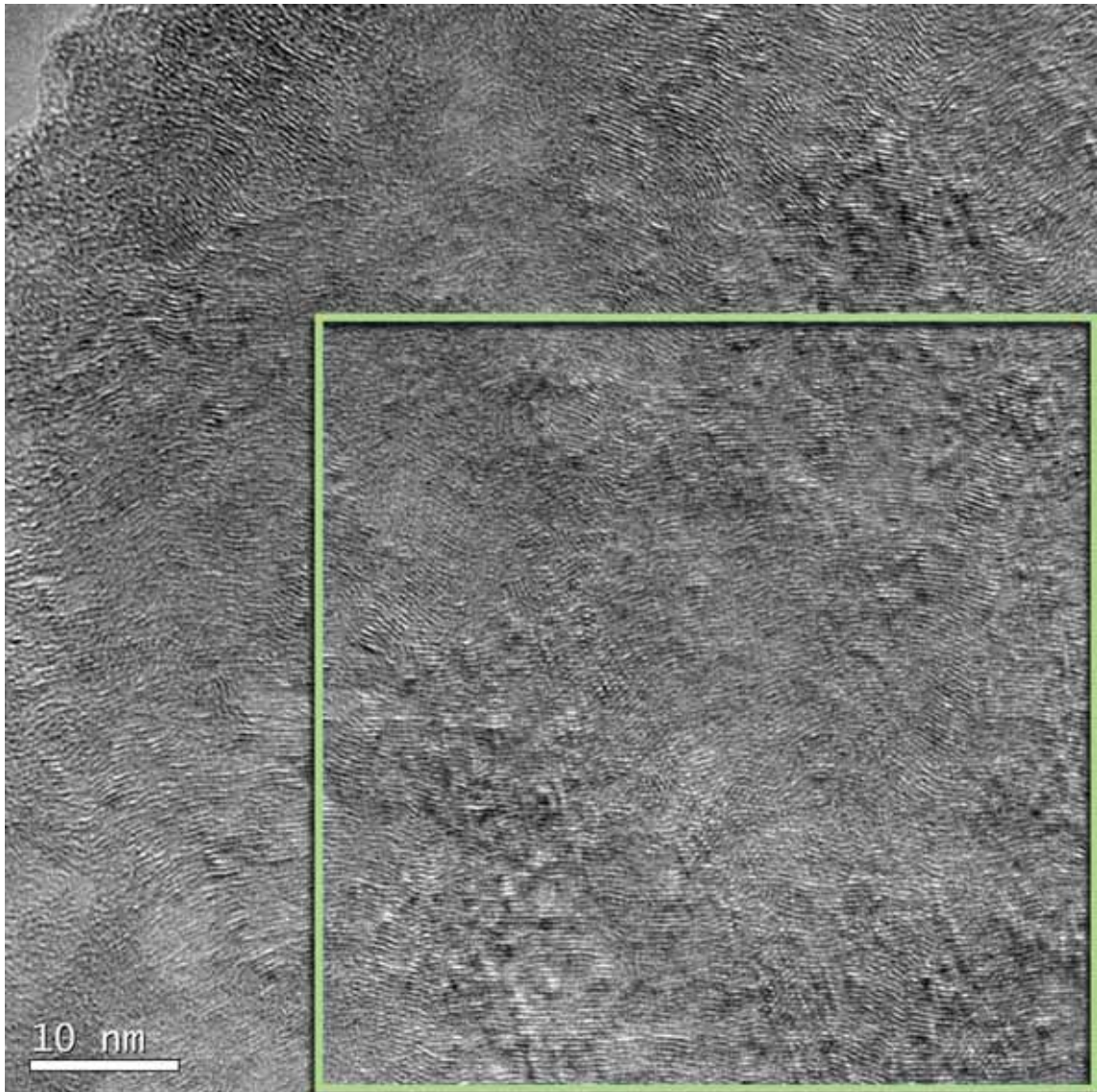


Figure 4.4.30 Image du LRe traité à 1500 °C, grandissement de 195000x. Le carré indique la zone analysée.

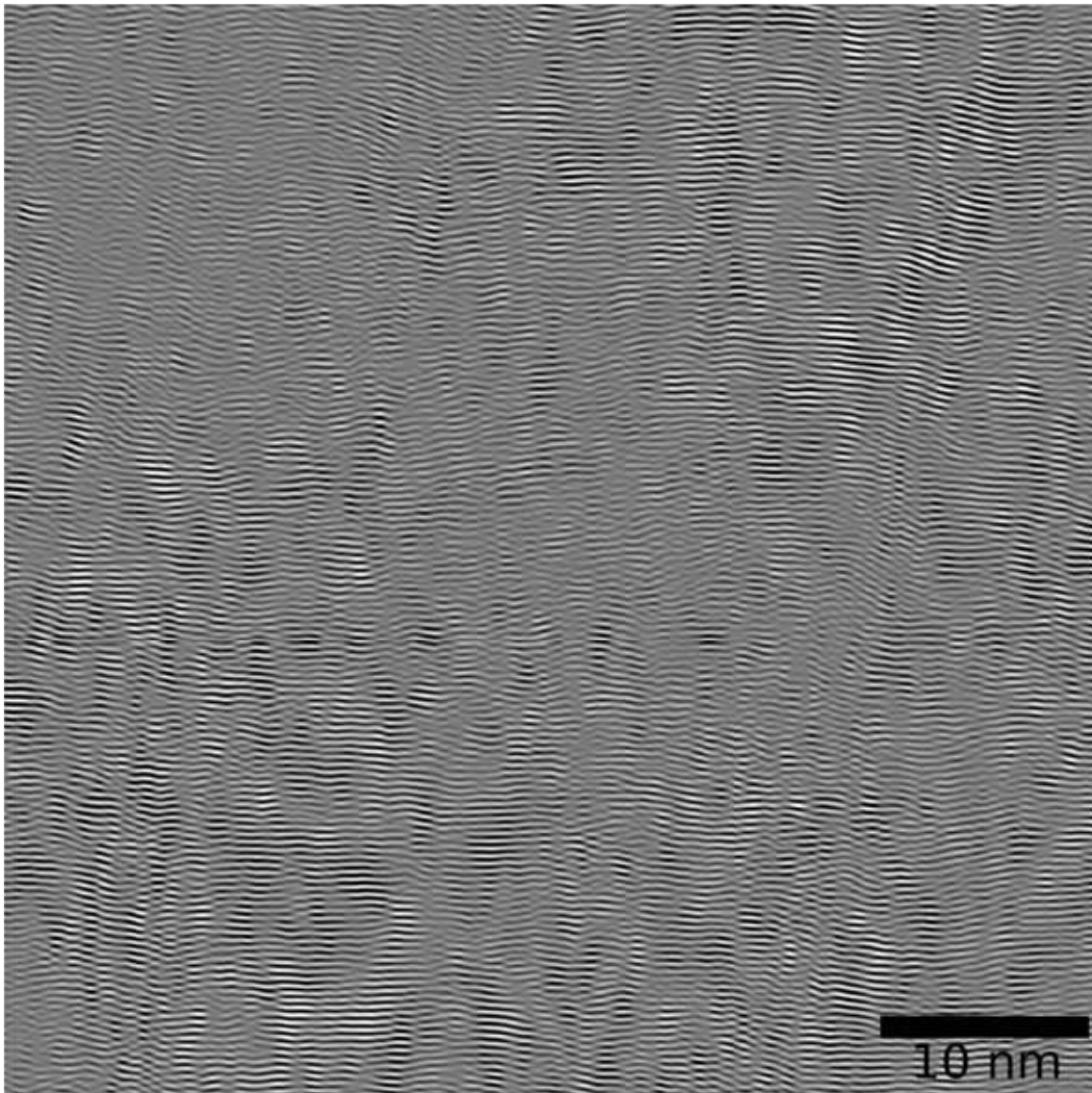


Figure 4.4.31 Image filtrée de la zone sélectionnée dans l'image 4.4.30.

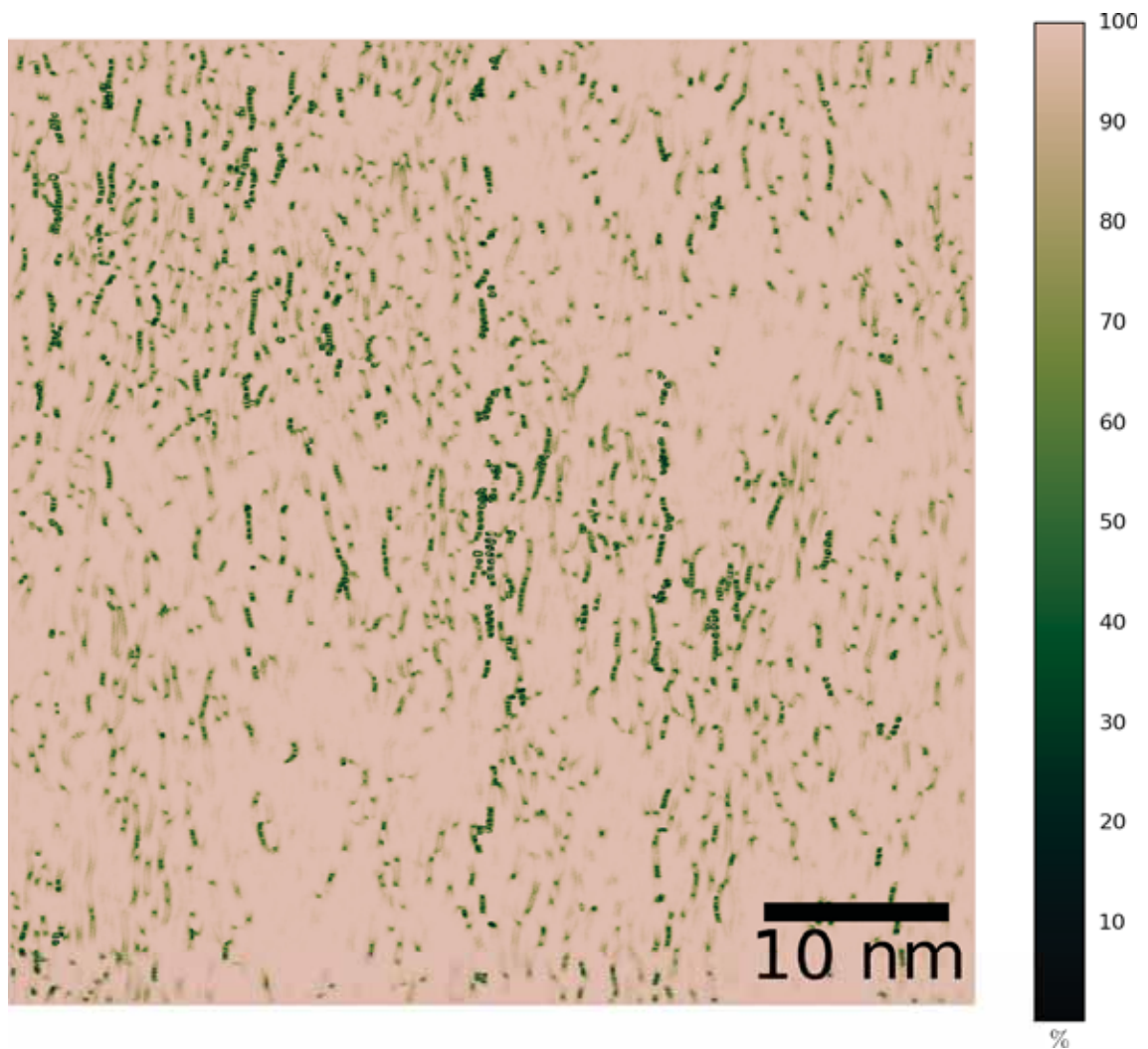


Figure 4.4.32 Image de confiance de l'image 4.4.31. Les zones en dessous de 94% sont ignorées pour la détection des franges.

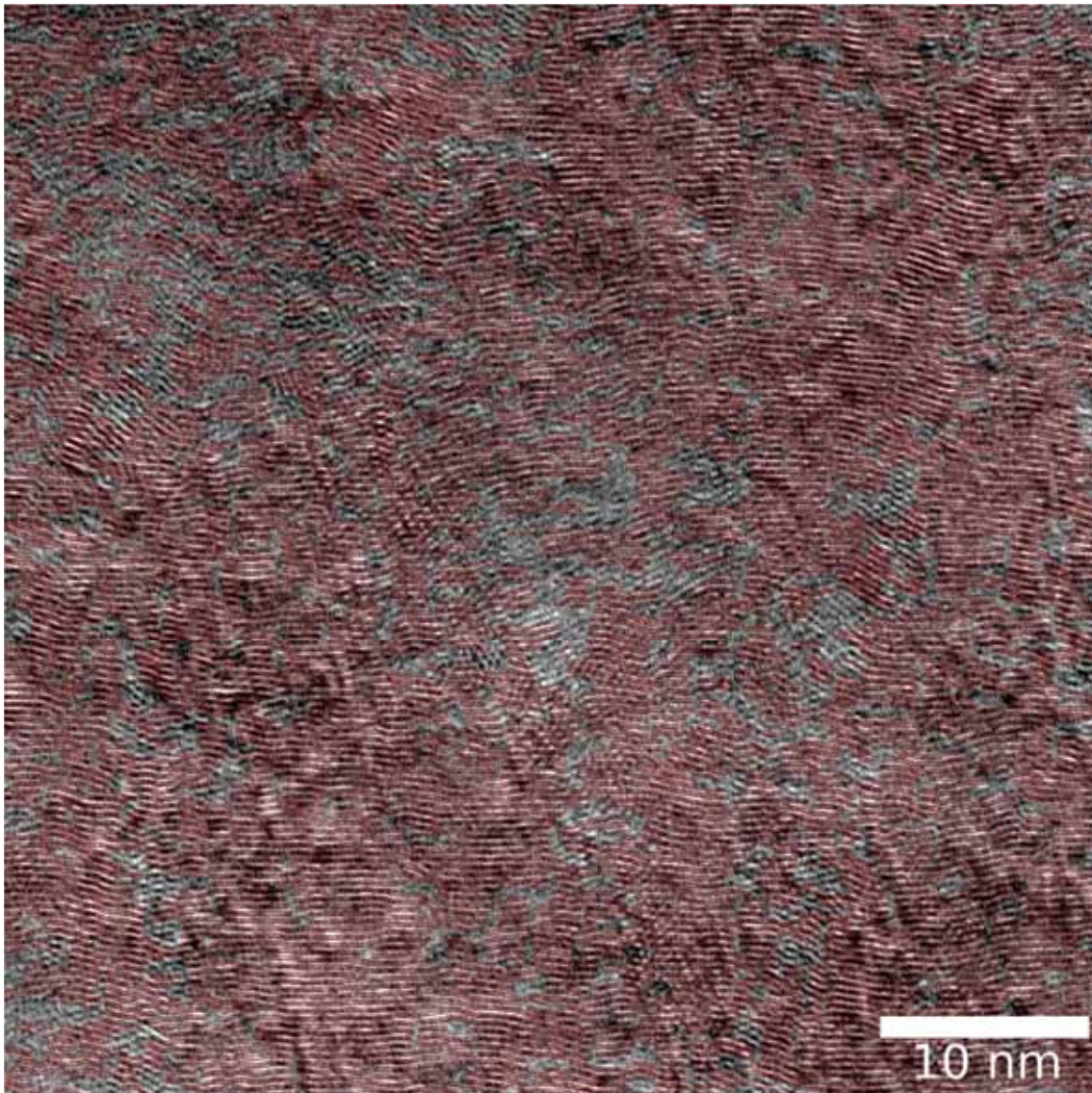


Figure 4.4.33 Superposition des franges détectées avec la sélection de l'image d'origine.

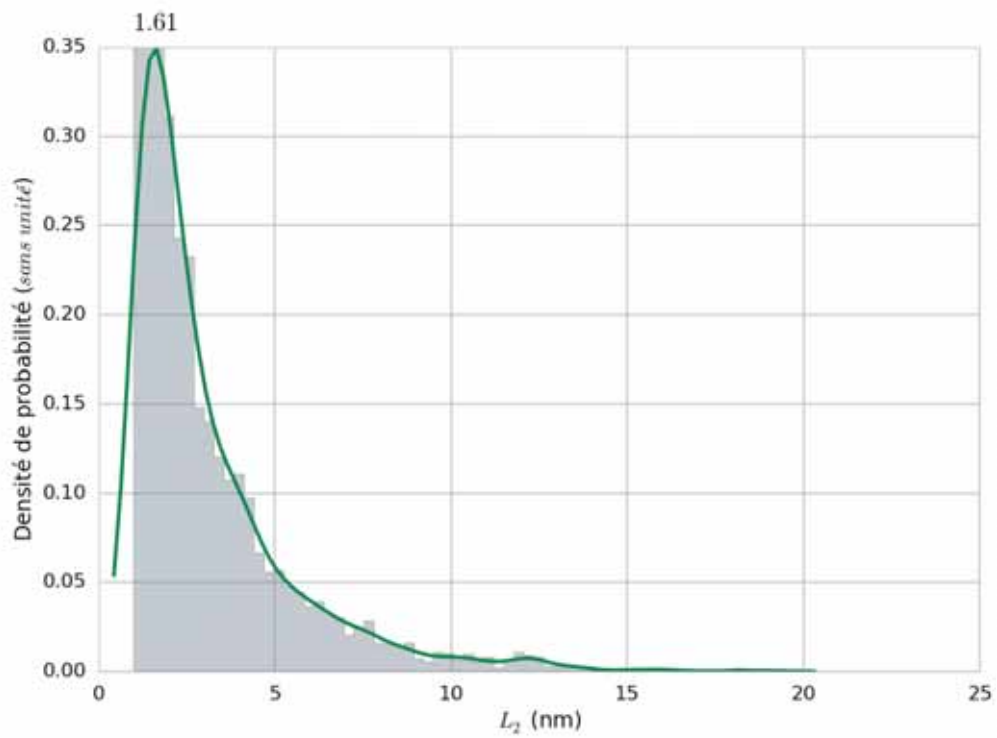


Figure 4.4.34 Histogramme et estimation par noyau des longueurs de frange L_2 de l'image 4.4.33.

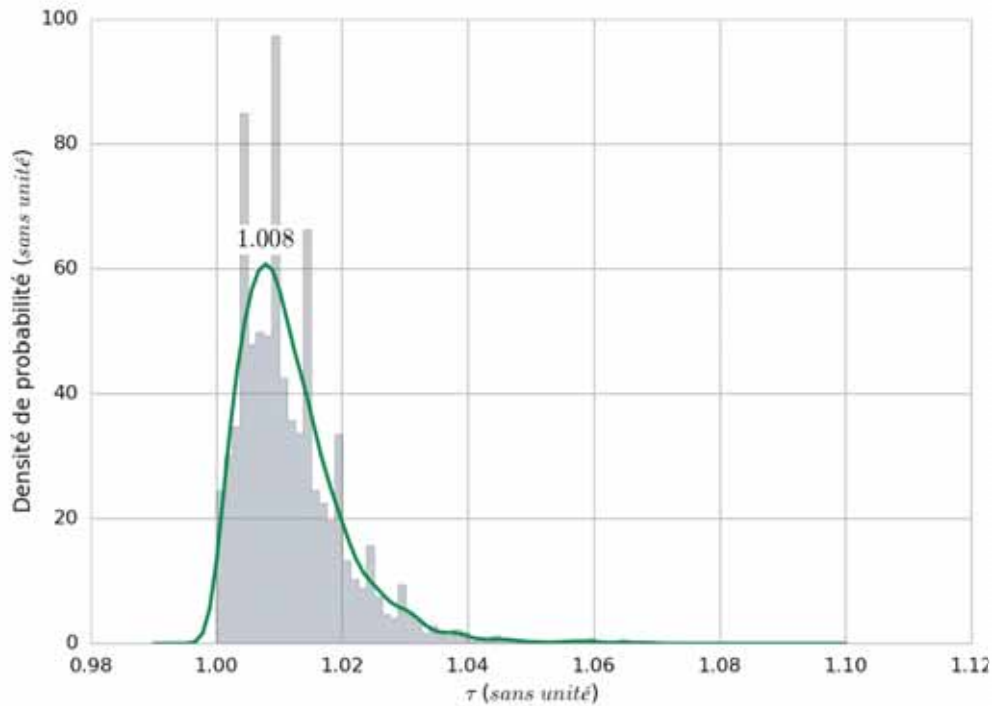


Figure 4.4.35 Histogramme et estimation par noyau de la tortuosité des franges L_2 de l'[image 4.4.33](#).

4.4.3.3.3 *Laminaire Régénéré traité à 1700 °C*

Avec la montée en température, on commence à voir se former des pores lenticulaires au début du dépôt comme l'illustre l'[image 4.4.36](#). Les franges de réseau sont relativement bien droites avec des franges de Bragg plus longues que pour le LRe traité à 1500 °C. Quelques moirés et la présence d'un pore sur l'image empêche une détection optimale des franges, mais dans l'ensemble celles-ci sont bien identifiées.

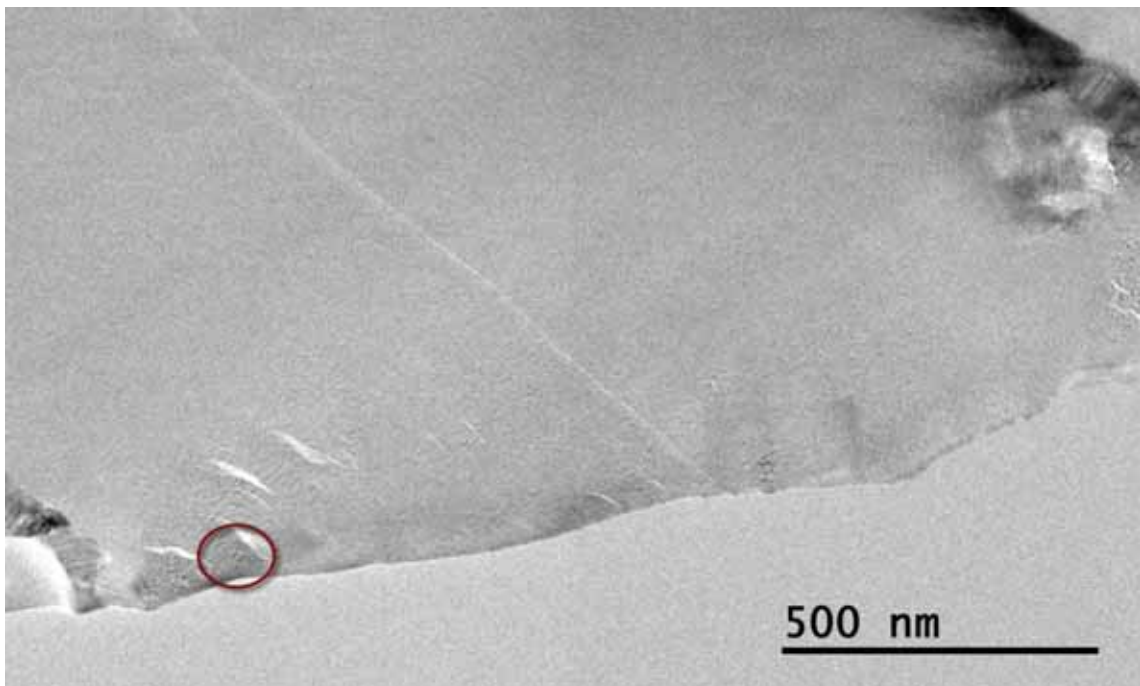


Figure 4.4.36 Image du LRe traité à 1700 °C, grandissement de 9900x. Le cercle est un repère pour l'**image 4.4.37** à un grandissement de 195000x.

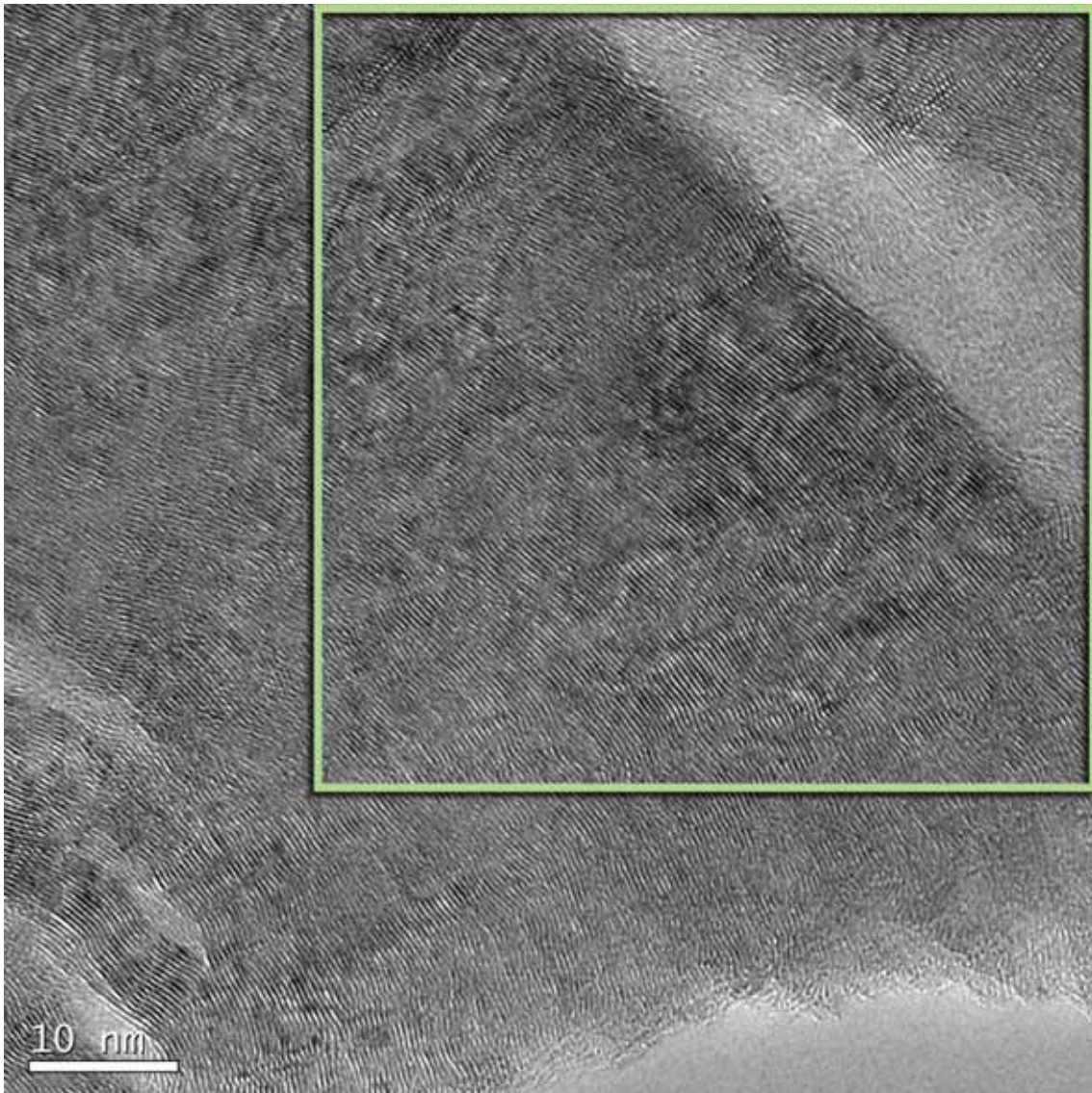


Figure 4.4.37 Image du LRe traité à 1700 °C, grandissement de 195000x. Le carré indique la zone analysée.

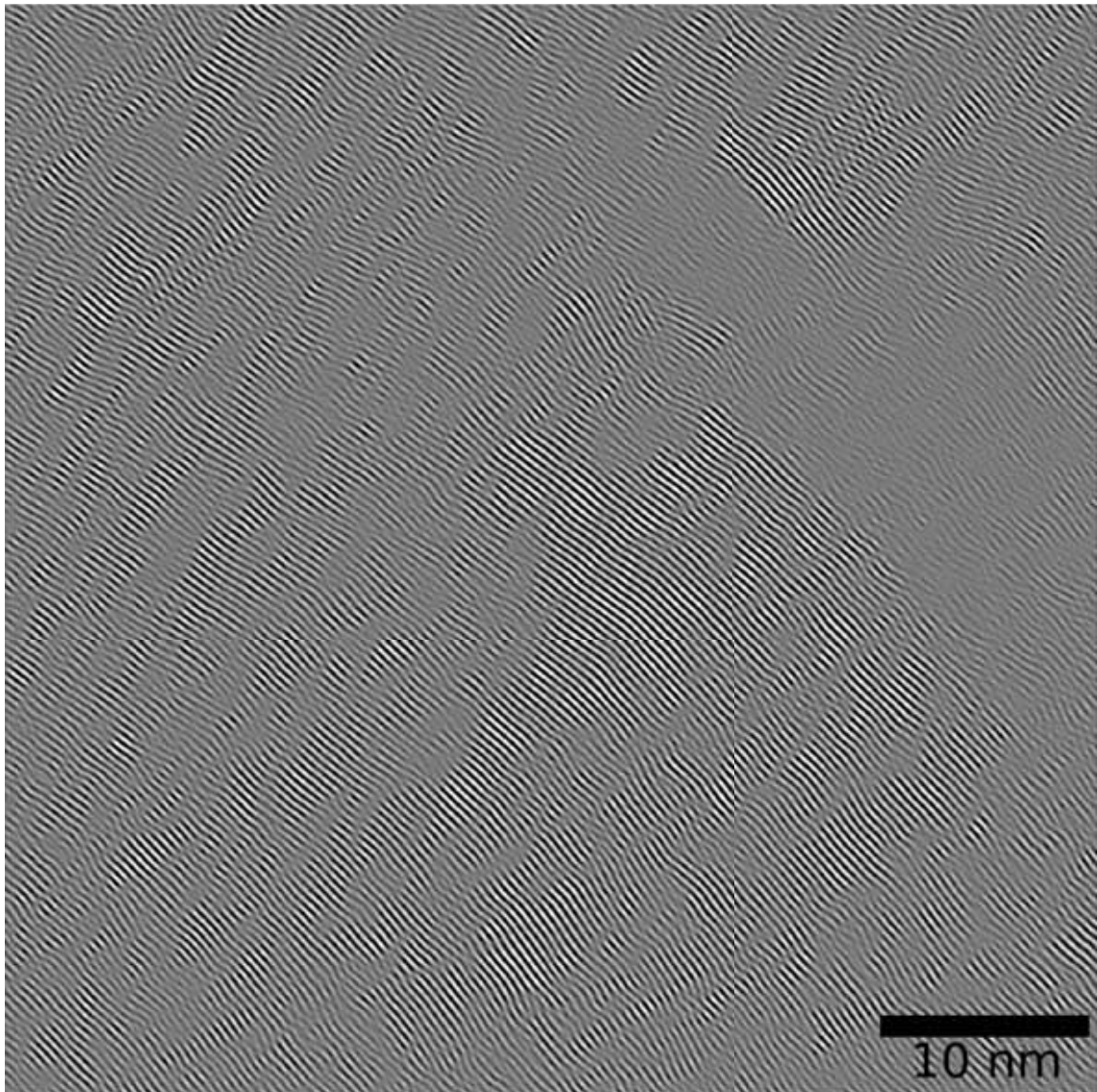


Figure 4.4.38 Image filtrée de la zone sélectionnée dans l'[image 4.4.37](#).

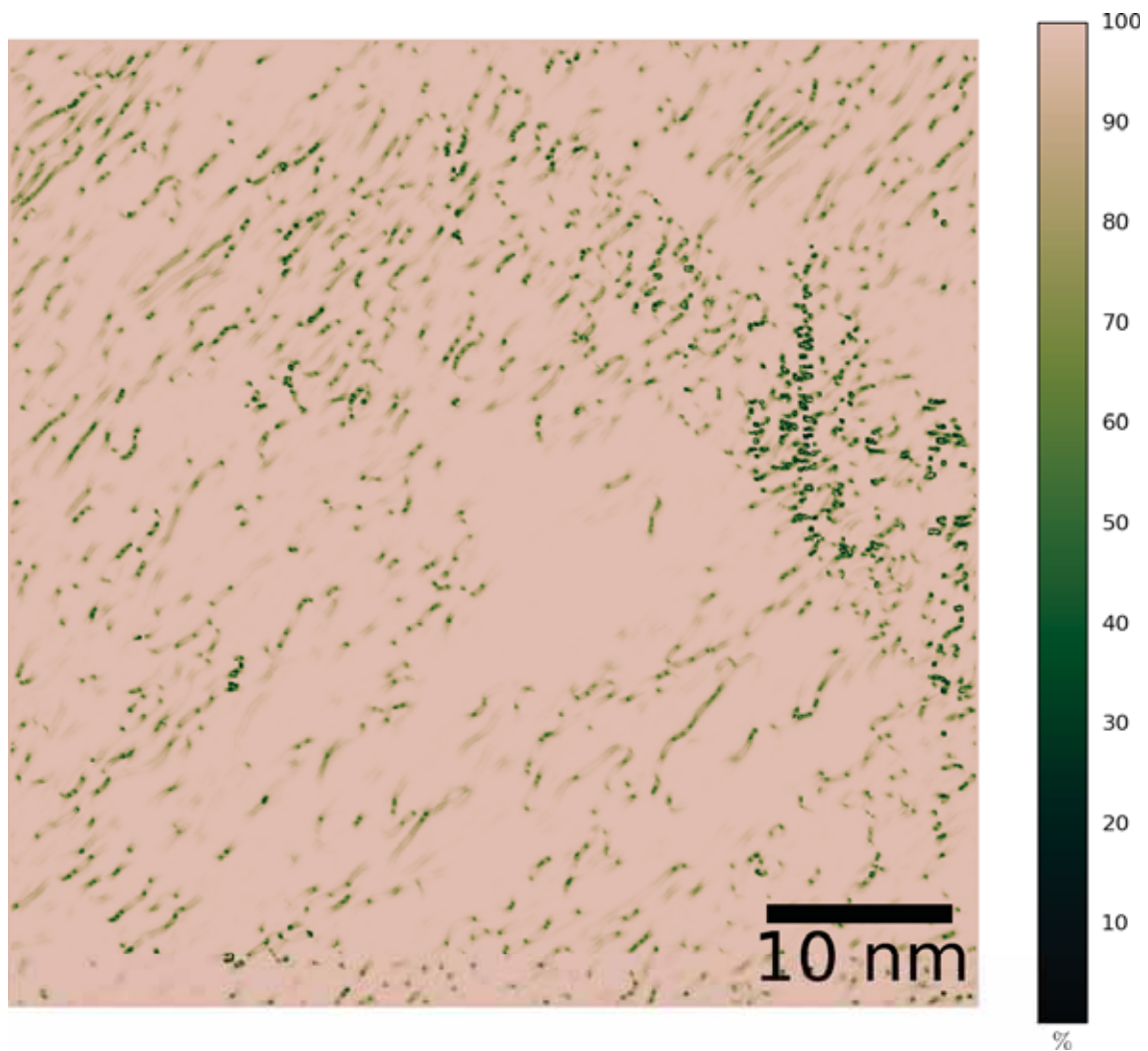


Figure 4.4.39 Image de confiance de l'image 4.4.38. Les zones en dessous de 94% sont ignorées pour la détection des franges.

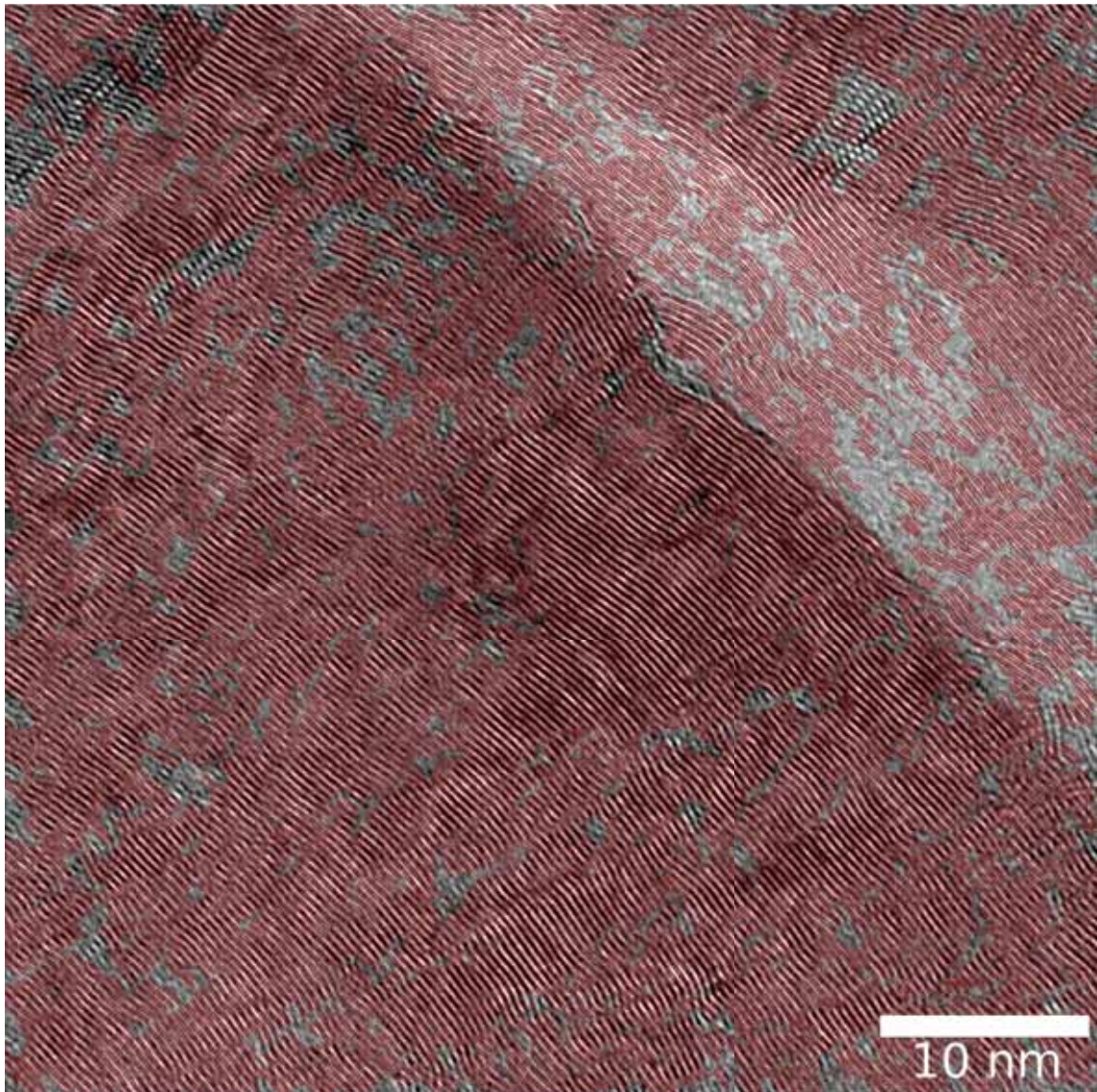


Figure 4.4.40 Superposition des franges détectées avec la sélection de l'image d'origine.

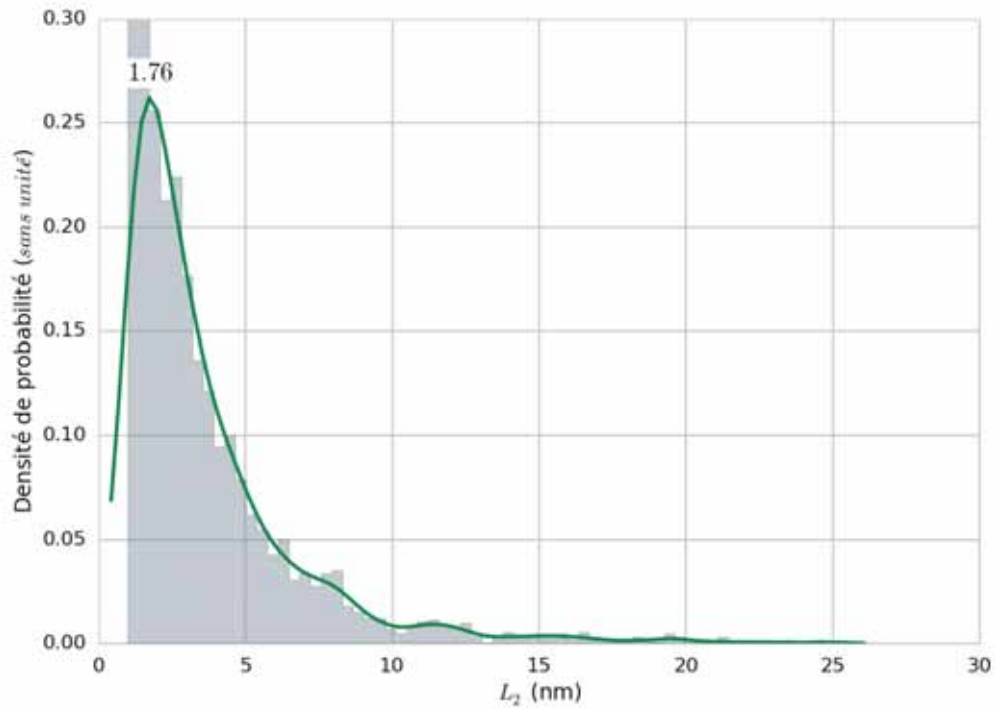


Figure 4.4.41 Histogramme et estimation par noyau des longueurs de frange L_2 de l'image 4.4.40.

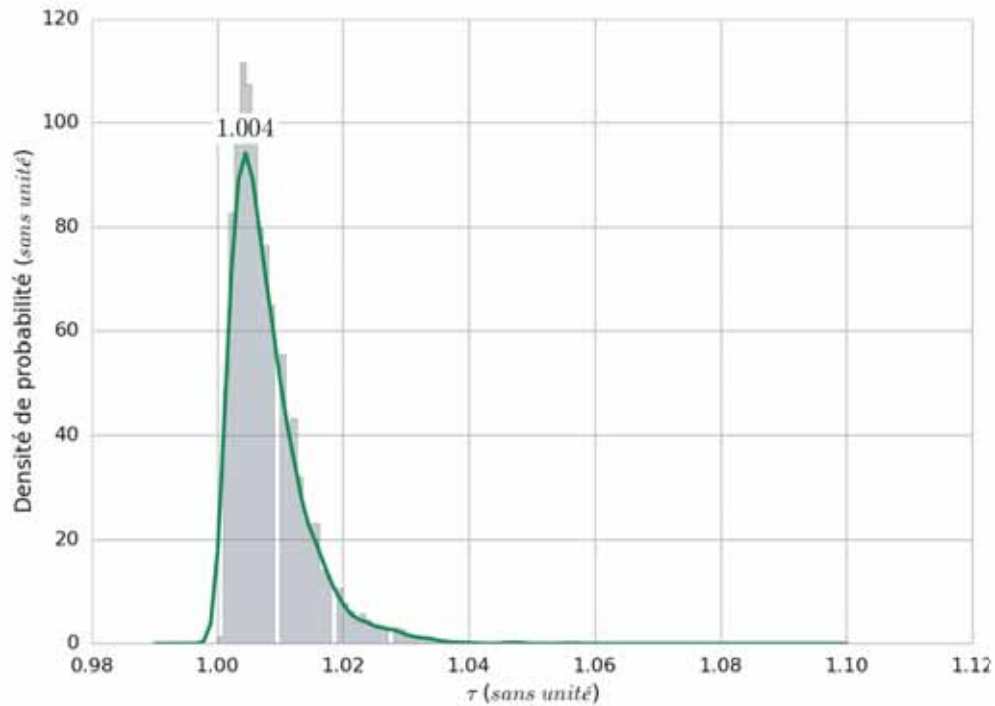


Figure 4.4.42 Histogramme et estimation par noyau de la tortuosité des franges L_2 de l'image 4.4.40.

4.4.3.3.4 *Laminaire Régénéré traité à 2100 °C*

Cet échantillon présente deux textures très différentes au début et à la fin du dépôt qui sont très marquées même à faible grandissement. L'image 4.4.43, montre cet échantillon à un grandissement de 19500 x où nous avons repéré les zones que nous avons étudiées en franges de réseau. Nous présentons donc ces deux parties de l'échantillon en commençant par le début du dépôt.

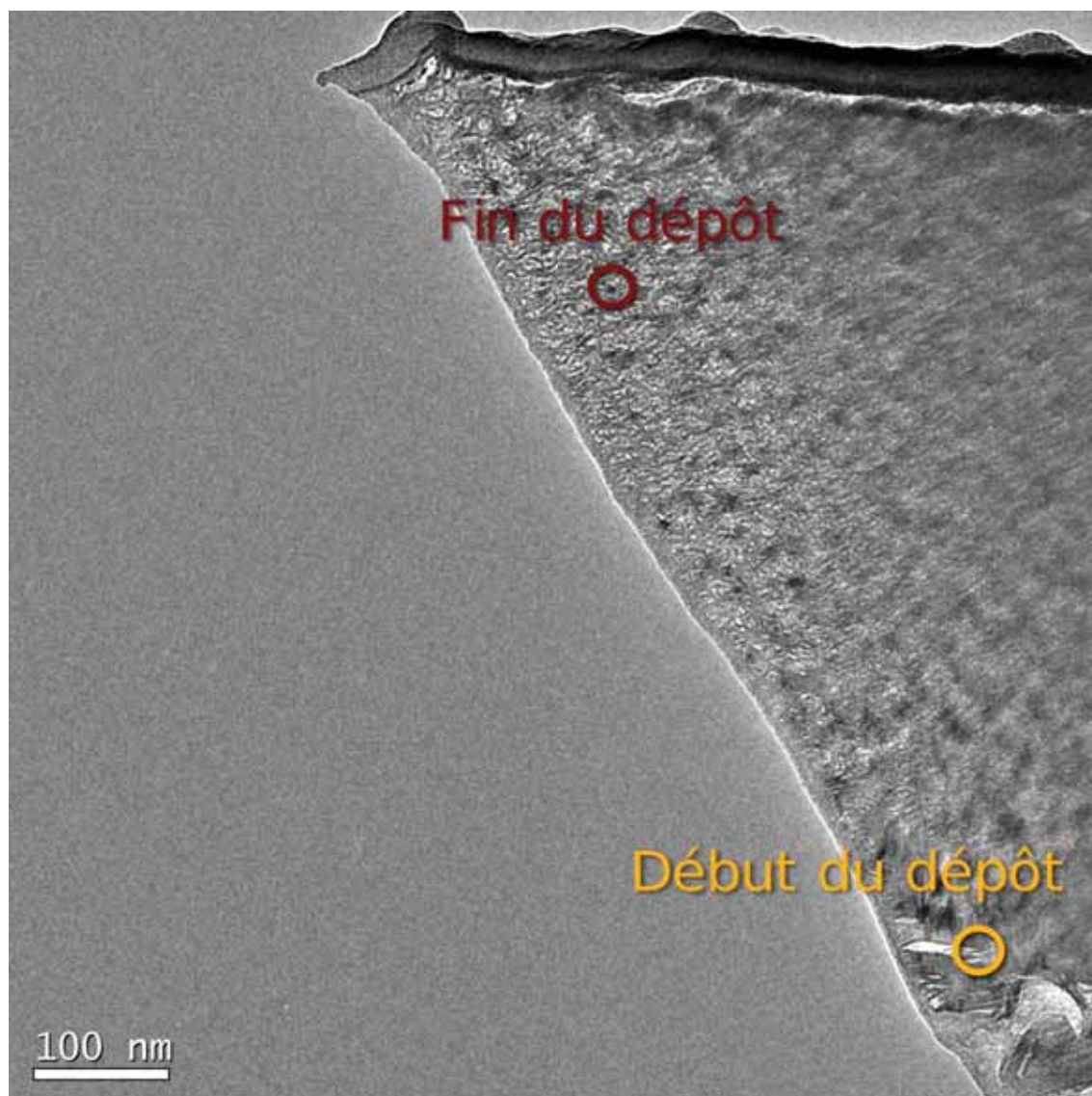


Figure 4.4.43 Image du LRe, grandissement de 19500x. Les cercles rouge et jaune sont des repères pour les images à plus fort grandissement.

4.4.3.3.4.1 *Début du dépôt*

Le début de dépôt montre quelques pores lenticulaires, mais il montre surtout une structure dense avec de longues franges de réseau et de Bragg typiques d'une grande organisation. Il y a peu de défauts et certaines zones détectées comme telles par l'image de confiance le sont à cause des franges de Bragg.

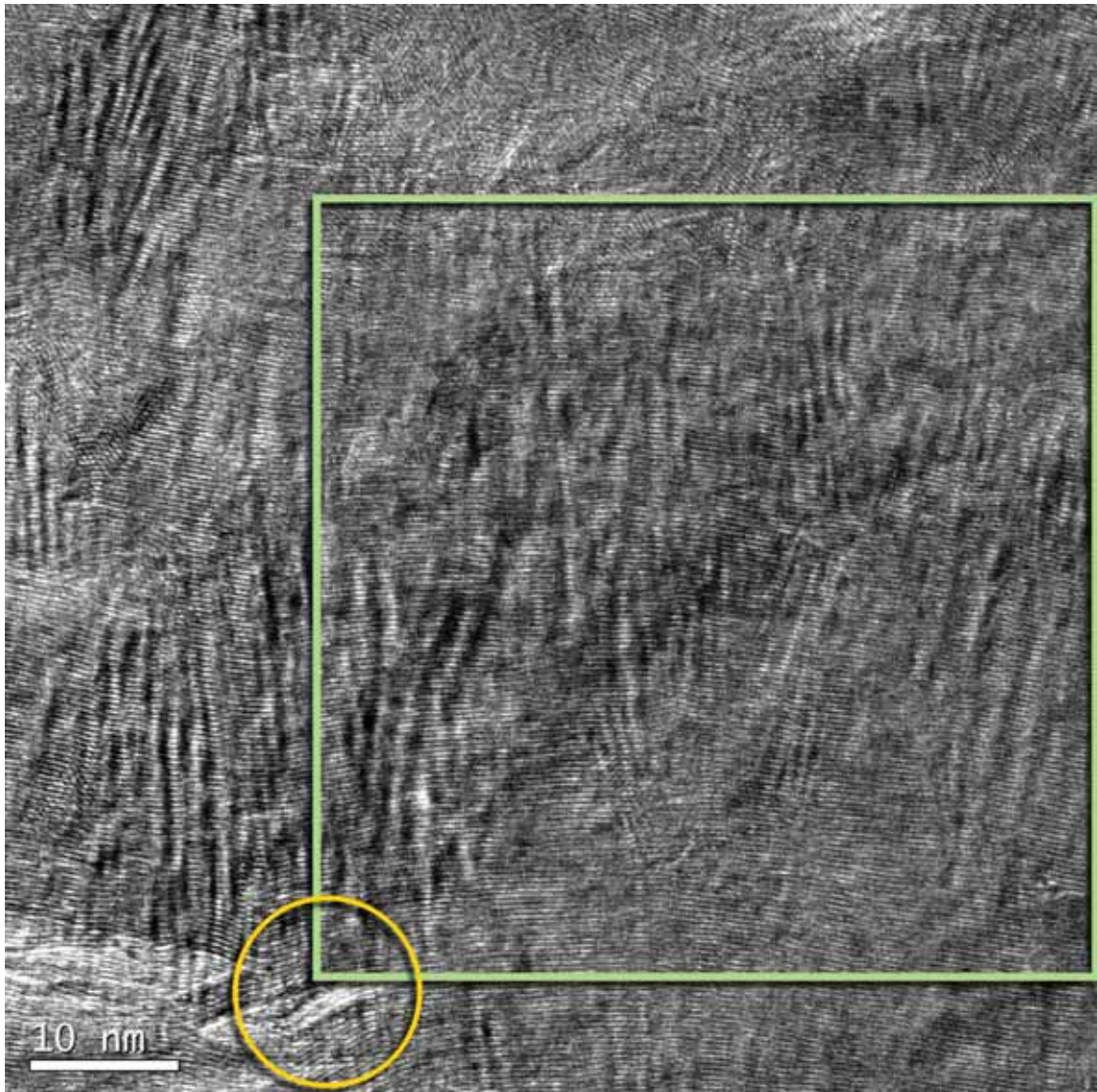


Figure 4.4.44 Image du début de dépôt du LRe traité à 2100 °C, grandissement de 195000 x. Le carré indique la zone analysée, le cercle jaune correspond à celui de la **figure 4.4.43**.

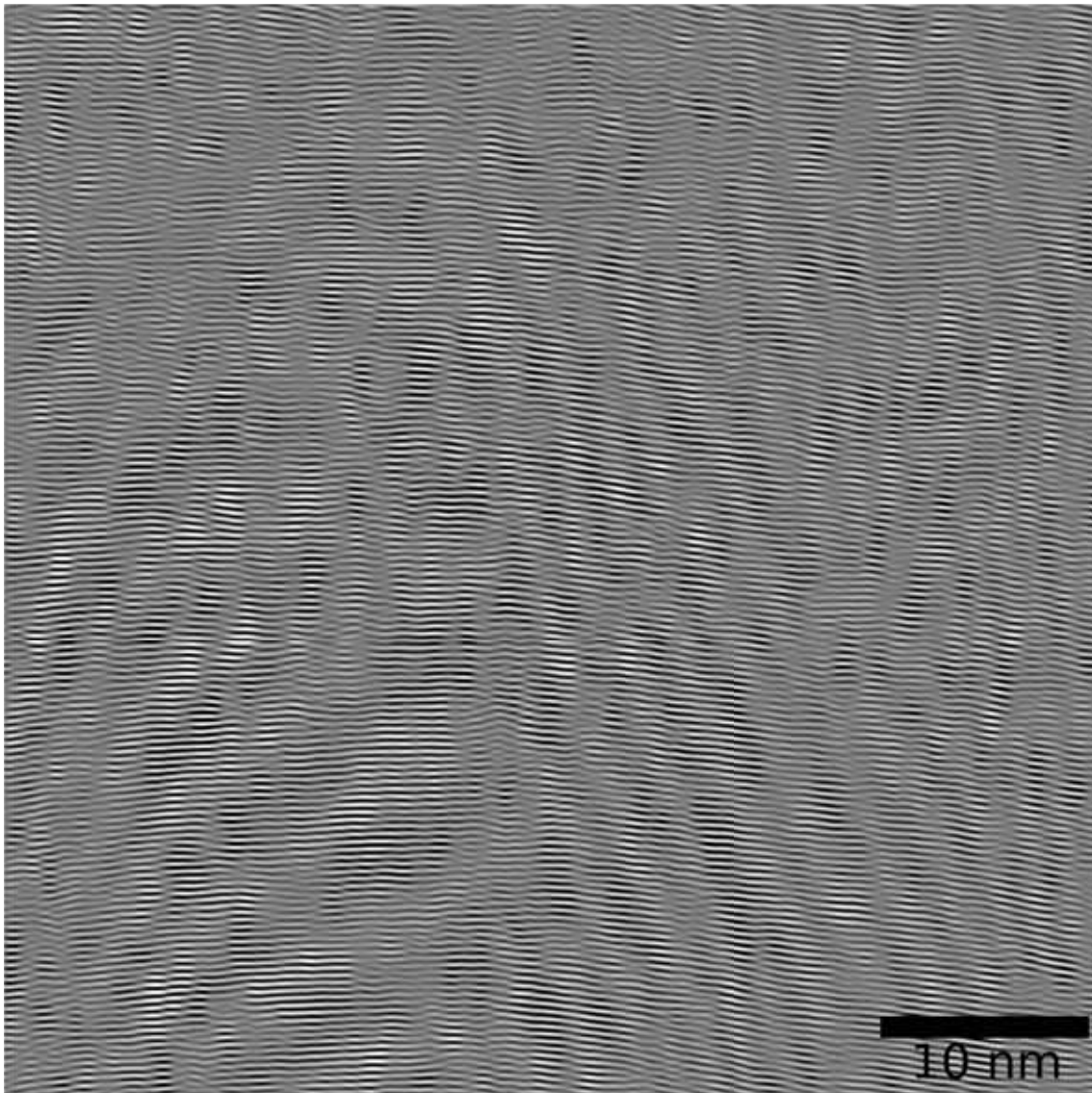


Figure 4.4.45 Image filtrée de la zone sélectionnée dans l'**image 4.4.44**.

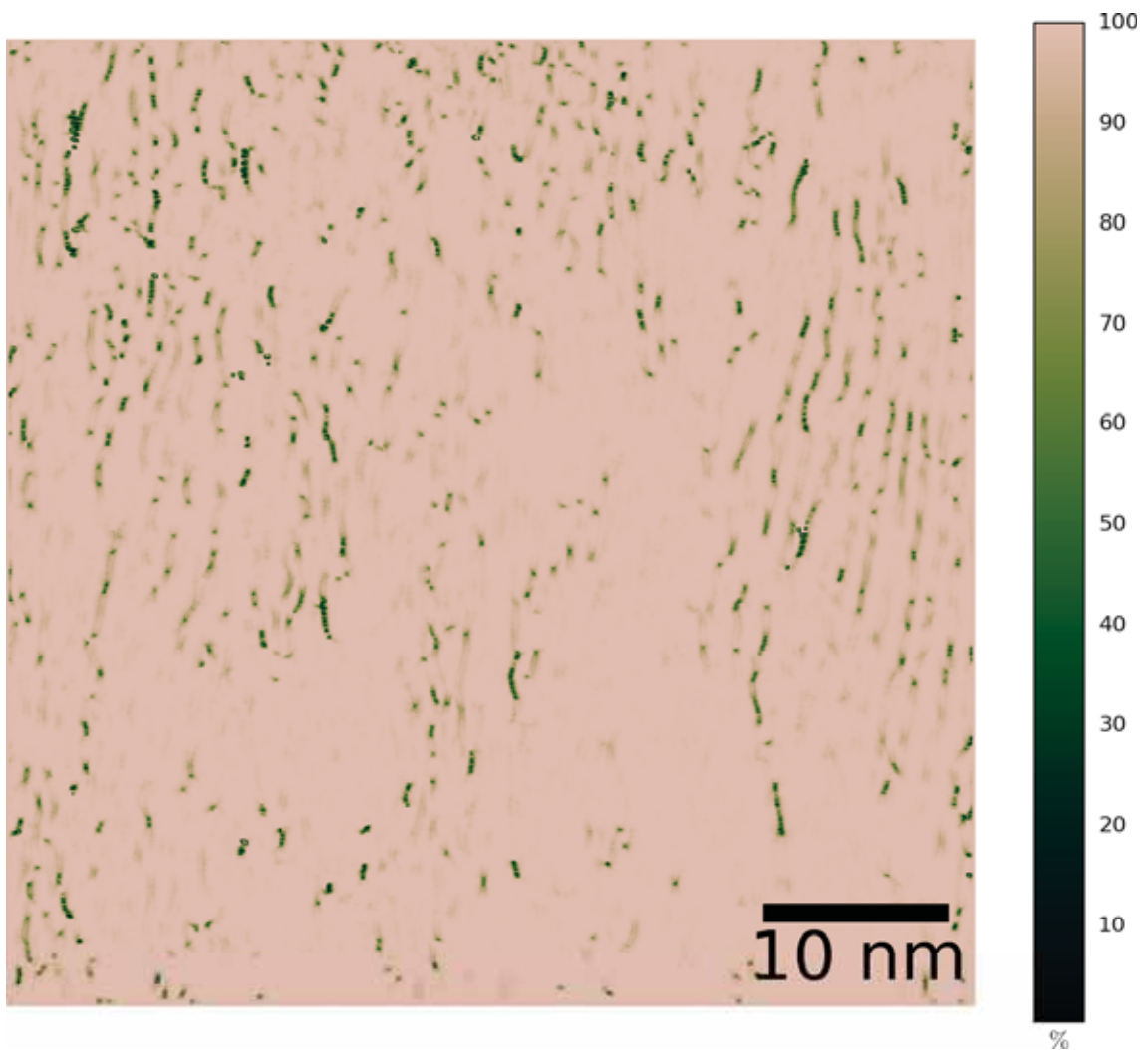


Figure 4.4.46 Image de confiance de l'image 4.4.45.

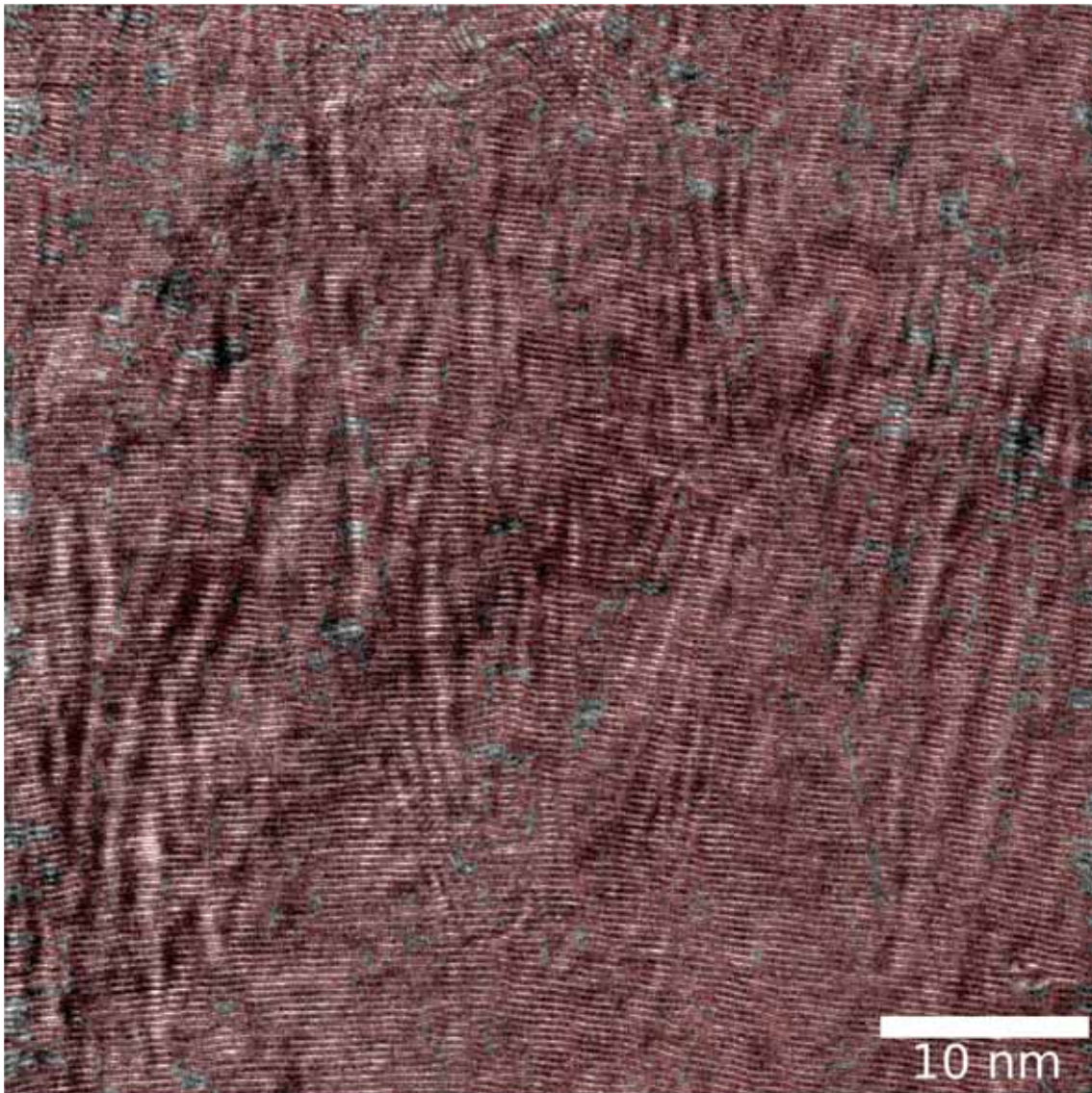


Figure 4.4.47 Superposition des franges détectées avec la sélection de l'image d'origine.

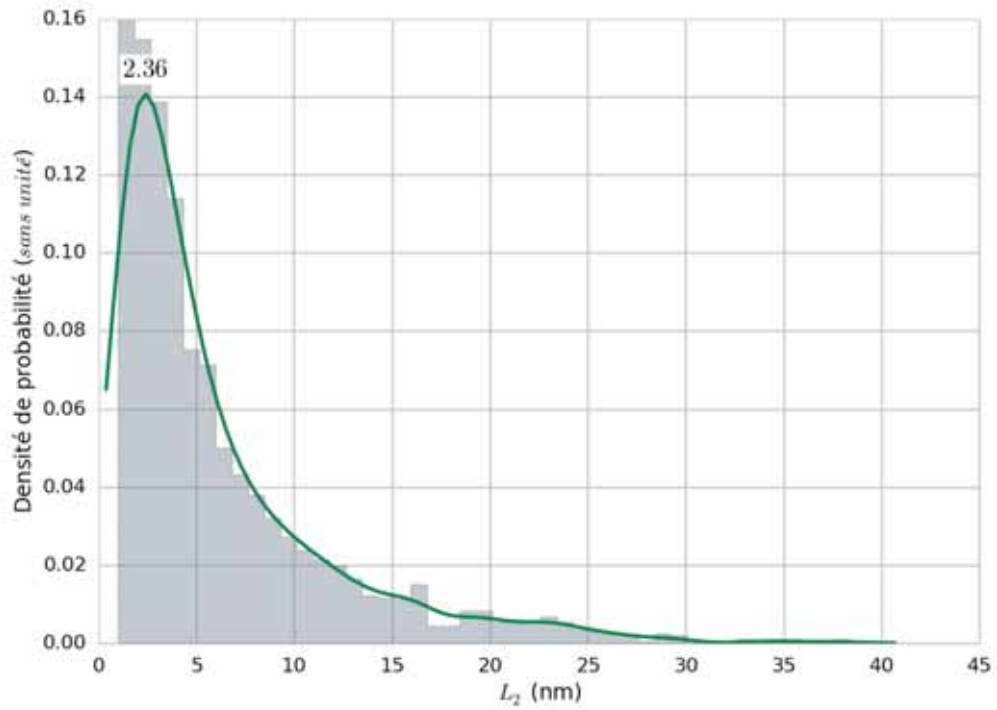


Figure 4.4.48 Histogramme et estimation par noyau des longueurs de frange L_2 de l'image 4.4.47.

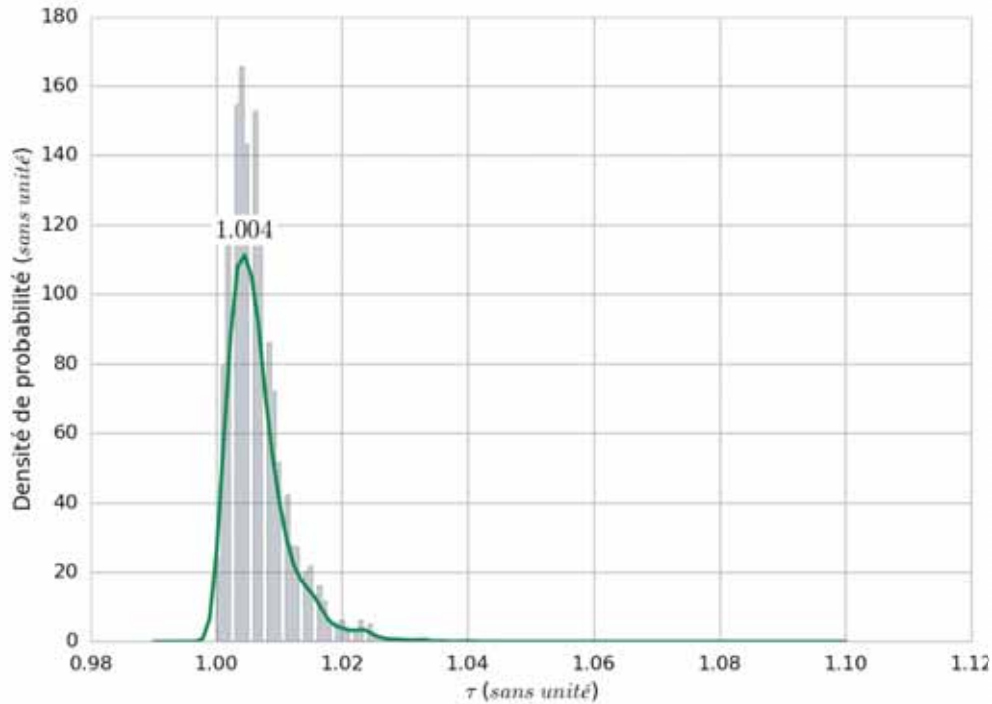


Figure 4.4.49 Histogramme et estimation par noyau de la tortuosité des franges L_2 de l'image 4.4.47.

4.4.3.3.4.2 *Fin du dépôt*

Si au début du dépôt nous avons un matériau avec une texture très anisotrope, et des franges bien raides avec un nombre important d'empilements, en fin de dépôt, nous avons au contraire une texture très poreuse, avec des franges très sinueuses et un empilement limité des graphènes. Cette texture est de ce fait plus proche de celle du LL. En ce qui concerne la détection des franges, les multiples orientations que peuvent prendre les franges ainsi que les nombreux moirés qui sont présents fait qu'une grande partie des franges n'est pas détectée.

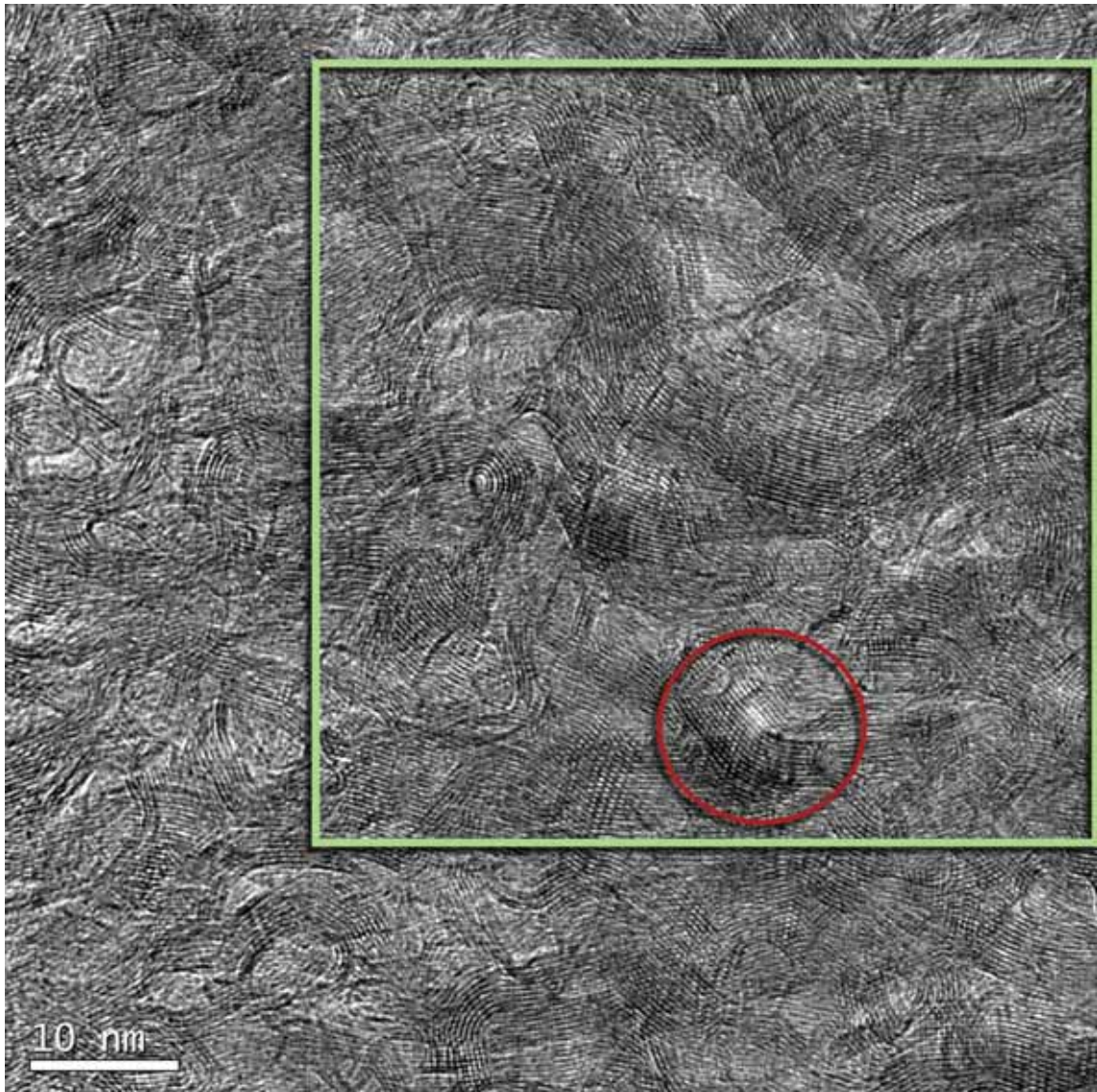


Figure 4.4.50 Image du début de dépôt du LRe traité à 2100 °C, grandissement de 195000x. Le carré indique la zone analysée, le cercle rouge correspond à celui de la [figure 4.4.43](#).

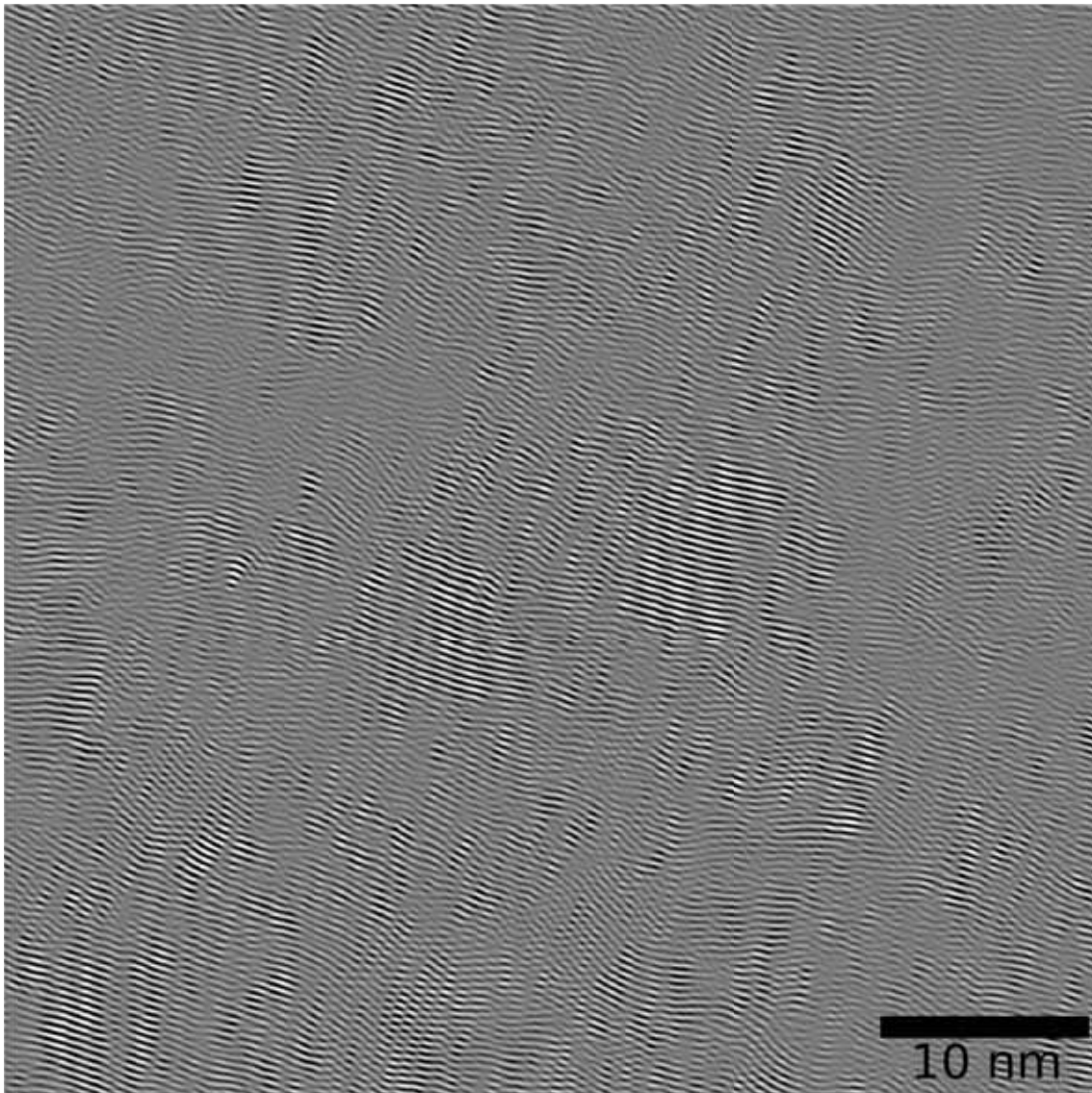


Figure 4.4.51 Image filtrée de la zone sélectionnée dans l'**image 4.4.50**.

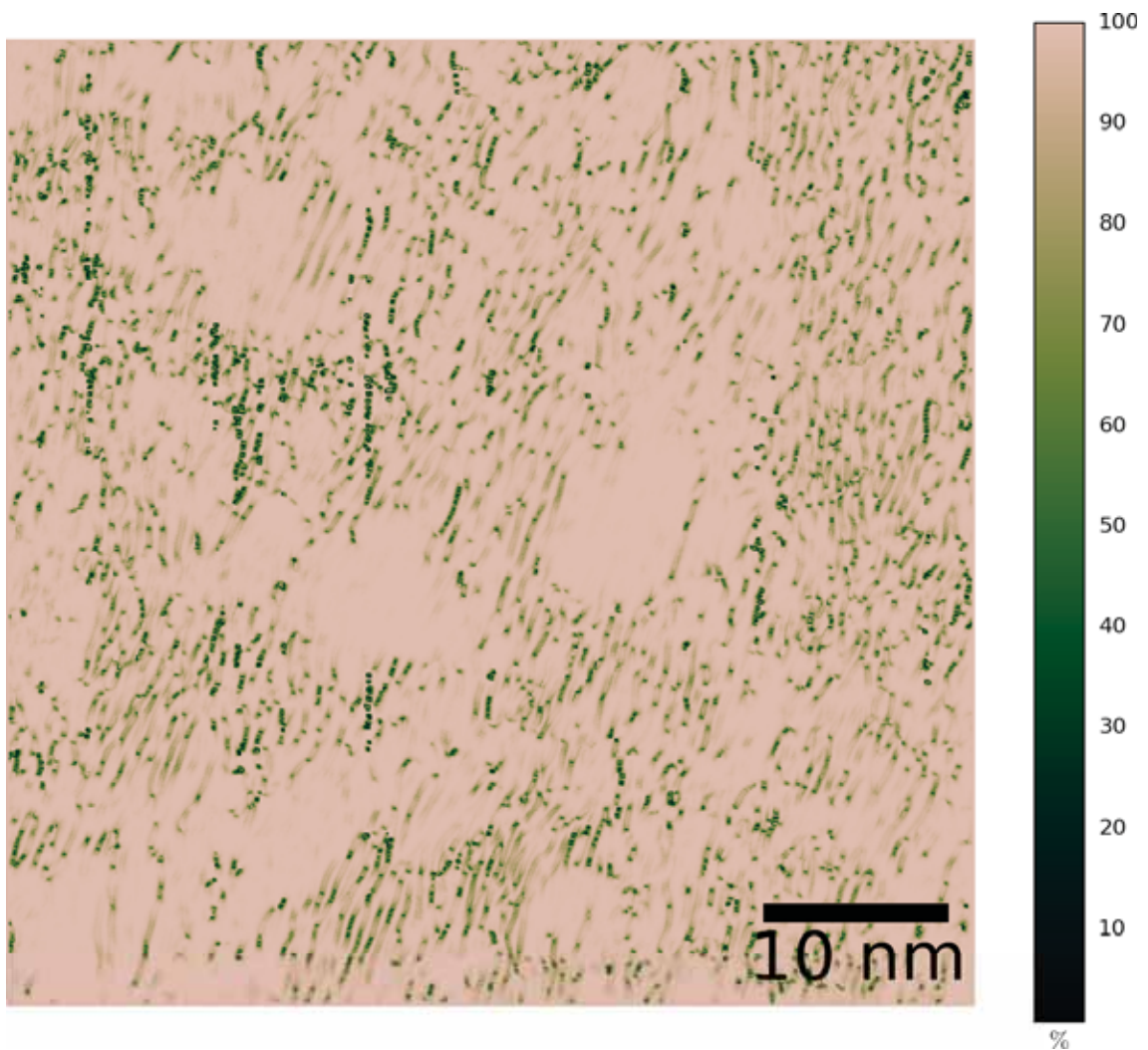


Figure 4.4.52 Image de confiance de l'image 4.4.51.

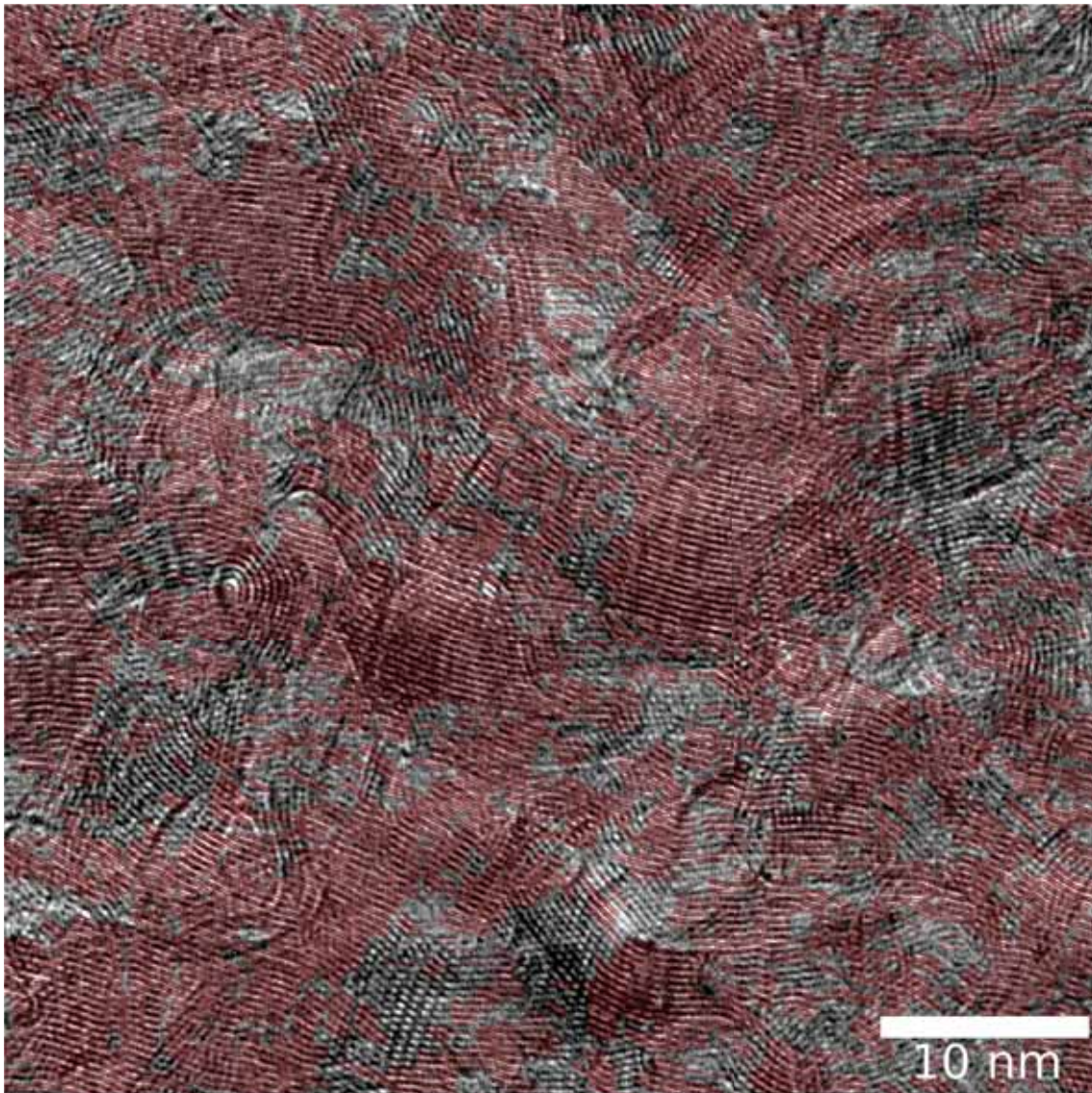


Figure 4.4.53 Superposition des franges détectées avec la sélection de l'image d'origine.

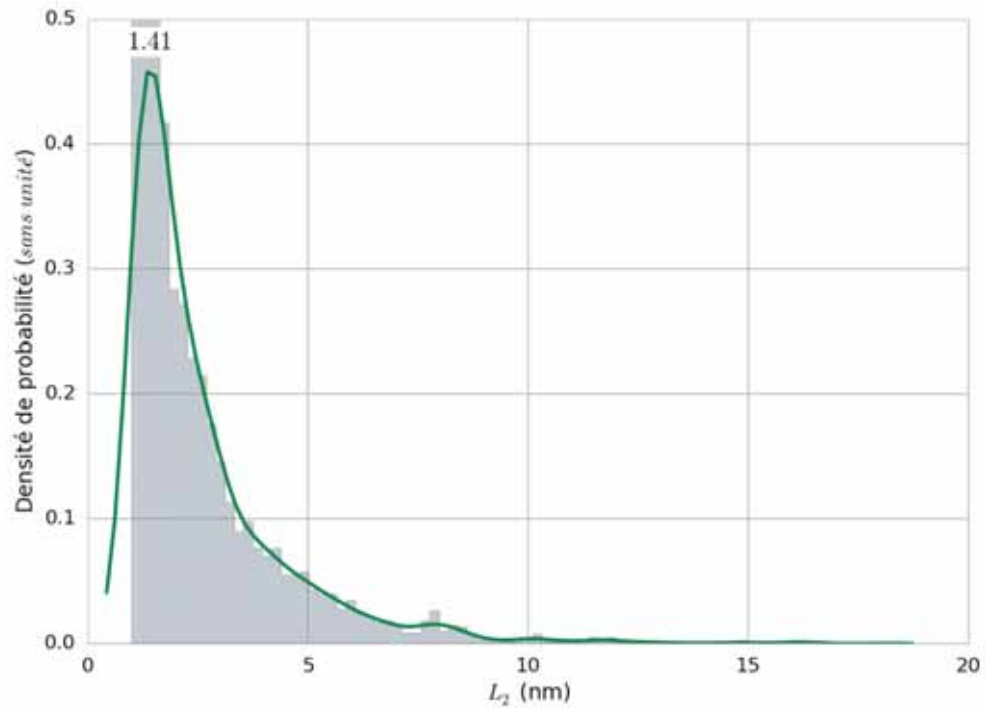


Figure 4.4.54 Histogramme et estimation par noyau des longueurs de frange L_2 de l'image 4.4.53.

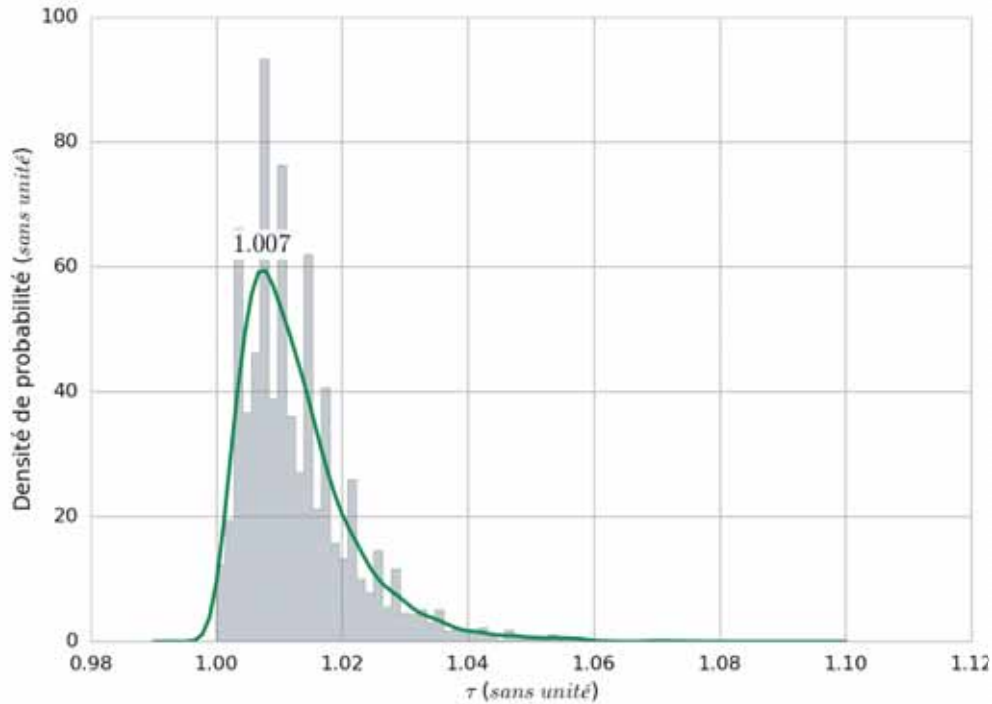


Figure 4.4.55 Histogramme et estimation par noyau de la tortuosité des franges L_2 de l’image 4.4.53.

4.4.3.4 Discussion–conclusion sur les franges de réseau

La figure 4.4.56 est un récapitulatif des distributions de longueurs de franges de réseau pour l’ensemble des échantillons. Il s’agit d’un diagramme en violons qui est une représentation commode pour la comparaison des distributions car elle regroupe à la fois leurs formes ainsi que les positions de la médiane et des premier et dernier quartiles (valeurs en dessous desquelles nous avons respectivement 25 et 75% de la population). La valeur moyenne a également été ajoutée et est représentée par des cercles. Enfin, à titre de comparaison, les valeurs de L_a déterminées par diffusion de neutrons ont été ajoutées avec des losanges. Toutes ces valeurs sont reportées (avec d’autres paramètres issus de l’étude des franges) dans le tableau 4.1.

	LL	LR	LRe				
			Non traité		2100 °C		
			1500 °C	1700 °C	Début du dépôt	Fin du dépôt	
OA_{local} (°)	147	53	51	53	36	103	
ρ (%)	24	10	13	11	7	23	
d_{002} (nm)	franges de réseau	0,367	0,372	0,373	0,365	0,356	0,356
	neutrons	0,345	0,346	0,345	0,343	0,340	0,340
L_a (neutrons) (nm)	3,9	4,5	2,8	4,1	6,2	18	18
	moyen	2,28	4,02	2,87	3,09	3,65	5,60
L_2 (nm)	mode	1,36	1,91	1,51	1,61	1,76	2,36
	1 ^{er} quartile	1,33	1,85	1,51	1,51	1,63	2,06
	median	1,80	2,95	2,26	2,24	2,64	3,89
	3 ^e quartile	2,76	5,18	3,62	3,79	4,46	7,77
	moyen	1,013	1,009	1,009	1,012	1,008	1,007
τ	mode	1,007	1,005	1,007	1,008	1,004	1,007
	1 ^{er} quartile	1,006	1,004	1,004	1,006	1,004	1,003
	median	1,010	1,008	1,008	1,010	1,007	1,011
	3 ^e quartile	1,016	1,012	1,012	1,016	1,011	1,017

Tableau 4.1 Paramètres issus de l'analyse des franges de réseau comparées à d'autres paramètres obtenus par d'autres méthodes.

Commençons par comparer les trois échantillons non traités thermiquement. La première constatation que nous pouvons faire, c'est que le LR possède des franges plus longues ainsi qu'une plus grande dispersion que les deux autres échantillons. Ensuite, en terme de longueur et de dispersion, vient le LRe qui est directement comparable au LR du fait de son anisotropie, le caractère isotrope du LL rendant la détection de longueur de franges plus délicate comme nous l'avons vu en 4.4.3.1. Ce dernier possède effectivement les longueurs de franges les plus courtes et une dispersion bien moindre que les deux autres. En regardant la **figure 4.4.57** qui représente, également sous forme de diagramme en violons, les valeurs de tortuosités, nous pouvons voir que malgré la difficulté du programme à suivre les franges de réseau dans le cadre d'une forte tortuosité de ces dernières, ce paramètre reste cohérent avec nos observations puisque les valeurs pour le LL sont bien supérieures à celles du LR et LRe. Si les valeurs de ces deux derniers sont quasiment identiques, on peut toutefois constater qu'il n'y a pas de mode bien distinct dans le cas du LRe comparé au LR, mais que son histogramme présente un petit plateau. Concernant les autres paramètres (**tableau 4.1**), que sont l'angle d'ouverture (OA_{local}), le taux de défaut (ρ) et la distance réticulaire \bar{d}_{002} , le LR et LRe sont similaires, alors que le LL possède un taux de défauts deux fois supérieur ainsi qu'un angle d'ouverture bien plus grand, conséquences directes de sa texture isotrope et tortueuse. Il faut tout de même noter que concernant le LR, la mesure de la densité de défauts ne prend pas en compte les nombreux pores lenticulaires que possède le matériau et que nous pouvons observer sur l'**image 4.4.15**. La comparaison de OA_{local} avec OA (diffraction) peut présenter des écarts sensiblement importants car nous sommes d'avantage sensibles aux variations locales compte tenu du grandissement utilisé.

Si nous comparons maintenant le LRe au cours de son traitement thermique (en laissant pour l'instant de côté la fin du dépôt), nous constatons immédiatement une augmentation des longueurs L_2 avec l'accroissement de la température ce qui est en accord avec une réorganisation structurale favorisée par le traitement thermique. Cette augmentation est plus importante entre 1700 et 2100 °C (1,95 nm) qu'entre le non traité et le traité à 2100 °C (0,78 nm). Le taux de défauts, l'angle d'ouverture, et la distance réticulaire diminuent, cependant, avec un \bar{d}_{002} de 0,356 nm, même à 2100 °C le matériau reste turbostratique puisque nous sommes toujours au dessus de 0,335 nm (voir **chapitre 2.2**). La fin de dépôt, dont la texture rappelle celle du LL, est également dans ces paramètres proche de ce dernier. À l'exception notable de la distance réticulaire qui est identique à celle du début de dépôt et donc moindre que celle du LL indiquant par là que s'ils sont proches en terme de texture, ces deux matériaux n'ont pas le même degré de graphitisation. En ce qui concerne la distance réticulaire \bar{d}_{002} , nous avons reporté dans le tableau les valeurs de cette grandeur obtenue par diffusion de neutrons. Nous constatons un écart entre les valeurs obtenues par les deux techniques — certainement due à la variabilité intrinsèque d'une mesure par MET ou un défaut de calibration — cependant les tendances sont

conservées tant pour le pyrocarbone non traité qu'au sein de la série thermique. Cette constatation est la même pour la diffraction électronique (**tableau 2.1**).

La dernière remarque que nous pouvons faire concerne la comparaison avec les tailles de L_a déterminées par diffusion de neutrons. Comme nous l'avons déjà dit dans le **chapitre 2.2** avec la **figure 2.2.1**, la taille L_a , en principe, ne correspond pas à la longueur des franges L_2 que nous étudions ici, mais plus ou moins à la portion des franges qui est *rectiligne* et qui est plus rigoureusement appelée en microscopie électronique « L_1 ». Celle-ci est donc inévitablement inférieure ou égale à L_2 . Si nous avons une valeur de L_a qui est entre la médiane et le dernier quartile pour le LR et le LRe, pour les autres échantillons, bien que nous soyons toujours en dessous de la longueur de L_2 maximale détectée, nous sommes dans une gamme de valeurs où la population n'est pas représentative. On peut d'ailleurs noter que si on a pour le LRe un L_a proche de la valeur moyenne de L_2 , au fur et à mesure du traitement thermique, l'écart avec cette valeur moyenne devient de plus en plus important alors que l'on s'attend à ce que l'écart soit constant. Compte tenu de la spécificité du matériau, τ n'est pas un paramètre sensible, la quantification de désordre nanotextural sera mieux suivie par le taux de défauts ρ .

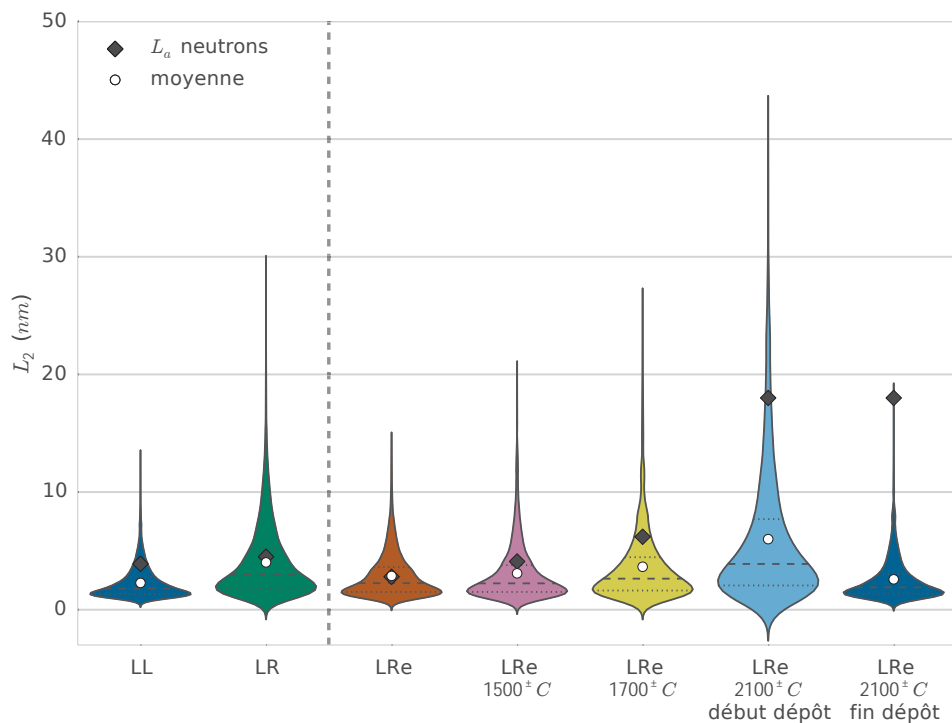


Figure 4.4.56 Diagramme en violons des longueurs L_2 de franges de réseau pour les échantillons. La forme du violon indique la distribution de taille pour chaque échantillon. Les lignes à tirets correspondent à la valeur de la médiane, les lignes à points aux premiers et derniers quartiles, les cercles à la valeur moyenne. On été ajouté en losanges noirs la taille L_a déterminée par diffusion de neutrons.

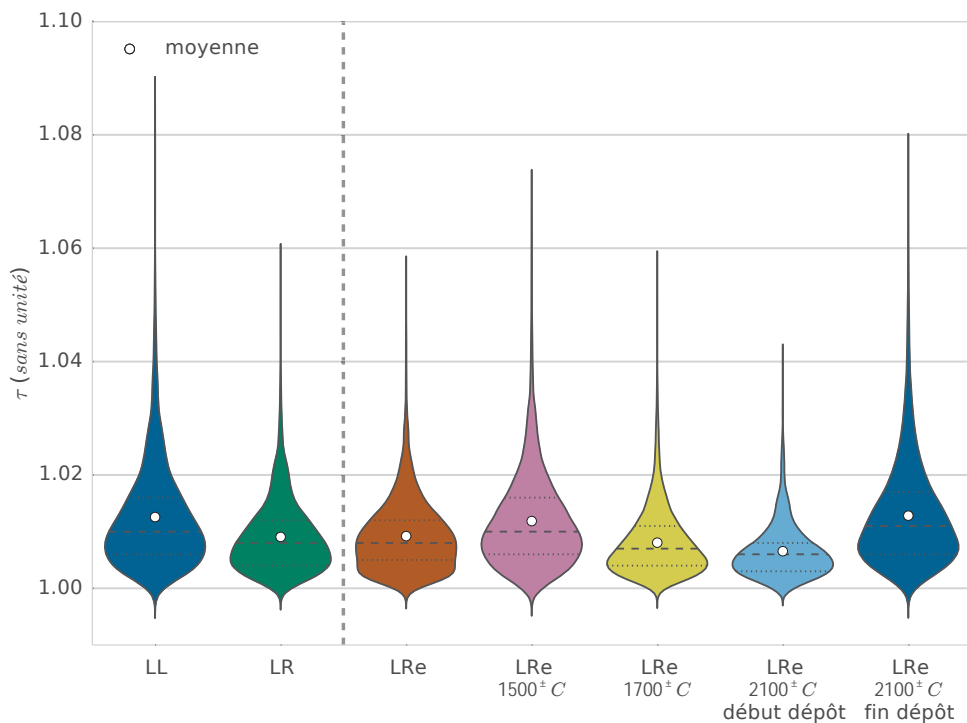


Figure 4.4.57 Diagramme en violons de la tortuosité des franges de réseau pour les échantillons. La forme du violon indique la distribution de taille pour chaque échantillon. Les lignes à tirets correspondent à la valeur de la médiane, les lignes à points aux premiers et derniers quartiles, les cercles à la valeur moyenne.

4.5 Mesures d'épaisseur et pic plasmon

4.5.1 Épaisseur

La méthode IGAR telle qu'elle a été présentée utilise un cube formé à partir des dimensions d'une image de franges de réseau en faisant une certaine hypothèse sur l'épaisseur réelle de l'échantillon. Il s'est avéré que cette épaisseur était un paramètre capital pour les simulations et qu'une meilleure estimation de sa valeur était nécessaire. Afin de connaître l'épaisseur de l'échantillon associée aux images de franges de réseau, nous avons effectué des mesures par spectroscopie EELS⁴⁸ en complément des images haute-résolution.

Pour effectuer les mesures d'épaisseur, la spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) a été utilisée en conjonction avec le mode de microscopie STEM. Le mode STEM pour *Scanning Transmission Electron Microscopy*, est un mode où on ne forme pas directement l'image sur la caméra : on travaille avec un faisceau convergent qui balaye l'échantillon et l'image est reconstruite point par point, ligne par ligne après lecture du faisceau par un détecteur. L'intérêt principal de ce mode est que combiné à l'utilisation d'une méthode d'analyse du faisceau — comme l'EELS —, cette dernière est réalisée de manière très localisée sur l'échantillon⁴⁹.

Le canon à électrons émet des électrons ayant tous la même énergie⁵⁰. Lorsque les électrons traversent l'échantillon, ils subissent des interactions coulombiennes avec les électrons et les noyaux des atomes qui composent ce dernier. Suite à ces interactions les électrons perdent de l'énergie et le faisceau sortant de l'échantillon est composé d'électrons ayant des énergies différentes selon le parcours qu'a suivi chacun d'entre eux.

L'EELS est une technique qui permet donc de comptabiliser le nombre d'électrons ayant une énergie donnée (c'est une spectroscopie). Pour se faire, le faisceau passe dans un prisme électro-magnétique, qui n'est, pour simplifier, qu'un défecteur déviant le faisceau à 90°. La force exercée par le défecteur sur les électrons étant la même pour tous alors qu'ils possèdent des énergies différentes, ceux-ci ne sont donc pas déviés avec le même angle. Il en résulte que le faisceau est étalé en fonction de l'énergie des électrons sur le détecteur.

⁴⁸ Electron Energy Loss Spectroscopy

⁴⁹ Du moins localisé à la surface de l'échantillon «éclairée» par le faisceau qui dans notre cas avait un étalement de 1 nm².

⁵⁰ Dans l'idéal. En réalité, la dispersion en énergie des électrons suit une distribution gaussienne plus ou moins large selon le canon utilisé.

Chaque interaction a sa propre signature énergétique, de ce fait, connaissant l'énergie de départ d'un électron, en mesurant l'énergie qu'il possède après avoir traversé l'échantillon, on en déduit quelle quantité d'énergie il a perdu et donc le type d'interaction qu'il a subi. Ce raisonnement n'est valable que si l'électron est bien un électron issu du faisceau incident et non pas un électron secondaire émit par le matériau suite aux interactions. Pour que la mesure reste valable, il faut également que l'électron n'ait pas subi « trop » d'interactions (diffusions multiples : >20)[44]. Pour s'en assurer, il faut donc que l'échantillon soit suffisamment mince pour que l'on puisse considérer que ce phénomène reste marginal.

Un spectre EELS se décompose en trois zones :

- $= 0 \text{ eV}$: le *pic sans pertes*, ou sous sa forme anglaise « Zero-Loss ». Puisque ce pic regroupe les électrons diffusés élastiquement — donc sans avoir subi de perte d'énergie — c'est l'énergie de référence. Elle est considérée comme nulle, bien qu'elle ne le soit pas (c'est l'énergie des électrons du canon).
- $< 50 \text{ eV}$: la zone des *faibles pertes* ou « Low-Loss » .
- $> 50 \text{ eV}$: la zone des *pertes lointaines* ou « High-Loss » .

Outre le fait que ces zones correspondent à des énergies liées à des phénomènes différents, en pratique, elles correspondent surtout à des ordres de grandeur, en terme d'intensité, différents. En effet, une (grosse) partie des électrons ne perdent pas d'énergie, ce qui fait que le *pic sans pertes* est très intense comparativement au reste du spectre (jusqu'à plusieurs ordres de grandeur avec plus intense que le second pic le plus intense — le pic plasmon — lorsque l'échantillon est très fin). Cette différence d'intensité est un inconvénient majeur dès lors que l'on souhaite acquérir le spectre dans sa globalité : afin de ne pas saturer le détecteur avec le pic sans pertes, il faut limiter le temps d'acquisition ce qui ne permet pas d'accumuler suffisamment de coups pour faire ressortir du bruit les pics les moins intenses situés dans la zone des *pertes lointaines*. En ce qui concerne la mesure de l'épaisseur, l'enregistrement du pic sans perte accompagné de la zone des faibles pertes est suffisant, le reste de l'intensité étant négligeable.

Effectivement, la probabilité que les électrons subissent une interaction inélastique augmente avec la quantité de matière traversée, c'est à dire avec l'épaisseur de l'échantillon. On remonte à l'épaisseur t selon la formule[44] :

$$t = \lambda \ln \left(\frac{I_t}{I_0} \right) \quad [4.3]$$

t	= épaisseur	nm
λ	= libre parcours moyen	nm

I_t = intensité totale du spectre, pic sans pertes compris cps
 I_0 = intensité du pic sans pertes cps

Toute la difficulté de la méthode est de trouver la valeur du libre parcours moyen λ . En effet, alors que [Malis et al. \[51\]](#) avaient en 1988, suite à une série de mesures, établi la relation suivante :

$$\lambda = \frac{106 F (E_0/E_m)}{\ln \{2 \beta (E_0/E_m)\}} \quad [4.4]$$

Où E_0 est l'énergie des électrons du canon en kV, β le demi-angle de collection du spectromètre en mrad, F est un facteur de correction relativiste :

$$F = \frac{1 + E_0/1022}{(1 + E_0/511)^2} \quad [4.5]$$

Et E_m la perte d'énergie moyenne, dépendante de Z , le numéro atomique moyen du matériau traversé :

$$E_m = 7.6 Z^{0.36}$$

[Iakoubovskii et al. \[52\]](#), en 2008, ont refait des mesures en prenant en compte plus de paramètres et ont trouvé la relation suivante :

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{11 \rho^{0.3}}{200 F E_0} \ln \left\{ \frac{\alpha^2 + \beta^2 + 2\theta_E^2 + |\alpha^2 - \beta^2|}{\alpha^2 + \beta^2 + 2\theta_C^2 + |\alpha^2 - \beta^2|} \times \frac{\theta_C^2}{\theta_E^2} \right\} \quad [4.6]$$

Où ρ est la densité du matériau en g/cm³, α est le demi-angle de convergence en mrad, F vaut la même chose que précédemment, θ_C , le facteur de saturation vaut 20 mrad et :

$$\theta_E = \frac{5.5 \rho^{0.3}}{F E_0}$$

Les deux valeurs de libre parcours moyen obtenues par chacune des méthodes dans les conditions où nous avons réalisé nos mesures diffèrent de 26% (Malis : 159,9 nm, Iakoubovskii : 117,7 nm). Du fait que la publication de [Iakoubovskii et al.](#) soit plus récente d'une vingtaine d'années, donc laissant supposer que les progrès de la technique font que les mesures ont une précision plus grande, et du fait qu'ils prennent en compte le demi-angle de convergence α qui nous semble être un paramètre important, nous avons décidé d'utiliser leur méthode de détermination du libre parcours moyen plutôt que celle de [Malis et al.](#).

4.5.2 *Pic plasmon*

4.5.2.1 *Introduction*

Les plasmons correspondent aux oscillations des électrons de la couche de valence ou de la couche de conduction ou des deux et sont causées par le passage des électrons du faisceau dans le matériau. Ces oscillations sont rapidement amorties et ne se propagent pas au delà de 10 nm [44]. Les plasmons sont de ce fait très localisés.

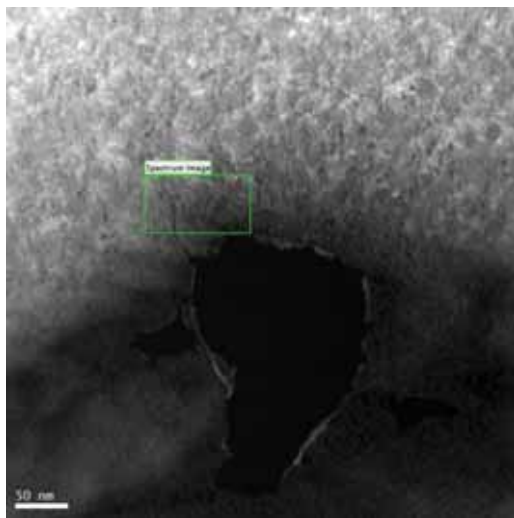
L'acquisition des spectres *EELS* a été réalisée dans le but d'obtenir une mesure d'épaisseur et donc en incluant le *pic sans pertes* qui est très intense face au pic des plasmons. Du fait que le but n'était pas la mesure des plasmons, les mesures n'ont pas été réalisées de sorte à être dans les conditions d'*angles magiques*[53][54] et c'est l'orientation perpendiculaire qui a été privilégiée. Cependant, si les conditions d'acquisition ne permettent pas d'obtenir des valeurs absolues, elles ont été identiques pour tous les échantillons ce qui permet de les comparer entre elles et de dégager certaines tendances.

Nous allons présenter dans ce chapitre les résultats pour les échantillons LL, LR, LRe et LRe traité à 2100 °C.

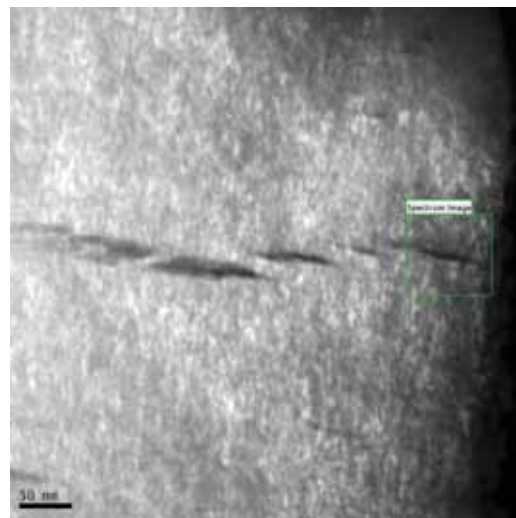
4.5.2.2 *Zones considérées*

L'étude conjointe des échantillons en microscopie *HRTEM* et *STEM* sur une même zone est une manipulation délicate. En effet, ces deux modes de microscopie sont très différents dans leur principe et le passage de l'un à l'autre ne permet pas de rester précisément sur une même zone. Dans ces conditions, la présence d'un défaut caractéristique est un point de repère salvateur si l'on souhaite associer des images prises dans chacun de ces deux modes. En mode STEM, une image HAADF⁵¹ est produite et permet de sélectionner une zone de l'échantillon à balayer (figure 4.5.1 et 4.5.2).

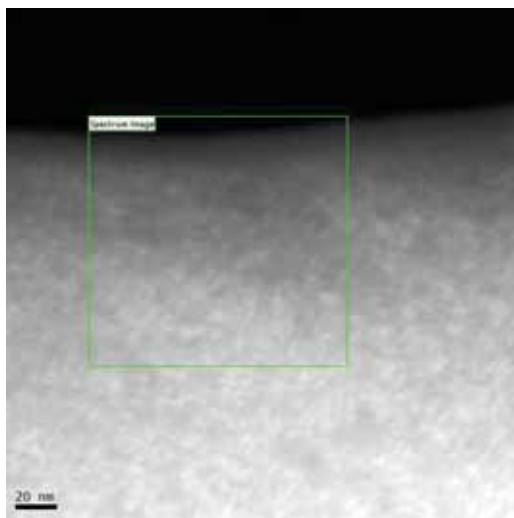
⁵¹ High–Angle Annular Dark–Field



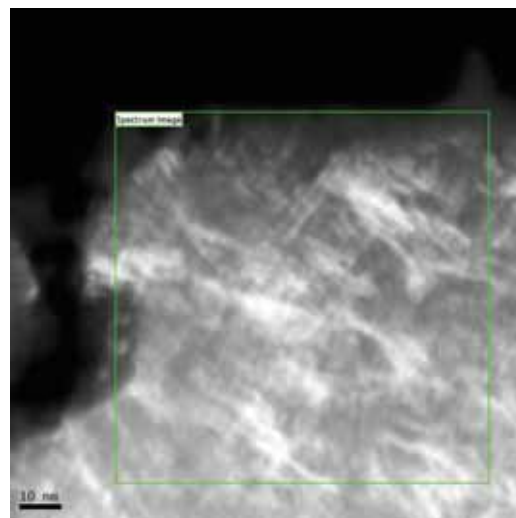
a) LL (160 kx)



b) LR (160 kx)



c) LRe (160 kx)



d) Début de dépôt du LRe traité à 2100 °C (160 kx)

Figure 4.5.1 Images HAADF des échantillons. Le rectangle vert correspond à la zone balayée par le faisceau et analysée par EELS.

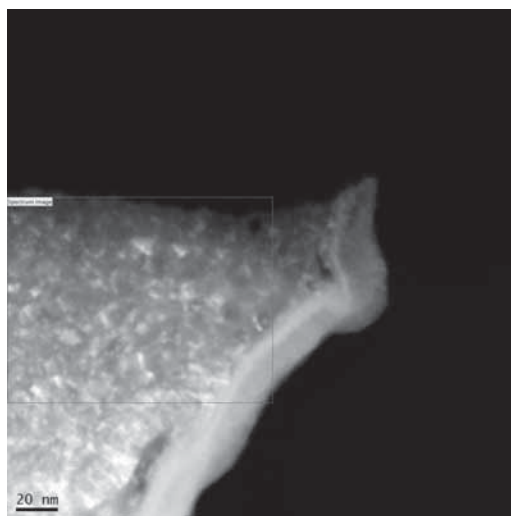


Figure 4.5.2 Fin de dépôt du LRe traité à 2100 °C (160 kx)

Ces zones n'ont pas été utilisées telles quelles pour nos études statistiques car lorsque le balayage est effectué au bord de l'échantillon, les mesures peuvent s'effectuer dans le vide ou sur une zone amorphe qui peut se désagréger sous l'effet du faisceau ce qui conduit à des artefacts de mesures. Il est donc préférable d'éliminer les points de mesure qui ont été faits au bord. De plus, afin de faire des comparaisons, nous avons sélectionné pour chaque échantillon des zones ayant une taille comparable (environ 44 par 76 nm).

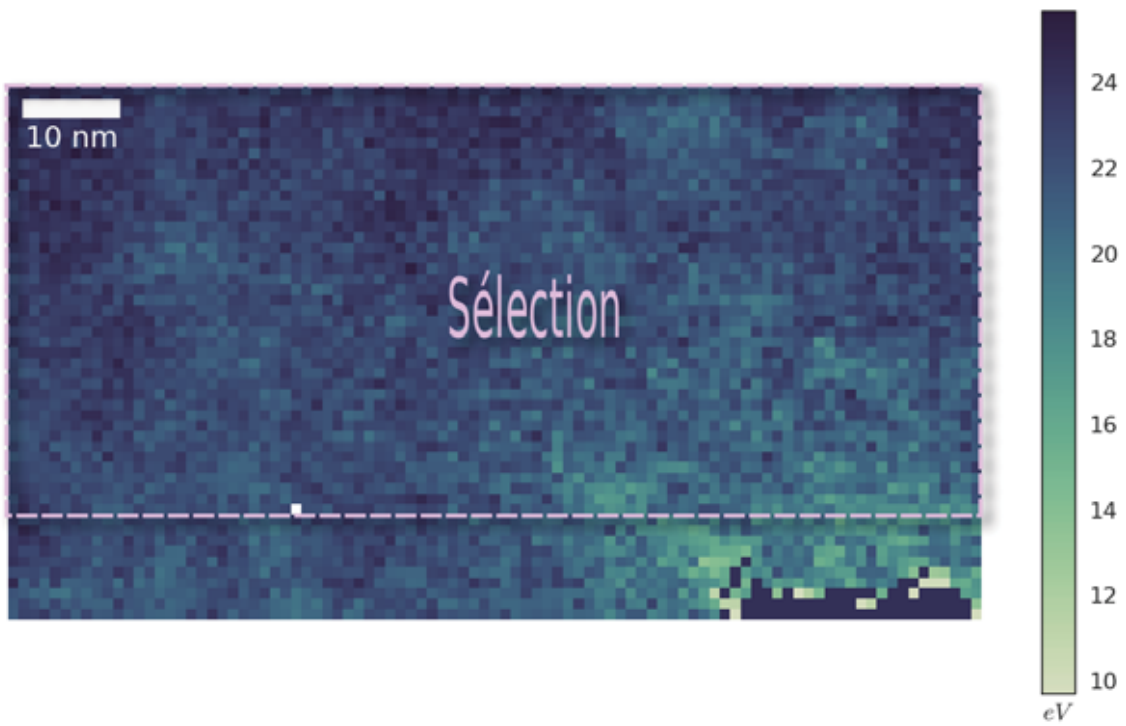


Figure 4.5.3 Cartographie des énergies de plasmon du LL dans la zone sélectionnée dans la [figure 4.5.1a](#) (pas de 1.1 nm).

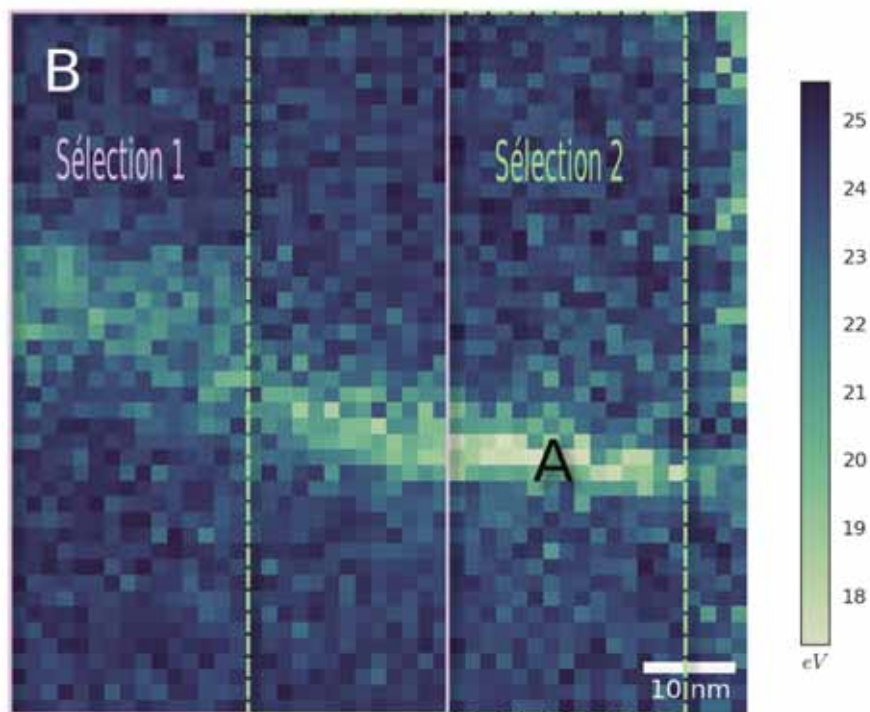


Figure 4.5.4 Cartographie des énergies de plasmon du LR dans la zone sélectionnée dans la **figure 4.5.1b** (pas de 1.6 nm). Les lettres *A* et *B* correspondent à des points où les spectres correspondants sont présentés dans le **figure 4.5.8**. La zone *A* correspond à un pore lenticulaire.

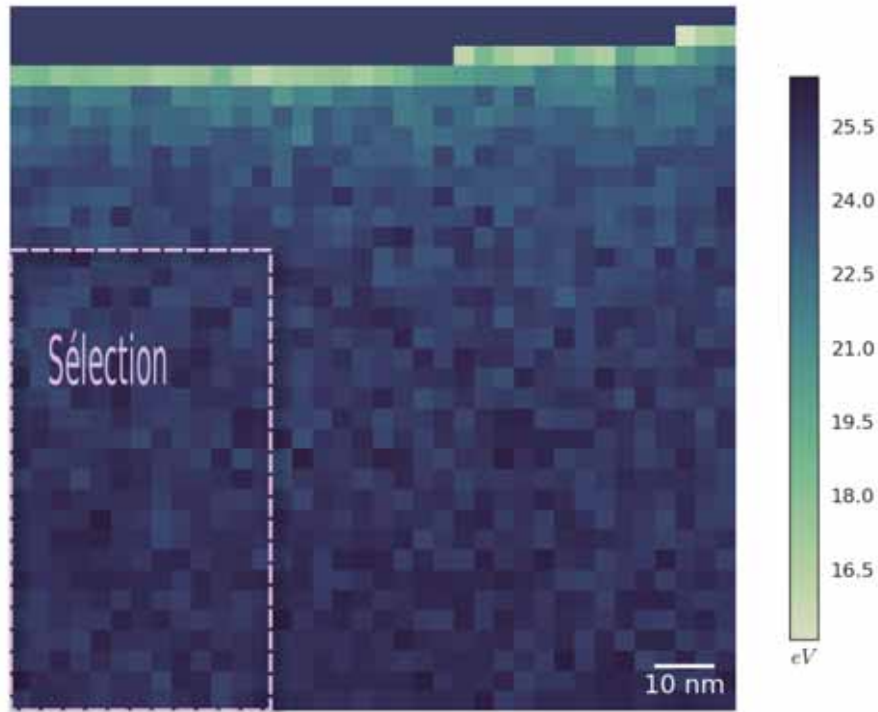


Figure 4.5.5 Cartographie des énergies de plasmon du LRe dans la zone sélectionnée dans la **figure 4.5.1c** (pas de 3.4 nm)

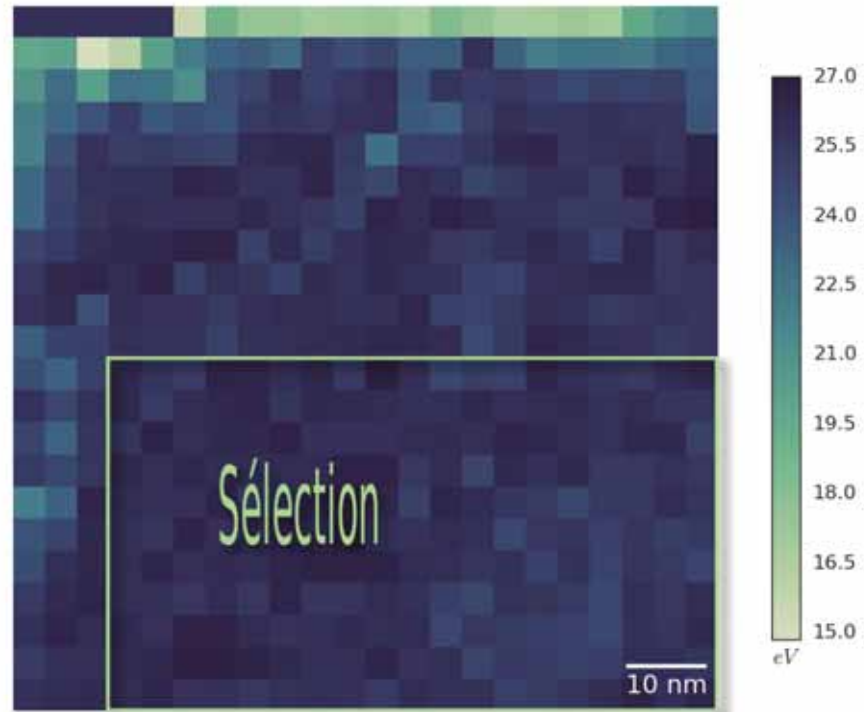


Figure 4.5.6 Cartographie des énergies de plasmon du LRe traité à 2100 °C dans la zone sélectionnée dans la **figure 4.5.1d** (début du dépôt) (pas de 4 nm)

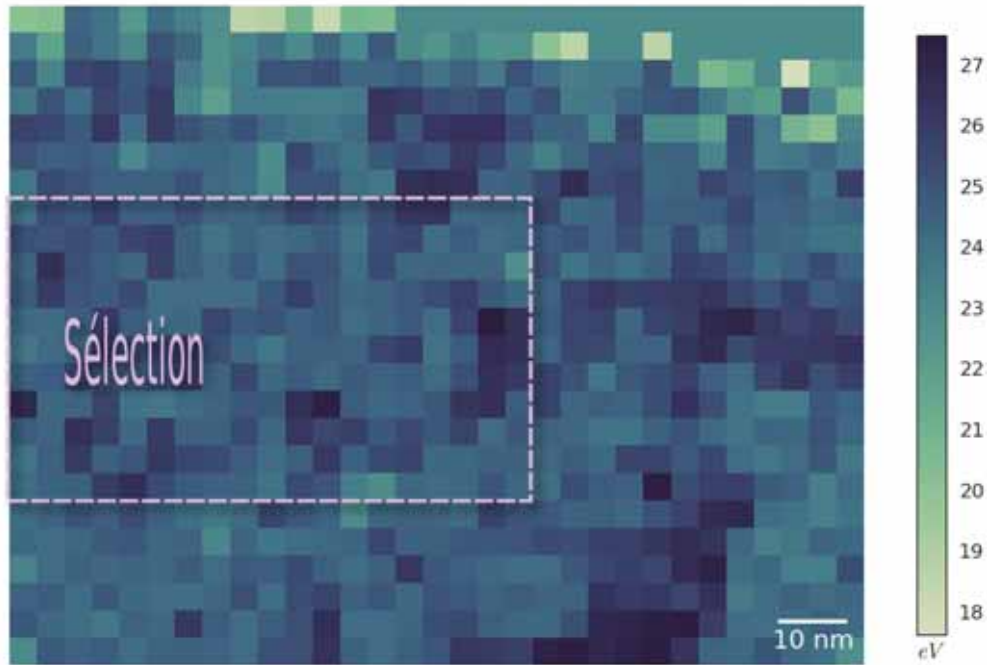


Figure 4.5.7 Cartographie des énergies de plasmon du LRe traité à 2100 °C dans la zone sélectionnée dans la **figure 4.5.1e** (fin du dépôt) (pas de 4 nm)

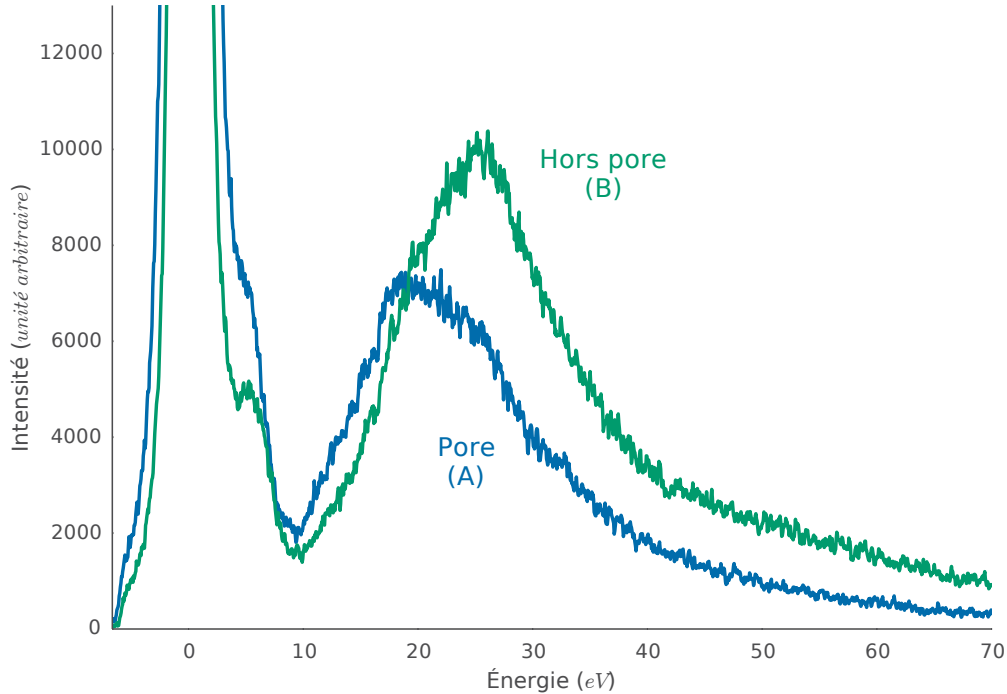


Figure 4.5.8 Spectres EELS dans le domaine des faibles pertes pour l'échantillon LR en deux zones repérées par les lettres A et B dans la [figure 4.5.4](#).

4.5.2.3 Influence de l'épaisseur

Comme nous souhaitons comparer des échantillons qui peuvent avoir des épaisseurs différentes, nous regardons donc si cette dernière a une influence sur l'énergie des plasmons. En effet, les mesures de plasmon se faisant sur toute l'épaisseur de l'échantillon, on peut s'attendre à ce que des inhomogénéités dans celui-ci donnent une valeur moyenne qui soit difficile d'associer à l'observation en mode image. Les figures [4.5.9](#) et [4.5.10](#), montrent la cartographie de l'épaisseur pour le LR et le LRe. On peut observer une augmentation graduelle de l'épaisseur au fur et à mesure que l'on s'éloigne du bord. Ce biseau est le résultat de l'amincissement ionique qui n'amincit pas l'échantillon de manière homogène, mais en formant une cuvette liée à l'angle que forme le faisceau ionique avec l'échantillon. Lorsqu'on compare ces cartes à celles des énergies de plasmon (figures [4.5.4](#) et [4.5.5](#)), on ne constate aucune corrélation entre les deux. Ceci est d'autant plus flagrant en regardant le profil de ces deux cartographies dans la [figure 4.5.11](#) où le profil de l'énergie de plasmon n'est pas affecté de manière évidente par l'épaisseur de l'échantillon car sa valeur reste la même par rapport au biseau. Dans le détail, on sait que l'amincissement

altère la structure en faisant régresser la nanotexture. C'est ce que l'on voit dans la **figure 4.5.12** ou la sélection 2, plus proche du bord a une valeur de plasmon légèrement plus faible que la sélection 1. Afin de s'affranchir de cet effet, nous avons pris une zone plus éloignée du bord pour nos mesures sur cet échantillon. On peut également constater sur la **figure 4.5.12** un second mode autour de 21 eV qui correspond à la valeur au sein du pore (**figure 4.5.8**). Puisque nous venons de voir qu'il n'y avait pas de variation de l'énergie du plasmon avec l'épaisseur, cette variation ne saurait être liée à la présence d'un vide, mais plutôt du remplissage du pore par un matériau qui donne une faible valeur de plasmon — très vraisemblablement la résine de préparation.

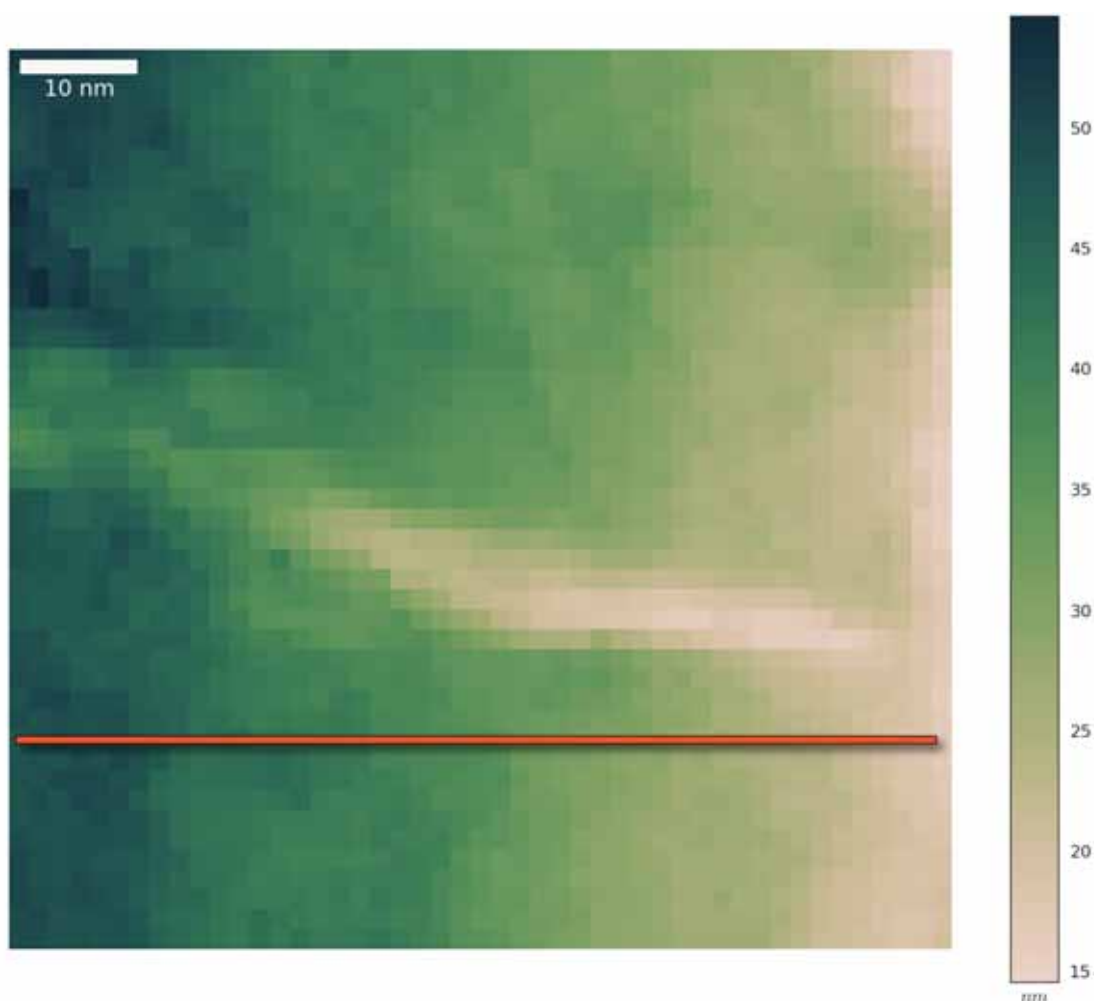


Figure 4.5.9 Cartographie de l'épaisseur du LR avec la ligne d'où est extrait le profil tracé dans la **figure 4.5.11a**.

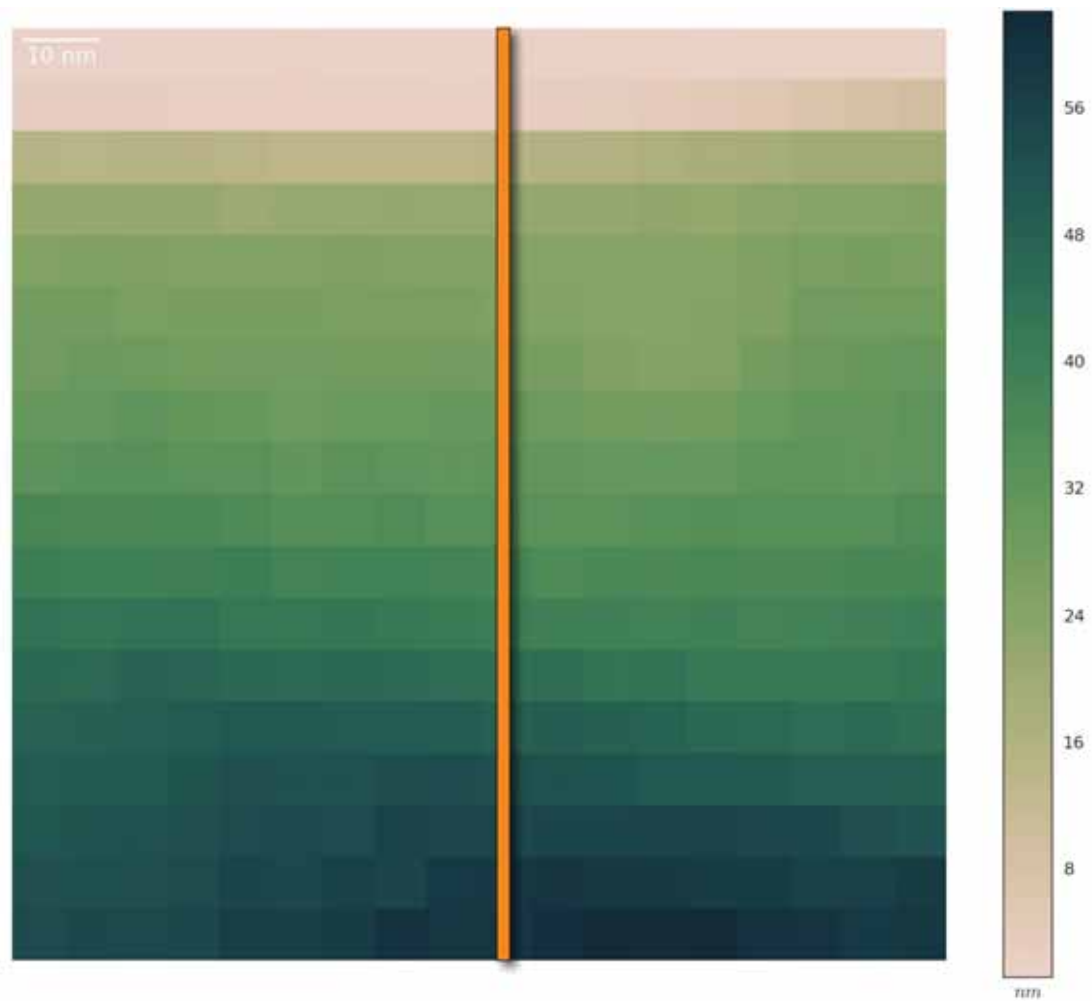
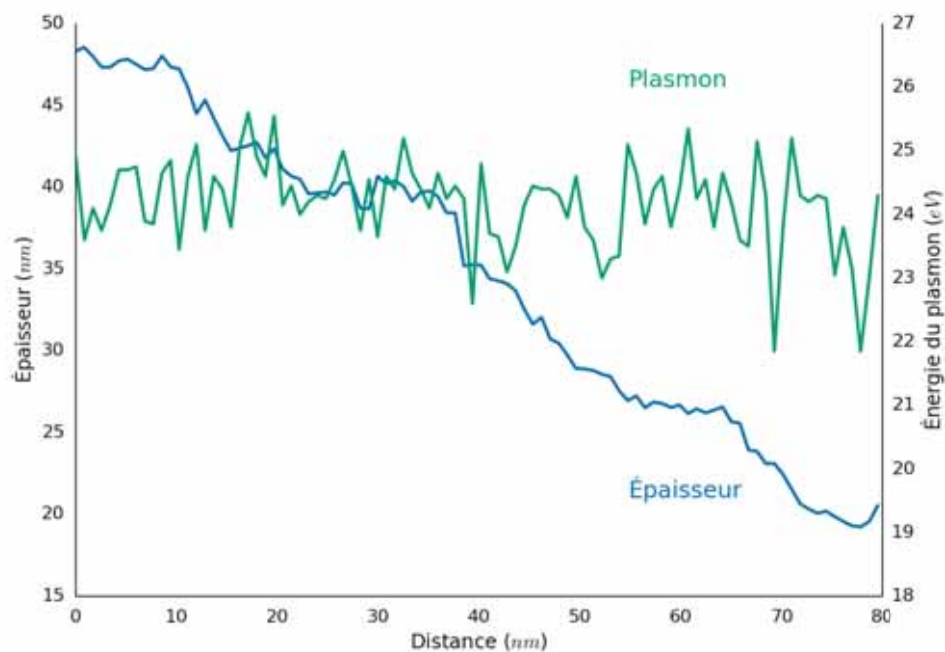
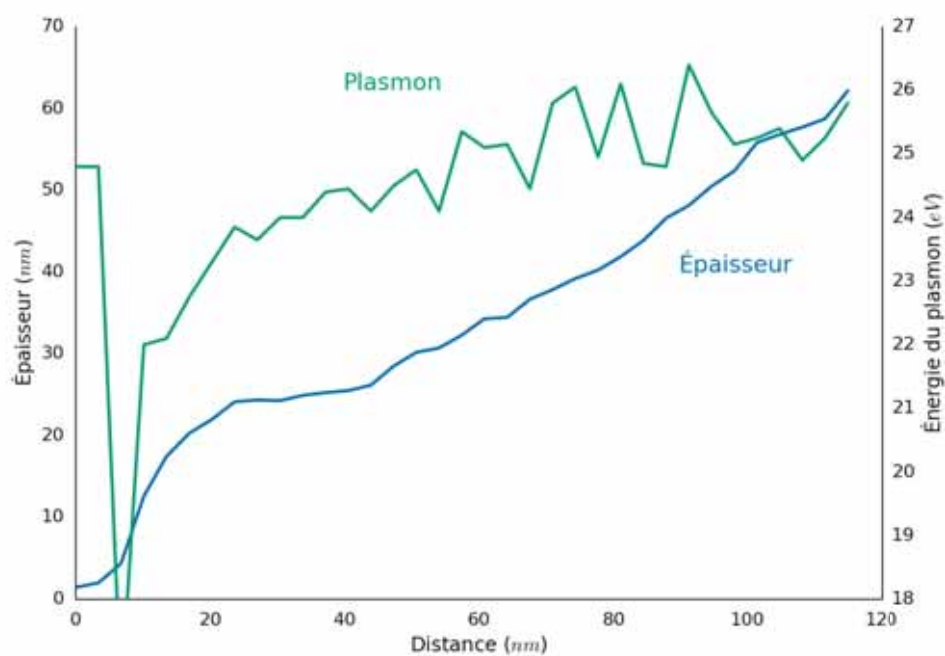


Figure 4.5.10 Cartographie de l'épaisseur du LRe avec la ligne d'où est extrait le profil tracé dans la **figure 4.5.11b**.

Microscopie Électronique à Transmission



a) LR.



b) LRe (les premières valeurs de plasmon sont des artéfacts de mesure).

Figure 4.5.11 Profils d'épaisseur et d'énergie de plasmon.

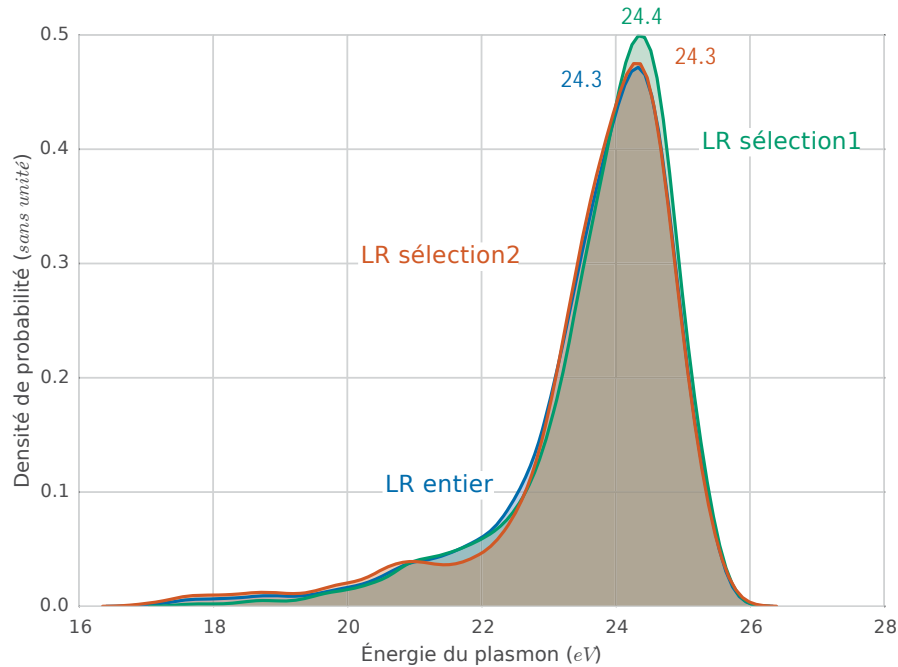
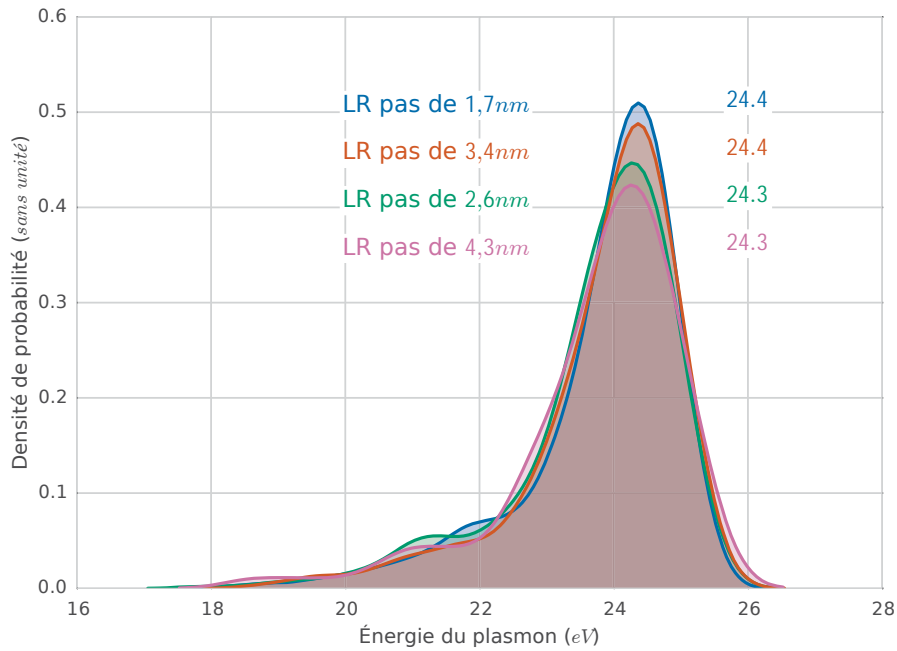


Figure 4.5.12 Densité de probabilité des énergies de plasmon en fonction de la zone sélectionnée pour le LR (voir [figure 4.5.4](#)). Pour chaque zone, le mode de la distribution est indiqué.

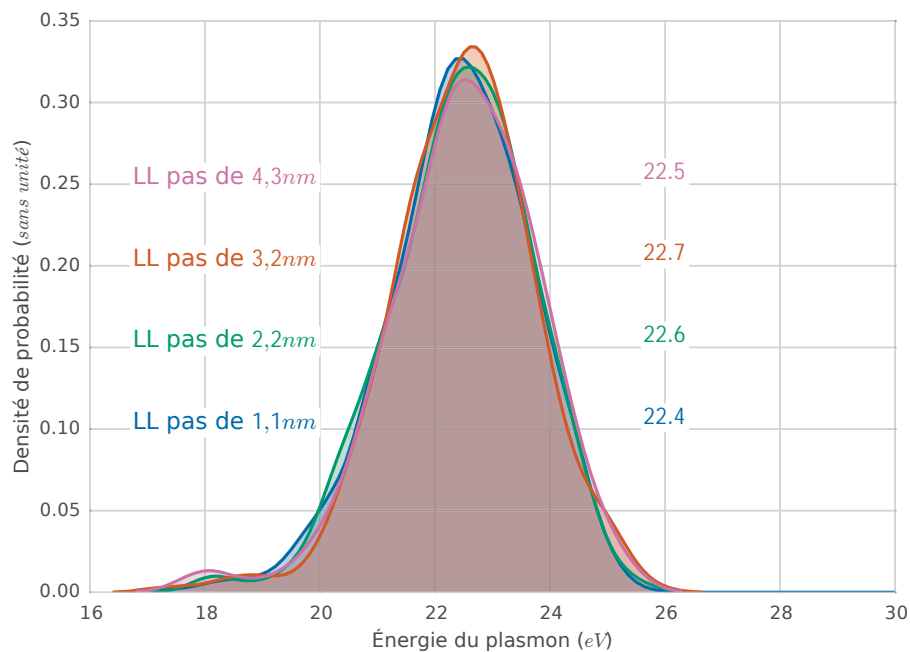
4.5.2.4 Influence du pas de mesure

Le balayage de l'échantillon avec le faisceau en mode STEM se fait avec une sonde et un pas entre chaque mesure qui peuvent être choisis par l'opérateur. Nous avons choisi la taille de sonde la plus petite que nous puissions avoir qui est de 1 nm. Nous allons donc regarder l'influence du pas sur les statistiques des plasmons. Pour ce faire, nous allons simplement prendre une mesure sur deux pour doubler le pas, une sur trois pour le tripler etc. La [figure 4.5.13](#) montre les densités de probabilité des énergies de plasmon pour les pyrocarbones LR et LL à différents pas. De manière générale, la distribution est peu changée par le pas et le mode n'est que très peu affecté ce qui nous amène à la conclusion que jusqu'à 4 nm (le pas le plus grand que nous ayons testé), l'analyse des plasmons reste équivalente quel que soit le pas utilisé. Dans la suite de cette étude, nous choisissons d'utiliser un pas d'environ 3 nm pour les pyrocarbones LR, LL et LRe, et un pas de 4 nm pour le LRe traité à 2100 °C. Ce choix est motivé par le fait que nous ne disposons que d'un pas de 3,37 nm pour le LRe et un pas de 4 nm pour le LRe traité à 2100 °C.

Microscopie Électronique à Transmission



a) LR.



b) LL.

Figure 4.5.13 Densité de probabilité des énergies de plasmon en fonction du pas. Pour chaque pas, le mode de la distribution est indiqué. La valeur du mode pour le LR est minimisée à cause de la détérioration liée à l'amincissement.

4.5 Mesures d'épaisseur et pic plasmon

4.5.2.5 Comparaison des distributions d'énergie de plasmon des échantillons

Nous allons maintenant comparer les distributions d'énergie de plasmon pour les différents échantillons. Pour commencer, la **figure 4.5.14** montre les distributions pour les échantillons LL, LR et LRe. Deux constatations peuvent être faites concernant ces distributions. La première est que le mode de chacun de ces échantillons est différent pour chacun d'entre eux. Le LL possède le mode le plus bas des trois avec 22,7 eV tandis que le LR possède le mode le plus élevé avec 25,9 eV. Le LRe quant à lui se situe entre les deux avec 25,4 eV. La deuxième constatation que nous pouvons faire concerne la répartition de ces distributions. En effet le LL se distingue des deux autres échantillon en présentant un étalement de ses valeurs plus important. Ce comportement traduit une différence d'homogénéité pour ces trois échantillons, le plus étalé étant le moins homogène et inversement.

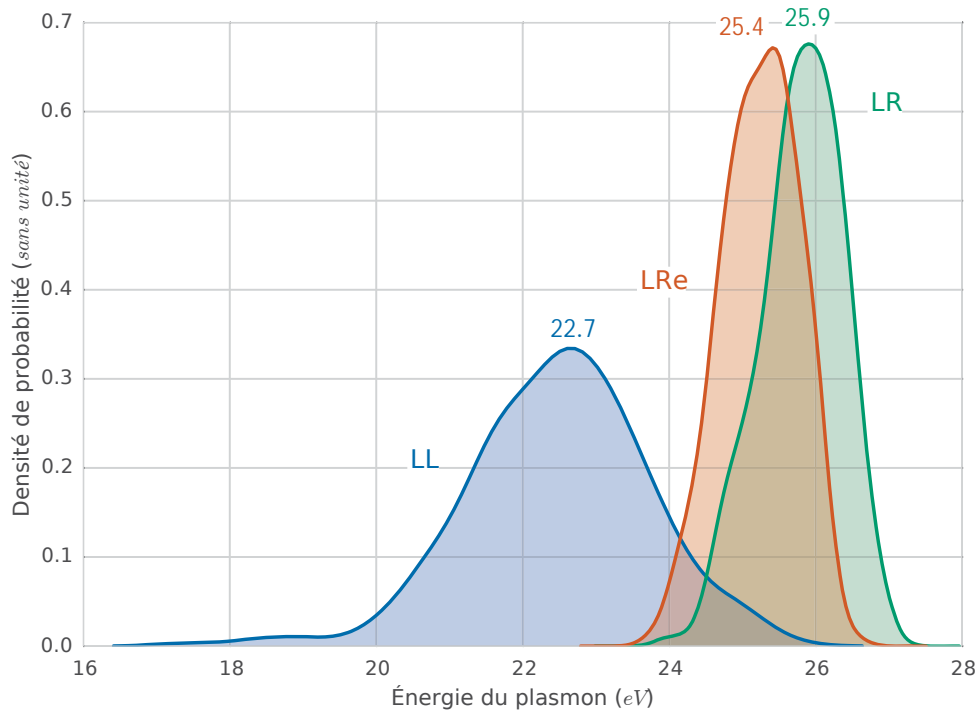


Figure 4.5.14 Comparaison des distributions d'énergie de plasmon pour les trois pyrocarbones.

Nous allons maintenant comparer les distributions d'énergie de plasmon pour le LRe traité à 2100 °C. Pour cet échantillon, nous comparons le début et la fin du dépôt qui ont des nanotextures différentes. Comme nous pouvons le voir sur la **figure 4.5.15**,

nous avons deux distributions distinctes, légèrement bi-modales dont les deux modes sont pour les deux distributions à 24,5–25 eV et 26 eV. Alors que pour le début de dépôt, le mode principal est à 26 eV, en fin de dépôt, il est à 24,5 eV.

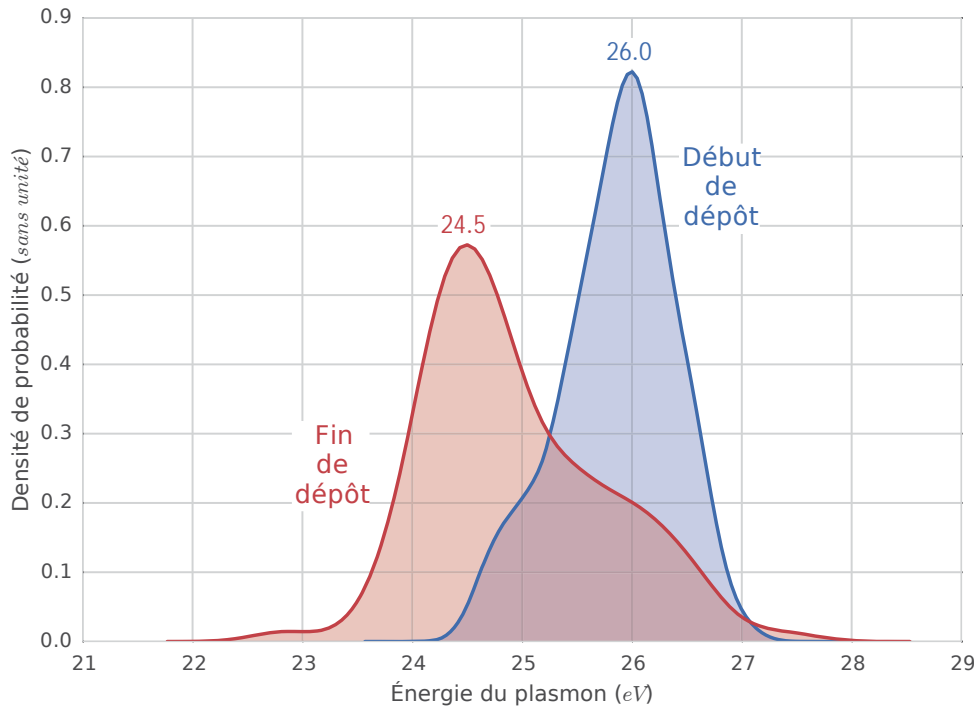


Figure 4.5.15 Comparaison des distributions d'énergie de plasmon entre le début et la fin du dépôt pour le LRe traité à 2100 °C.

Enfin, nous comparons les distributions du LRe avec celle du LRe traité à 2100 °C, les deux étant prises au début du dépôt (**figure 4.5.16**). Alors que précédemment la distribution du LRe semblait plutôt unimodale avec un mode à 25,4 eV, la comparaison avec celle du LRe traité à 2100 °C, peut maintenant laisser suggérer un deuxième mode à environs 25 eV ce qui indiquerait que nous avons deux « phases » dans l'échantillon dont une n'évolue pas au cours du recuit et l'autre va progressivement évoluer vers des énergies de plasmon plus importantes.

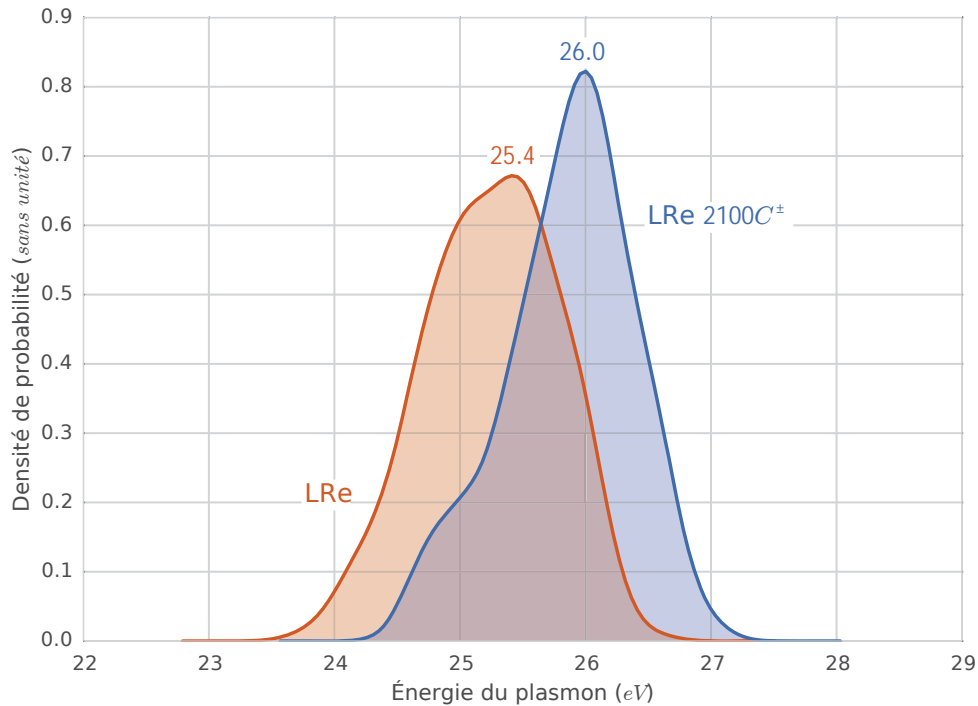


Figure 4.5.16 Comparaison des distributions d'énergie de plasmon entre le début de dépôt du LRe et du LRe traité à 2100 °C.

4.5.3 Discussion–Conclusion sur les plasmons

Dans cette partie consacrée à l'étude des énergies des pic de plasmon, nous avons vu qu'avec une taille de sonde de 1 nm, le pas entre deux mesures avait peu d'influence sur les statistiques des énergies de plasmon. Nous avons également vu que l'épaisseur d'échantillon traversée n'avait pas d'influence sur ces énergies, mais que l'altération de l'échantillon par l'amincissement ionique en avait.

En comparant la répartition en énergie de chaque échantillon, nous avons constaté que l'énergie la plus fréquente était différente pour chaque échantillon. Le point intéressant de cette étude concerne le LRe traité à 2100 °C puisque celui-ci nous donne deux valeurs de plasmon différentes pour une même distance réticulaire \bar{d}_{002} . Cela est en effet surprenant puisque des travaux antérieurs ont montré que l'énergie de plasmon décroissait avec la diminution de la distance réticulaire[54] en cohérence avec le fait que l'énergie de plasmon soit sensible à la densité électronique par unité de volume de l'échantillon[55]. La différence entre les échantillons étudiés par **Ref. [54]** et les nôtres est la porosité de certains matériaux comme le LL et la fin de dépôt du LRe traité à 2100 °C. La **figure 4.5.17** nous montre la relation que nous

obtenons entre l'énergie de plasmon et la distance réticulaire déterminée par les franges de réseau \bar{d}_{002} (*locale*). Nous pouvons voir deux types de relations linéaires : une pour les matériaux non poreux (LL et fin de dépôt du LRe traité à 2100 °C) et une pour les matériaux poreux (les autres pyrocarbones).

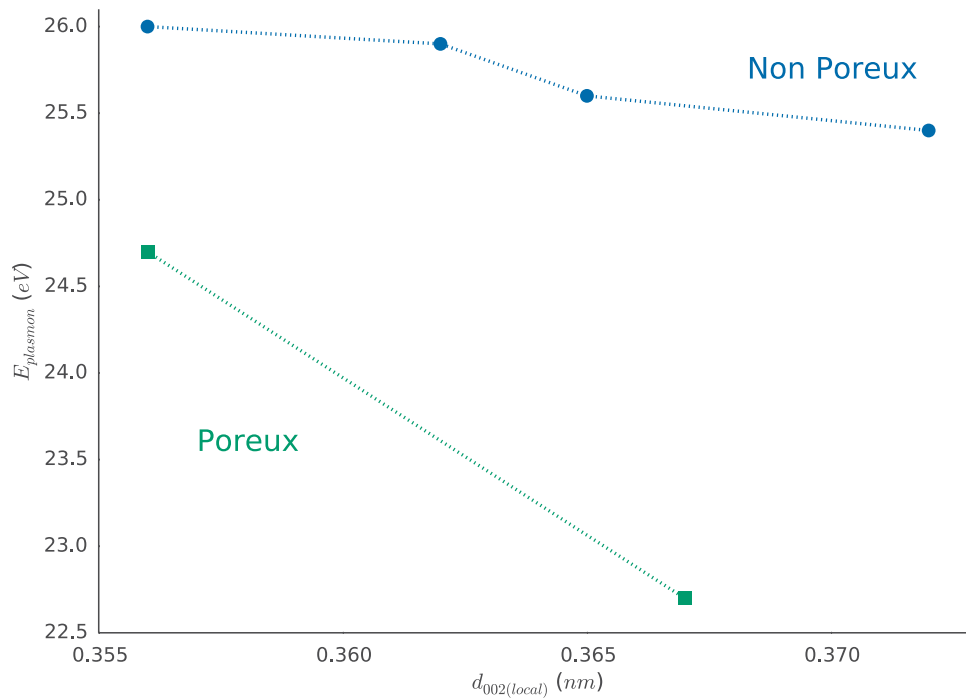


Figure 4.5.17 Corrélation entre le l'énergie du plasmon et la distance réticulaire \bar{d}_{002} .

Puisque l'énergie du plasmon semble être influencée par la porosité du matériau nous pouvons utiliser le taux de défauts ρ comme paramètre rendant compte de cette propriété. En définissant un « facteur de compaction C_p » qui est l'inverse du produit du taux de défauts avec la distance réticulaire, nous obtenons à nouveau une relation monotone entre ce paramètre et l'énergie du plasmon (**figure 4.5.18**). Nous pouvons cependant voir sur cette figure que ρ est le paramètre dominant dans cette relation, puisque l'allure de la courbe est quasiment identique si on ne considère que ce dernier. Ce paramètre pourrait donc être intéressant à corrélérer avec d'autres propriétés du matériau.

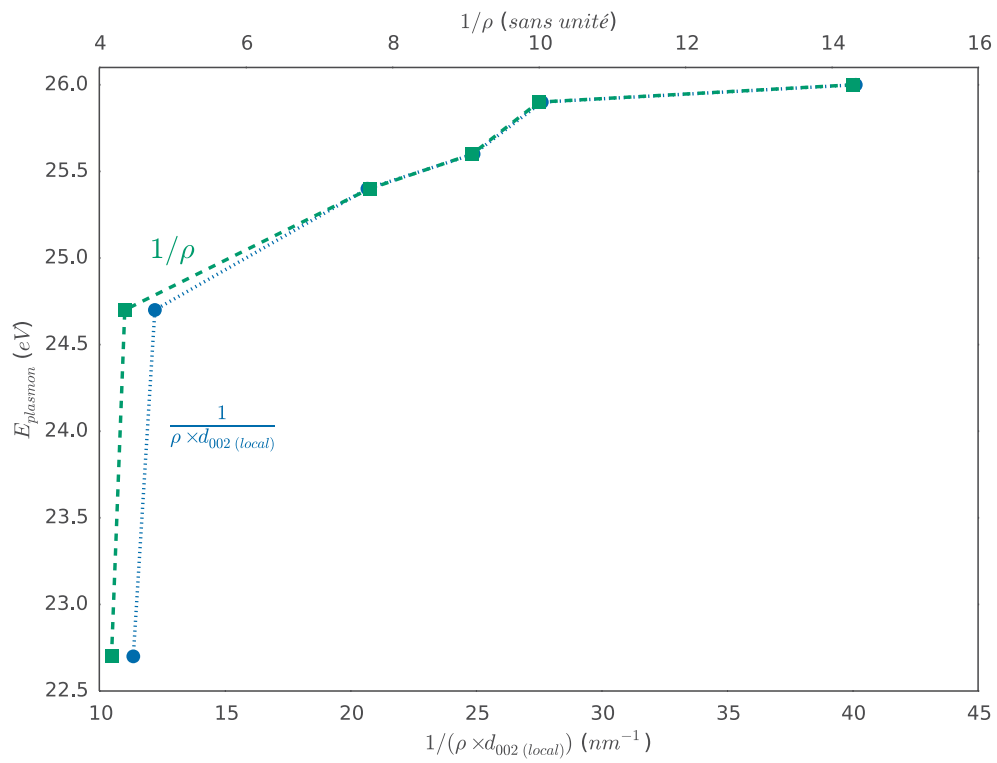


Figure 4.5.18 Corrélations entre l'énergie du plasmon et les taux de défauts ρ (carrés et échelle du haut) et de compaction C_p (cercles et échelle du bas).

Conclusion générale

L'étude présentée dans ce mémoire se proposait de trouver des indicateurs quantitatifs permettant de classer de manière univoque les pyrocarbones anisotropes, représentés par trois échantillons représentatifs de trois types préalablement identifiés comme différents par les études antérieures : Laminaire Rugueux (LR), Laminaire Lisse (LL), et Laminaire Régénéré (LRe). Afin de répondre à cette problématique, plusieurs approches faisant appel à toute l'expertise du CEMES dans l'analyse fine des matériaux ont été explorées.

La première approche consistait à utiliser la spectroscopie Raman afin de déterminer de manière simple et rapide (étant donné que cette technique ne nécessite pas de préparation particulière de l'échantillon) la taille intra-planaire L_a des cristallites en utilisant la célèbre loi de [Tuinstra et Koenig](#) étendue par [Cançado et al.](#). L'exploitation d'un spectre Raman au premier ordre d'un matériau graphénique de petite taille de cristallites a rapidement montré que l'ajustement du signal était une étape délicate menée de différentes manières selon les auteurs. Nous avons donc proposé une décomposition originale de la bande D en deux lorentziennes de largeurs différentes et partageant la même position donnant des résultats satisfaisants. En effet, cette décomposition permet d'obtenir un ajustement correct, cohérent avec le phénomène de double résonance dont est issue la bande D , ceci sans introduire de nouvelles bandes dont l'origine et le comportement dispersif avec la longueur d'onde excitatrice (énergie excitatrice) ne s'appuie sur aucune considération physique.

Nous avons interprété la bande la plus large comme étant la manifestation d'un phénomène de double diffusion de l'électron (ou du trou) impliqué dans le processus de double résonance, lorsque la taille des cristallites devient suffisamment petite pour être comparable au double de la distance maximale que cette (pseudo-)particule peut parcourir au cours de sa durée de vie limitée. Cette interprétation a fait l'objet d'une première publication dans le *Journal of Applied Physics A*[56]. Nous avons ainsi pu observer que nos pyrocarbones suivaient une loi comparable à la loi de [Tuinstra et Koenig](#) (jusqu'à une taille L_a minimale de 2,5 nm).

Malgré le succès apparent de ces observations, le comportement de cette loi en fonction de la longueur d'onde excitatrice ne semblait pas correspondre aux observations faites par [Cançado et al.](#) sur du HOPG. Nous avons alors effectué des mesures complémentaires sur une série de recuits de coques de brai. Ces mesures ont confirmé la dépendance du facteur de puissance de l'énergie excitatrice avec la taille des cristallites, rendant l'utilisation de cette loi difficilement interprétable lorsque la taille des cristallites est petite jusqu'à une limite de valeurs de l'ordre de 10 nm. Dans de tels cas, l'observation de la largeur de la bande G nous semble plus appropriée. Ceci d'autant plus que pour les matériaux carbonés désordonnés, cette grandeur est

souvent utilisée comme abscisse. Ce développement a fait l'objet d'une deuxième publication dans le journal *CARBON* (acceptée, à paraître).

Finalement, l'approche Raman que nous avons eue dans cette étude nous a appris que nos pyrocarbones se situaient dans un domaine de tailles de cristallites où les mécanismes d'émission des bandes *D* et *G* semblent plus complexes que dans les domaines de tailles supérieures.

Si nous avons pu mettre en évidence une approche novatrice qui, appliquée à d'autres matériaux que les pyrocarbones, montre à quel point l'opérateur effectuant l'ajustement joue un rôle, l'utilisation de nos indicateurs séparément (rapport I_D/I_G et largeur de la bande *G*) ne permet pas d'avoir une réponse unique. La poursuite de ce travail devra forcément associer au moins ceux indicateurs des spectres Raman pour espérer déterminer la taille des cristallites avec une précision acceptable. Il devra s'intéresser aussi au rôle des hétéroatomes que semble avoir révélé la comparaison entre pyrocarbones et cokes de brai (dans le domaine de la carbonisation secondaire), et dont la présence pourrait être la cause de ce que ces deux familles de matériaux ne suivent pas le même chemin pour toutes les corrélations — par exemple, $b = f(La)$, ou $I_D/I_G = f(1/L_a)$.

La deuxième approche de ce travail de thèse était double. D'une part, elle était de tirer parti des différents modes de microscopie électronique pour caractériser les carbones étudiés. D'autre part elle était de tester si un protocole de caractérisation multi-échelle basé sur la microscopie électronique par transmission mis au point par un travail antérieur sur des carbones d'un autre type (pyrocarbones isotropes) était assez général pour s'appliquer aux carbones anisotropes.

La première technique à avoir été mise en œuvre fut la diffraction électronique. Grâce à elle, nous avons pu voir que les angles d'ouverture des arcs 002 étaient bien différents d'un échantillon à l'autre et qu'au sein de ceux-ci, cet angle pouvait être différent entre le début et la fin du dépôt, allant même du simple au double pour certains échantillons. C'est la différence de texture entre les début et fin de dépôt des échantillons qui en est à l'origine et cela révèle également la différence de mode de croissance entre les échantillons (présence ou absence de cônes ; taille des cônes ; avec le temps de dépôt, perte partielle de l'anisotropie initiale dans le cas des LRe ou au contraire établissement progressif d'une anisotropie générale dans le cas des Laminaires Rugueux, etc). À la condition de quelques ajustements mineurs, la méthode d'exploitation quantitative des diagrammes de diffraction électronique préalablement mise au point s'est avérée tout à fait utilisable pour nos matériaux particuliers.

La deuxième technique que nous avons utilisée fut le fond noir 002. Cette technique permettant de repérer les domaines anisotropes selon leur orientation nous a permis d'observer un grand nombre de cônes de croissance pour les échantillons de Laminaire Rugueux (LR) et régénérés (LRe), le premier avec de grands cônes et le second de très petits. Le Laminaire Lisse n'en présente pas. La nature très fortement

anisotrope de certains des matériaux étudiés (Laminaires Rugueux et Régénéré) et leurs grands domaines de même orientation ont mis en évidence les limitations de la procédure préalablement mise au point d'exploitation quantitative des images de fond noir dans ce cas de figure. Le contournement de ces limitations par différents moyens sont évoqués pour permettre une évolution future du programme menant à des résultats concluants pour ce type de matériaux (carbones graphéniques fortement anisotropes). Par contre, le Laminaire Lisse (LL) étant un échantillon relativement isotrope, le programme a pu en extraire le taux d'isotropie (0.44).

Un troisième et dernier volet de l'exploitation multi-échelle des données MET a consisté à utiliser l'imagerie en haute-résolution pour observer les franges de réseau du carbone et mesurer les longueurs de frange L_2 (longueur moyenne de frange 002 continue et distordue). Le protocole de la méthode préalablement mise au point s'est avéré applicable aux images de nos matériaux quel que soit leur degré d'anisotropie. Cependant, l'étude de L_2 apporte une réflexion à mener sur la relation qui existe entre la longueur des franges mesurée avec cette méthode et la mesure des tailles de cristallite L_a mesurée avec la diffraction des rayons X/diffusion de neutrons. Les longueurs de L_2 , puisque caractérisant les franges distordues, étant en principe supérieures aux dimensions L_a des domaines cohérents, dans lesquels les plans d'atomes ne peuvent être que raides, la mesure de L_a semble en effet être largement surestimée par rapport aux longueurs de franges (plutôt que le contraire, car la mesure de ces dernières est a priori plus fiable puisqu'issue de l'observation directe, par opposition aux méthodes diffractométriques ou spectroscopiques).

Enfin, nous avons regardé le comportement des énergies des pics de plasmon de nos échantillons. La relation de linéarité entre cette énergie et la distance réticulaire \bar{d}_{002} précédemment établie au laboratoire (Travail de thèse de Laffont [54]) n'est pas retrouvée lorsque la porosité du matériau devient significative. Cette dernière doit donc être prise en compte d'une certaine manière pour pouvoir comparer les échantillons entre eux. Nous avons proposé un facteur de « compaction C_p » dans ce but. Ce dernier permet de retrouver une relation monotone entre l'énergie du plasmon et lui-même, sans pour autant apporter une relation permettant de servir d'abaque. Une confirmation avec un large échantillonnage de matériaux graphéniques variés serait nécessaire pour cela.

Ainsi, pour répondre aux besoins de nos partenaires bordelais du projet Pyro-MaN en caractéristiques quantifiées à l'échelle nanométrique de la texture et de la nanotexture des pyrocarbones laminaires, ce travail a associé essentiellement la microscopie électronique et la spectroscopie Raman. À partir de nos observations, nous avons montré qu'une approche différente avait sa place pour l'analyse des spectres Raman de matériaux carbonés à petits domaines. Elle permet d'avoir une alternative physiquement acceptable à l'utilisation de 5 Lorentziennes et aide par conséquent à évaluer avec un nouveau regard les corrélations observées dans les publications

antérieures. D'un autre côté, l'approche utilisée en microscopie électronique n'a pas été complètement novatrice, elle n'en a été pourtant pas moins indispensable dans notre consortium, afin de caractériser finement les pyrocarbones. Ces données ont permis à nos partenaires de générer des images réalistes à partir de simulations.

Au-delà de la seule problématique de caractérisation des pyrocarbones laminaires liée au projet PyroMaN, l'étude de la détermination de la taille de cristallite L_a est le point général majeur abordé par le travail de cette thèse. Elle commence par une réflexion menée sur la manière de déterminer cette caractéristique par le biais de la diffraction des rayons X. La forme asymétrique caractéristique de la raie 10 des carbones turbostratiques étant issue de phénomènes autres que ceux conduisant à la formule de Scherrer qui est habituellement utilisée pour les mesures de taille de cristallites, une autre approche doit être employée. La méthode de référence dans ce cas de figure est celle de Warren publiée en 1941 car elle est semblable à celle de Scherrer en ne changeant qu'un facteur dans la formule. Cependant, nous avons vu que la transition de l'ordre turbostratique à l'ordre graphitique et donc d'une méthode à l'autre posait quelques problèmes de linéarité ainsi que de principe. Nous avons exploré une approche « mixte » qui permet de prendre en compte les phénomènes intervenant dans le processus de graphitisation tout en conservant une certaine forme de simplicité de la méthode mais elle mériterait une réflexion et confrontation plus approfondie. Cette réflexion sur la taille des cristallites L_a a été poursuivie dans notre travail sur le Raman, ce qui a conduit aux résultats cités précédemment. Enfin, l'étude des franges de réseau en Microscopie Électronique en Transmission a apporté ses interrogations quant à la relation qui existe entre celles-ci et la mesure des rayons X. Ces interrogations sont la traduction d'une problématique évoquée de façon récurrente dans la littérature et qui n'a pas encore trouvé de réponse pleinement satisfaisante, et qui est liée à la compréhension de la nature exacte des paramètres tirés du traitement des données obtenues par les diverses méthodes habituellement utilisées pour la caractérisation des carbones — méthodes interférométriques comme l'imagerie de franges de réseau en MET, spectroscopiques comme le Raman, et diffractométriques (RX, électrons, neutrons). À partir de quel degré de distorsion un plan de graphène vu comme déformé en imagerie de franges de réseau n'est-il plus vu comme faisant partie d'une entité cohérente unique par une méthode de diffraction ? La spectroscopie Raman verra-t-elle une distorsion — dans une certaine mesure possible dans les graphènes sans avoir à recourir à la présence de lacunes, hétéro-atomes, carbone sp^3 , ou pentagones — comme un défaut susceptible de provoquer le phénomène de double diffusion du photo-électron identifié lors de notre étude ? Et si oui, à partir de quel degré de déformation ? Encore une fois, la flexibilité des graphènes, propriété rare pour des plans d'atomes constitutifs d'entités cristallines et qui contribue à faire que les matériaux carbones sont si particuliers, est probablement à l'origine des désaccords apparents entre méthodes, au moins pour ce qui est de la quantification des L_a . Un travail de caractérisations croisées à partir

de plusieurs méthodes, effectué sur une série homogène d'échantillons texturalement et chimiquement simples dans un premier temps, de plus en plus complexes ensuite, et associé à la modélisation des spectres, images, et matériaux est nécessaire pour parvenir à comprendre ces aspects. C'est un travail lourd et fondamental, ce qui explique sans doute qu'il ne s'est encore trouvé personne pour le mener à bien, mais qui serait indispensable à l'établissement d'une méthodologie de description quantitative des carbones.

Bibliographie

- 1 Iijima, S. (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348), 56–58.
- 2 Radushkevich, L. and Lukyanovich, V. (1952). O strukture ugleroda, obrazujucesja pri termiceskom razlozenii okisi ugleroda na zeleznom kontakte. , pp. 88–95.
- 3 Monthieux, M. and Kuznetsov, V. L. (2006). Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes ?. *Carbon*, 44(9), 1621–1623.
- 4 Tuinstra, F. and Koenig, J. L. (1970). Raman spectrum of graphite. *The Journal of Chemical Physics*, 53(3), 1126–1130.
- 5 Cançado, L., Takai, K., Enoki, T., Endo, M. and Kim, Y. A. et al. (2006). General equation for the determination of the crystallite size l_a of nanographite by raman spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 88(16), 163106.
- 6 Bourrat, X., Fillion, A., Naslain, R., Chollon, G. and Brendlé, M. (2002). Regenerative laminar pyrocarbon. *Carbon*, 40(15), 2931–2945.
- 7 Delhaes, P. (2009). *Solides et matériaux carbonés. 1, 1.*. Paris : Lavoisier.
- 8 Vorpagel, E. R. and Lavin, J. G. (1992). Most stable configurations of polynuclear aromatic hydrocarbon molecules in pitches via molecular modelling. *Carbon*, 30(7), 1033–1040.
- 9 Oberlin, A. (1984). Carbonization and graphitization. *Carbon*, 22(6), 521–541.
- 10 Cerutti, M., Uebersfeld, J., Millet, J. and Parisot, J. (1960). Propriétés physico-chimiques de coques cuits à différentes températures. , 57, 907–11.
- 11 Millet, J., Millet, J. and Vivares, A. (1963). Composition chimique des coques et graphitisation. , 60, 553–62.
- 12 Warren, B. E. (1941). X-ray diffraction in random layer lattices. *Physical Review*, 59(9), 693–698.
- 13 Warren, B. E. and Bodenstein, P. (1966). The shape of two-dimensional carbon black reflections. *Acta Crystallographica*, 20(5), 602–605.
- 14 Méring, J. and Maire, J. (1965). *Les Carbones*, volume 1. A. Pacault edition Masson.
- 15 Vidano, R. and Fischbach, D. B. (1978). New lines in the raman spectra of carbons and graphite. *Journal of the American Ceramic Society*, 61(1-2), 13–17.
- 16 Piscanec, S., Lazzeri, M., Mauri, F., Ferrari, A. C. and Robertson, J. (2004). Kohn anomalies and electron-phonon interactions in graphite. *Physical Review Letters*, 93(18), 185503.
- 17 Vidano, R., Fischbach, D., Willis, L. and Loehr, T. (1981). Observation of raman band shifting with excitation wavelength for carbons and graphites. *Solid State Communications*, 39(2), 341–344.

- 18 Baranov, A. V., Bekhterev, A. N., Bobovich, Y. S. and Petrov, V. I. (1987). Interpretation of certain characteristics in raman spectra of graphite and glassy carbon. *Optics and Spectroscopy*, 62, 612–616.
- 19 Kürti, J., Zólyomi, V., Grüneis, A. and Kuzmany, H. (2002). Double resonant raman phenomena enhanced by van hove singularities in single-wall carbon nanotubes. *Physical Review B*, 65(16), 165433.
- 20 Thomsen, C. and Reich, S. (2000). Double resonant raman scattering in graphite. *Physical Review Letters*, 85(24), 5214.
- 21 Ferrari, A. C. and Basko, D. M. (2013). Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene. *Nature Nanotechnology*, 8(4), 235–246.
- 22 Venezuela, P., Lazzeri, M. and Mauri, F. (2011). Theory of double-resonant raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands. *Physical Review B*, 84(3), 035433.
- 23 Cançado, L. G., Pimenta, M. A., Neves, B. R. A., Dantas, M. S. S. and Jorio, A. (2004). Influence of the atomic structure on the raman spectra of graphite edges. *Physical Review Letters*, 93(24), 247401.
- 24 Basko, D. M. (2009). Boundary problems for dirac electrons and edge-assisted raman scattering in graphene. *Physical Review B*, 79(20), 205428.
- 25 Barros, E. B., Sato, K., Samsonidze, G. G., Souza Filho, A. G. and Dresselhaus, M. S. et al. (2011). D band raman intensity calculation in armchair edged graphene nanoribbons. *Physical Review B*, 83(24), 245435.
- 26 Knight, D. S. and White, W. B. (1989). Characterization of diamond films by raman spectroscopy. *Journal of Materials Research*, 4(02), 385–393.
- 27 Ferrari, A. C. and Robertson, J. (2000). Interpretation of raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Physical Review B*, 61(20), 14095.
- 28 Lucchese, M., Stavale, F., Ferreira, E. M., Vilani, C. and Moutinho, M. et al. (2010). Quantifying ion-induced defects and raman relaxation length in graphene. *Carbon*, 48(5), 1592–1597.
- 29 Casiraghi, C., Hartschuh, A., Qian, H., Piscanec, S. and Georgi, C. et al. (2009). Raman spectroscopy of graphene edges. *Nano Letters*, 9(4), 1433–1441.
- 30 Weisbecker, P., Leyssale, J.-M., Fischer, H. E., Honkimäki, V. and Lalanne, M. et al. (2012). Microstructure of pyrocarbons from pair distribution function analysis using neutron diffraction. *Carbon*, 50(4), 1563–1573.
- 31 Vallerot, J.-M., Bourrat, X., Mouchon, A. and Chollon, G. (2006). Quantitative structural and textural assessment of laminar pyrocarbons through raman spectroscopy, electron diffraction and few other techniques. *Carbon*, 44(9), 1833–1844.
- 32 Sadezky, A., Muckenhuber, H., Grothe, H., Niessner, R. and Pöschl, U. (2005). Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*, 43(8), 1731–1742.

- 33 Bernard, S., Beyssac, O., Benzerara, K., Findling, N. and Tzvetkov, G. et al. (2010). XANES, raman and XRD study of anthracene-based cokes and saccharose-based chars submitted to high-temperature pyrolysis. *Carbon*, 48(9), 2506–2516.
- 34 Vázquez-Santos, M. B., Geissler, E., László, K., Rouzaud, J.-N. and Martínez-Alonso, A. et al. (2011). Comparative XRD, raman, and TEM study on graphitization of PBO-derived carbon fibers. *J. Phys. Chem. C*, 116(1), 257–268.
- 35 Ammar, M. R. and Rouzaud, J.-N. (2012). How to obtain a reliable structural characterization of polished graphitized carbons by raman microspectroscopy. *Journal of Raman Spectroscopy*, 43(2), 207–211.
- 36 Jawhari, T., Roid, A. and Casado, J. (1995). Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon*, 33(11), 1561–1565.
- 37 Nistor, L. C., Landuyt, J., Ralchenko, V. G., Kononenko, T. V. and Obraztsova, E. D. et al. (1994). Direct observation of laser-induced crystallization of a-c :h films. *Applied Physics A : Materials Science & Processing*, 58(2), 137–144.
- 38 Beams, R., Caçado, L. G. and Novotny, L. (2011). Low temperature raman study of the electron coherence length near graphene edges. *Nano Letters*, 11(3), 1177–1181.
- 39 Wang, Y., Alsmeyer, D. C. and McCreery, R. L. (1990). Raman spectroscopy of carbon materials : structural basis of observed spectra. *Chemistry of Materials*, 2(5), 557–563.
- 40 Matthews, M. J., Pimenta, M. A., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M. S. and Endo, M. (1999). Origin of dispersive effects of the raman d band in carbon materials. *Physical Review B*, 59(10), R6585.
- 41 Maslova, O. A., Ammar, M. R., Guimbretière, G., Rouzaud, J.-N. and Simon, P. (2012). Determination of crystallite size in polished graphitized carbon by raman spectroscopy. *Physical Review B*, 86(13), 134205.
- 42 Caçado, L. G., Jorio, A. and Pimenta, M. A. (2007). Measuring the absolute raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size. *Physical Review B*, 76(6), 064304.
- 43 Barros, E. B., Son, H., Samsonidze, G. G., Souza Filho, A. G. and Mendes Filho, J. et al. (2007). Laser-energy-dependent raman scattering studies of graphitic foams. *Physical Review B*, 76(3), 035444.
- 44 Williams, D. B. and Carter, C. B. (2009). *Transmission Electron Microscopy : A Textbook for Materials Science*. Springer.
- 45 Raynal, P. I., Monthieux, M., Da Costa, J.-P. and Dugne, O. (2010). MULTI-SCALE QUANTITATIVE ANALYSIS OF CARBON STRUCTURE AND TEXTURE : III. LATTICE FRINGE IMAGING ANALYSIS. In *Proceedings of Carbon 2010*, pages id 627. États-Unis.
- 46 Raynal, P.-I. (2013). fond noir. .

- 47 Leyssale, J. M., Da Costa, J. P., Germain, C., Weisbecker, P. and Vignoles, G. L. (2012). Structural features of pyrocarbon atomistic models constructed from transmission electron microscopy images. *Carbon*, 50(12), 4388–4400.
- 48 Da Costa, J.-P., Germain, C., Baylou, P. and Cataldi, M. (2004). An image analysis approach for the structural characterization of pyrocarbons. In *Proceedings of Composite Testing (CompTest) 2004*, pages 2 pages. Bristol, United Kingdom.
- 49 Da Costa, J.-P., Germain, C. and Baylou, P. (2001). A curvilinear approach for textural feature extraction : application to the characterization of composite material images. In *Proceedings of QCAV'2001*, pages –. Le Creusot, France.
- 50 Shim, H.-S., Hurt, R. H. and Yang, N. Y. (2000). A methodology for analysis of 002 lattice fringe images and its application to combustion-derived carbons. *Carbon*, 38(1), 29–45.
- 51 Malis, T., Cheng, S. C. and Egerton, R. F. (1988). EELS log-ratio technique for specimen-thickness measurement in the TEM. *Journal of Electron Microscopy Technique*, 8(2), 193–200.
- 52 Iakoubovskii, K., Mitsuishi, K., Nakayama, Y. and Furuya, K. (2008). Thickness measurements with electron energy loss spectroscopy. *Microscopy Research and Technique*, 71(8), 626–631.
- 53 Daniels, H., Brown, A., Scott, A., Nichells, T. and Rand, B. et al. (2003). Experimental and theoretical evidence for the magic angle in transmission electron energy loss spectroscopy. *Ultramicroscopy*, 96(3–4), 523–534.
- 54 Laffont, L. (2002). *Structure et propriétés physiques de matériaux polyaromatiques par MET, EELS, et RX.* Toulouse 3.
- 55 Egerton, R. (2011). *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Springer Science & Business Media.
- 56 Mallet-Ladeira, P., Puech, P., Weisbecker, P., Vignoles, G. L. and Monthieux, M. (2014). Behavior of raman d band for pyrocarbons with crystallite size in the 2–5 nm range. *Applied Physics A*, 114(3), 759–763.
- 57 Mallet-Ladeira, P., Puech, P., Toulouse, C., Cazayous, M. and Ratel-Ramond, N. et al. (2014). A raman study to obtain crystallite size of carbon materials : A better alternative to the tuinstra–koenig law. *Carbon*, 80, 629–639.

ANNEXE A Conditions expérimentales

A.1 WAXS

Les mesures WAXS ont été réalisées sur un diffractomètre dédié à l'étude des matériaux amorphes et nanocristallins, caractérisés par une haute sensibilité mais une résolution spatiale assez faible. La longueur d'onde utilisée est celle de la raie k_{α} du molybdène (0.171069 Å), la géométrie est une géométrie cylindrique adaptée à l'étude des échantillons en capillaire.

A.2 Rayons X

Les mesures de diffraction des rayons X sur les coques ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8. Le montage expérimental était un montage de « Bragg-Brentano ». La source de radiation était une source au cuivre dont le faisceau a été filtré par du nickel pour utiliser la raie K_{α} à une longueur d'onde de 0.1541 nm. Le détecteur utilisé était un Lynxeye.

A.3 Raman

Que ce soit pour les échantillons de pyrocarbones ou de coke, les mesures ont été réalisées directement sur la surface de ces échantillons sans préparation préalable afin de ne pas être influencé par les conditions de préparation[35].

Les mesures ont été réalisées à température ambiante avec un montage en rétrodiffusion selon la configuration $Z(X, X + Y)\bar{Z}$ en notation de Porto avec X désignant le plan des graphènes. Pour éviter tout échauffement de l'échantillon — qui aurait pu conduire à une modification de sa structure — la puissance du laser à la surface de l'échantillon a été maintenue en dessous de 1 mW.

L'emploi de plusieurs longueurs d'onde a été permis grâce à l'utilisation de plusieurs spectromètres listés dans le **tableau A.I.**

Spectromètre	Dilor UV	XPlora Jobin–Yvon Horiba
Longueur d'onde (nm)	300,3/351,1	532,1/637,7/783,6
Énergie (eV)	4,13/3,53	2,33/1,94/1,58

Tableau A.I Spectromètres utilisés dans cette étude

A.4 Microscopie Électronique En Transmission

Diffraction et Fond Noir

Les clichés de diffraction et de fond noir ont été obtenus avec un *Philips CM30*. La source est un filament LaB_6 avec une tension d'extraction de 150 kV. Le diaphragme objectif a un diamètre de nm, la longueur de caméra est de 660 mm, le diamètre apparent du diaphragme de sélection d'aire est de 360 nm.

Franges de réseau et EELS

Les clichés de franges de réseau et d'acquisitions de spectres *EELS* ont été effectués à l'aide d'un *TECNAI* de *Philips* équipé d'un correcteur d'aberrations sphériques *CEOS* et d'un *GIF*^{LII}. La source d'électrons est une pointe *FEG-Schottky* avec une tension d'extraction de 100 kV. Les demi-angles de convergence α et de collection β du spectromètre étaient respectivement de 10.8 et 2.43 mrad, la dispersion de 0.05 eV/div.

^{LII} *GIF*: Gatan Image Filter

ANNEXE B Articles publiés

B.1 *Behavior of Raman D band for pyrocarbons with crystallite size in the 2-5 nm range*

Les références de cet article sont :

Mallet-Ladeira, P., Puech, P., Weisbecker, P., Vignoles, G. L. and Monthieux, M. (2014). Behavior of raman d band for pyrocarbons with crystallite size in the 2–5 nm range. *Applied Physics A*, 114(3), 759–763.

Behavior of Raman D band for pyrocarbons with crystallite size in the 2-5 nm range

Philippe Mallet-Ladeira · Pascal Puech ·
Patrick Weisbecker · Gerard L. Vignoles ·
Marc Monthieux

October 7, 2014

Abstract The pyrocarbon materials investigated here are examples of disordered graphene-based carbons whose crystallite size L_a ranges from 2 to 5 nm. This L_a size range is between two different Raman behaviors, one for which the D band broadens (for $L_a < 2$ nm) and the other for which the D band sharpens (for $L_a > 5$ nm) respectively, with increasing L_a . To fully understand the nature of the G band signal, we checked its wavelength behavior from UV to near IR. We demonstrated that the Raman spectrum is well fitted with simply two Lorentzians with various respective contributions centered at the wavenumber of the D band and a Breit-Wigner-Fano shape for the G band. Each intensity contribution for the D band varies linearly with L_a between 2 and 5 nm while the total D band intensity is nearly constant for excitation wavelengths ranging from 0.532 to 0.638 μm . On the contrary, the integrated intensity ratio D/G follows the well-known L_a^{-1} law. The two sub-bands building the D band are related to the lifetime of the electrons involved in double resonance process which can be scattered twice. Their respective occurrences therefore depend on the crystallite size L_a , when below ≈ 5 nm.

PACS 61.72.-y · 76.70.Dx · 78.30.-j · 81.05.U-

1 Introduction

Graphene-based materials are very attractive for many applications. Their very interesting electronic properties are deeply impacted by the presence of point de-

Philippe Mallet-Ladeira, Pascal Puech and Marc Monthieux
CEMES-CNRS, UPR8011, Université de Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, Toulouse,
Cedex 4, France E-mail: pascal.puech@cemes.fr

Patrick Weisbecker
CNRS, Laboratoire des Composites ThermoStructuraux, UMR 5801, 3 Allée de la Boétie,
F33600 Pessac, France

Gerard L. Vignoles
Université Bordeaux 1, Laboratoire des Composites ThermoStructuraux, UMR 5801, 3 Allée
de la Boétie, F33600 Pessac, France

fects [1] and edges [2]. As a consequence, the latter have been largely investigated. Raman spectroscopy has become one of the prominent tools for this defect analysis. For graphene-based materials, the spectrum is dominated by two bands. The first one, allowed by Raman selection rules, is called G band. The second one, called D band, is activated by defects and is due to a double resonance process [3]. The recent experimental observation and related modeling reported in Lucchese *et al* [4] prove that two domains should be considered around a defect. The extension of the lattice region electronically impacted by the presence of a defect is about 2 nm. This new vision could explain why the intermediate scale with L_a crystallite sizes around 2 nm in bulk material is so scattered [5,6]. These recent findings open a possibility for a reappraisal of the understanding and treatment of Raman spectra. Tuinstra and Koenig have observed long ago that, for carbon materials whose L_a sizes are above 3-4 nm, the ratio of the D band intensity over the G band intensity extracted from Raman spectra at 0.488 μm is related to the crystallite size L_a determined by X-Ray through $L_a = 4.4/(I_D/I_G)$ [5]. Integrated intensities have been sometimes used [7]. The analysis of large families of disordered carbon materials has been proposed by Ferrari and Robertson [8] in 2002 with two behaviors, one for $L_a < 2$ nm with I_D/I_G varying as L_a^2 based on theoretical considerations and one corresponding to the Tuinstra and Koenig law in L_a^{-1} for L_a higher than 2 nm. The full analysis of the case of $L_a \approx 2$ nm has been addressed experimentally by many approaches leading to empirical laws, but the physical explanation of the change in the relation between L_a and I_D/I_G in the transition domain ($2 \text{ nm} < L_a < 5 \text{ nm}$) is still missing.

Besides, fitting the bands in a Raman spectrum has always been a difficult task. Every Raman specialist around the world has developed his own procedure. Usually, several sub-bands are added until the spectrum is well described [9–11] without any physical consideration. The major problem with this strategy is that the signal explained by the regular vibrational theory and the one coming from a double resonance effect (which is wavelength-dependent through both its intensity and energy) cannot be discriminated. To account for the variations in the background intensity around the G band and in the G band as well, a Breit-Wigner-Fano (BWF) shape has been proposed [12,8]. Indeed, structural disorder activates the phonon density of states as well, which cannot be described by a Lorentzian [8] but tends to a BWF line.

By varying the excitation wavelength from IR to UV, we were able to propose a strategy involving few adjustable parameters to fit the Raman spectra of poorly organised graphene-based carbons, as the only way to treat the Raman spectra with respect to physics. Then, we analyzed the Raman spectra of pyrocarbons using the lowest number of free parameters. The pyrocarbon materials used were quite suitable as model materials for the study as they are exhibiting L_a crystallite sizes right in the range of the above-mentioned transition domain. Thus, we discussed the two broadening values found for the D band and finally observed that the ratio of integrated intensities is better related to L_a^{-1} than the ratio of intensities.

2 Raman experiments

Three kinds of pyrocarbons were selected, and their L_a (L_{a10}) were determined by neutron diffraction. The dimension L_{a10} was extracted from the structure factor $S(Q)$ obtained by neutron diffraction [13]. The 10 band and the 004 peak were fitted with split pseudo Voigt functions using the Topas software. Peaks full width at half maximum (FWHM) were corrected for the instrumental broadening using a Ni standard also used for the wavelength determination. Thus, L_a was determined from the corrected FWHM using the Warren formula [14]. The first two pyrocarbons were obtained in an industrial oven [13]: Rough Laminar (RL, $L_a = 4.5$ nm), and Smooth Laminar (SL, $L_a = 3.8$ nm). The last one, obtained in a lab-scale reactor, is a Regenerative Laminar (ReL) [15], with a low L_a ($L_a = 2.8$ nm), though it is as optically anisotropic as the RL.

Raman measurements were carried out without any surface preparation in backscattering configuration at room temperature ($Z(X, X + Y)\bar{Z}$ Porto configuration, X in the layer plane). The laser power was kept low, (≈ 1 mW) in order to prevent heating. Several spectrometers were used: a Dilor UV spectrometer for wavelengths ranging from $0.275 \mu\text{m}$ to $0.364 \mu\text{m}$ (4.5 eV to 3.4 eV), a Dilor XY spectrometer with a Ar^+ laser, a T64000 Jobin-Yvon Horiba with a Kr^+ laser, and a XPlora Jobin-Yvon Horiba spectrometer for the 0.532 , 0.638 and $0.784 \mu\text{m}$ wavelengths (2.34, 1.96 and 1.54 eV respectively).

3 Wavelength measurements

In Fig. 1 are reported the Raman spectra obtained for the SL pyrocarbon (crystallite size of 3.8 nm). Both the D and G bands have been fitted by one Lorentzian each, and even if the fit is not good (we will see in the next section how to improve this), a lot of information can be learnt. The data extracted from the fit are reported in Fig. 2. The intensity of the D band lowers and its wavenumber is increased with the excitation energy. In Fig. 2.a, the value of $57 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ obtained for the slope of the wavenumber versus excitation energy is close to theoretical predictions [3]. In Fig. 2.a is also reported the G band position. It actually fluctuates but it is clear that there is no significant shift or trend within the whole excitation energy range from infrared to UV. If D' would vary independently of G, the Half Width at Half Maximum (HWHM) as well as the position of the average G band should strongly vary: this is definitively not the case. The D' band is due to an intravalley double resonance process and varies in the same way in intensity as the D band. In the present case, it appears that the D' band has merged with the G band and should not be considered anymore. This is probably due to the small phonon wavevector associated to D' in the double resonance process which is not relevant with small carbon domains. The HWHM of the D band is rather scattered, as a possible consequence of the poor fitting procedure. The apparent HWHM of the D band is nearly twice that of the G band. Finally, in Figure 2.c, the dependence [7] in E^{-4} of the I_D/I_G ratio on the excitation energy is not observed. By normalizing all the spectra with respect to the CaF_2 signal corrected from its wavelength dependence [16], we have observed a maximum of the G band intensity with the green excitation wavelength, in contrast with the case of so-called nanographite [17].

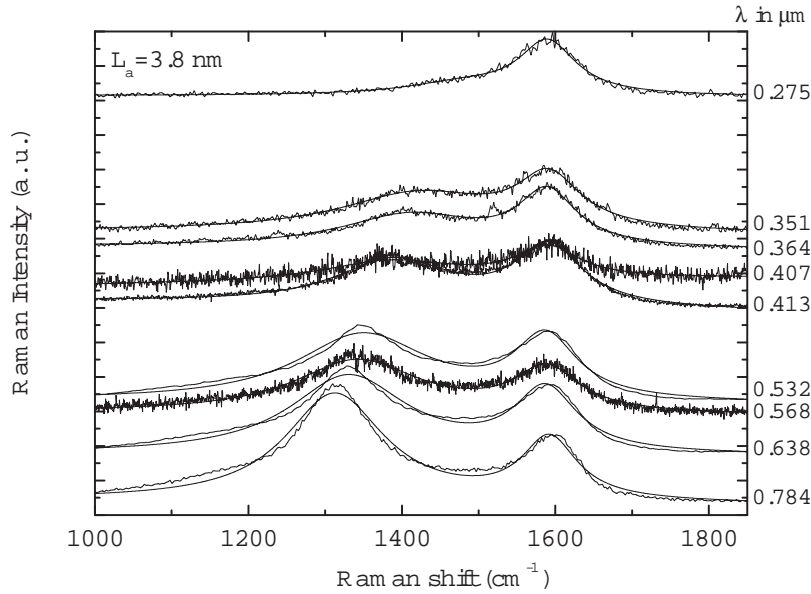


Fig. 1 Raman spectra of SL pyrocarbon ($L_a = 3.8$ nm) from UV to near infrared. The spacing between the spectra is proportional to the excitation energy. The fitting lines using one Lorentzian for each band and a linear background are also reported. The spectra have been normalized to the G band intensity.

Table 1 Energy (E), wavelength (λ), crystallite size for the broad D sub-band (L_{a2}), crystallite size for sharp D sub-band (L_{a1}), ratio of the D over G band intensities considering the broad D sub-band (I_{D2}/I_G) and sharp D sub-band (I_{D1}/I_G) (see Fig. 3). The last column corresponds to the value of $A_D/A_G \times L_a$.

E(eV)	$\lambda(\mu\text{m})$	$L_{a2}(\text{nm})$	$L_{a1}(\text{nm})$	I_{D2}/I_G	I_{D1}/I_G	$A_D/A_G \times L_a$
2.33	0.532	2.3 ± 0.2	4.9 ± 0.2	1.30 ± 0.05	1.12 ± 0.05	9.0 ± 0.5
1.94	0.638	2.5 ± 0.2	4.9 ± 0.2	1.47 ± 0.05	1.34 ± 0.05	10.7 ± 0.5

4 Fitting procedure

The density of vibrational states gives rise to an asymmetric band. Several authors [12,8] have proposed to use a BWF shape for the G band which describes well the spectra of disordered carbons. We used the same approach. The background is described here by a constant. From Fig. 1, any sub-band used to describe the D band should shift at the same rate with the excitation energy. With two Lorentzian bands flanking the D band (not shown) giving three bands, the fit is good but there is no related physical meaning and the number of free parameters is too high to obtain constancy at various wavelengths and with various samples. If we reduce the number of sub-bands down to two Lorentzians, the two bands are now centered at nearly the same position which corresponds to the D band position. One Lorentzian is broad and the other one is sharp. We have observed with all the fitted spectra that the sharp band has a HWHM very close to the value of

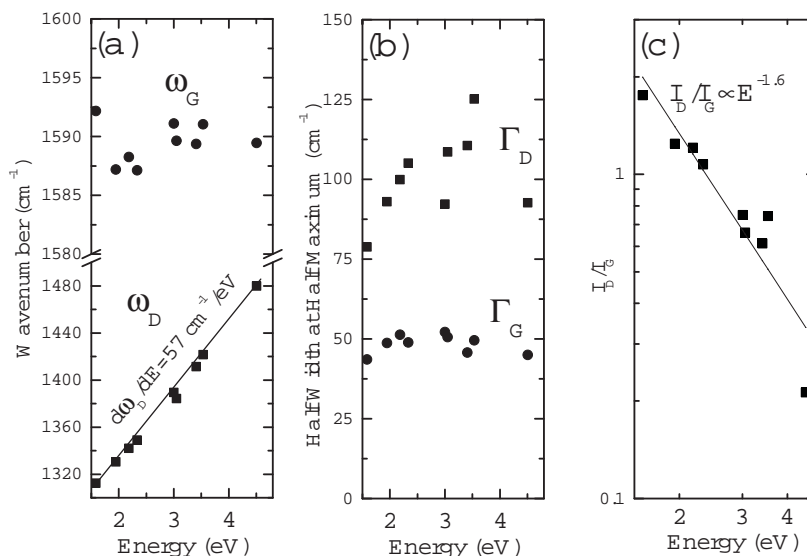


Fig. 2 Wavenumber (a) and HWHM (b) of the G and D bands deduced from the fits reported in Fig. 1 for the SL pyrocarbon. The slope for the D band wavenumber versus the energy excitation is also indicated. (c) I_D over I_G ratio versus the excitation energy in logarithmic scale and a power law fit (line).

the HWHM of the G band. In order to converge quickly, we can use only one parameter for these two quantities or keep them free. We used both strategies and found similar results with spectra obtained using 0.532 or 0.638 μm . Finally, the spectra are fitted by using the following expression:

$$I(\omega) = I_0 + I_{D1} \frac{\Gamma_{D1}^2}{(\omega - \omega_D)^2 + \Gamma_{D1}^2} + I_{D2} \frac{\Gamma_{D2}^2}{(\omega - \omega_D)^2 + \Gamma_{D2}^2} + I_G \frac{\left(1 + \frac{\omega - \omega_G}{q\Gamma_G}\right)^2}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_G}{\Gamma_G}\right)^2} \quad (1)$$

which contains 10 free parameters corresponding to a constant background (I_0), a double Lorentzian (I_{D1} , I_{D2} , Γ_{D1} , Γ_{D2}) for the D band (same wavenumber ω_D) and a BWF line for the G band (I_G , ω_G , Γ_G , q).

5 Results and discussion

In Fig. 3 are reported the Raman spectra for the three pyrocarbons studied here. The apparent ratio I_D/I_G is nearly constant and could not be explained by a Tuinstra and Koenig law. The fitting with one Lorentzian only for the D band is poor, as demonstrated by the visual difference with Fig. 1 whereas the fitting with a double Lorentzian is nearly perfect (Fig.3). Hence, it is clear that the D band is due to two contributions: a sharp one ($\Gamma_{D1} = 42 \pm 4 \text{ cm}^{-1}$) and a broad one ($\Gamma_{D2} = 180 \pm 20 \text{ cm}^{-1}$). In Fig. 4.a is reported the intensity-based I_D/I_G versus

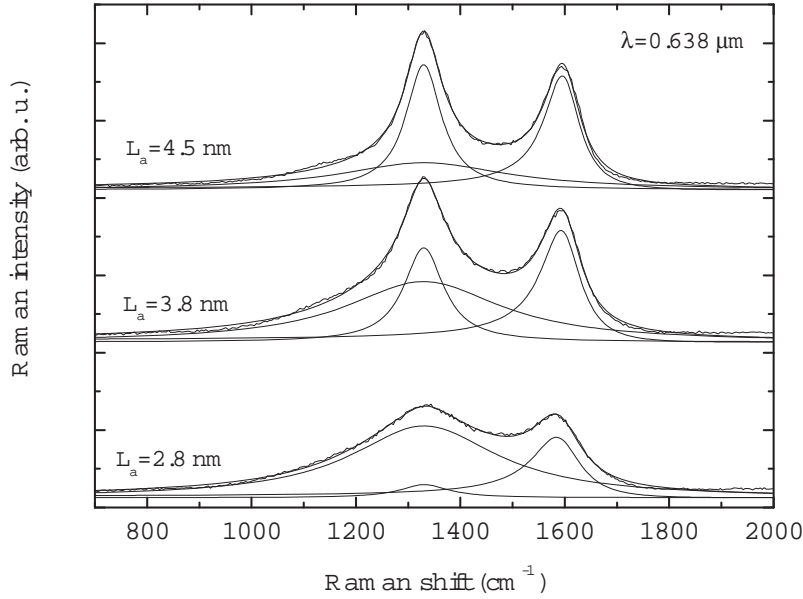


Fig. 3 Raman spectra at room temperature with $\lambda=0.638 \mu\text{m}$, along with the fitting curves and the decomposition in 3 bands (two Lorentzians for the D band and a BWF for the G band) according to eq. 1. The fitting is nearly perfect.

the crystallite size and a linear behavior is observed. Two characteristic values are obtained for L_a : the value L_{a1} where the sharp D band is visible and the value L_{a2} where only a broad D band is observed. The crystallite size can then be estimated considering the extreme values I_{D1}/I_G for $L_a = L_{a1}$ and I_{D2}/I_G for $L_a = L_{a2}$.

We have also considered the green excitation wavelength at $0.532 \mu\text{m}$. The values are reported in Table 1. Going from green to red, the D band intensity increases as expected. However, the variation of the intensity ratio in E^{-4} proposed by Caçado *et al* [7] is still not observed. In Fig. 4.b are reported the integrated intensities versus the crystallite size. The law in L_a^{-1} is also indicated. For the BWF line corresponding to the coupling of an excitation with a continuum, the G band area is supposed to be proportional to the product of intensity by broadening.

$$\frac{A_D}{A_G} = \frac{I_{D1} \times \Gamma_{D1} + I_{D2} \times \Gamma_{D2}}{I_G \times \Gamma_G} \quad (2)$$

While the product $I_D/I_G \times L_a$ is not constant, the product $A_D/A_G \times L_a$ is nearly constant. The law (see Table 1) is:

$$L_a = \frac{10.7 \pm 0.5}{\frac{A_D}{A_G}} \quad \text{with} \quad \lambda = 0.632 \mu\text{m} \quad (3)$$

The Tuinstra and Koenig law ($E = 2.54 \text{ eV}$) [5] could be modified to deal with integrated intensities: $L_a \leq 8.8 (A_D/A_G)^{-1}$ as $\Gamma_D \leq 2 \times \Gamma_G$ with two Lorentzians. With $E = 2.54 \text{ eV}$, the value of 8.8 is replaced in Caçado *et al* [7] by 13.5, nearly

the double of the previous value. If we correct this value using the Scherrer factor ($K=0.9$, 3D ordering) instead of the Warren factor [14] ($K=1.84$, turbostratic stacking) misused in the cited paper [7] to obtain the crystallite size, all the data become consistent. The probability of the whole process is thus represented by the integrated intensity as expected.

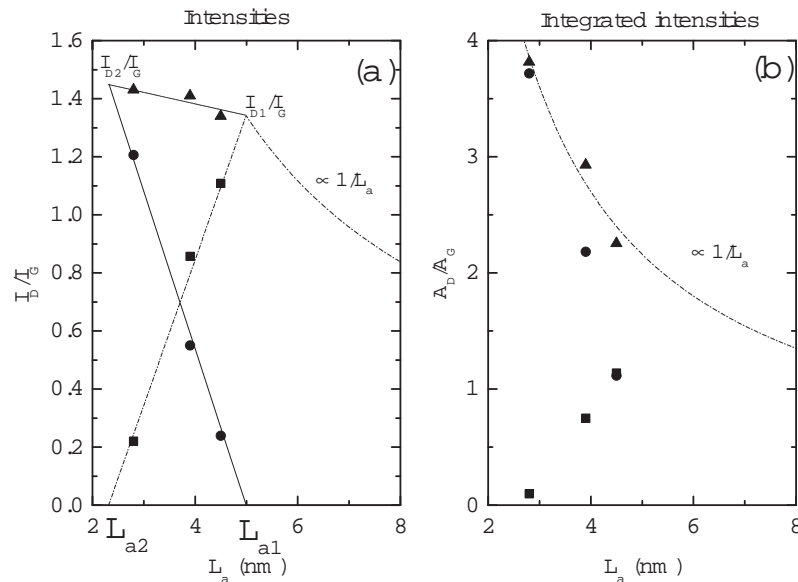


Fig. 4 (a) I_D over I_G ratio from Fig. 3. The decomposition of the D band in (1) a sub-band labelled 1 with a HWHM value very close to that of the G band value with a related crystallite size limit L_{a1} (squares) and (2) in a sub-band labelled 2 with a large HWHM and a related crystallite size limit L_{a2} (dots). The sums of both contributions are represented by triangles. The I_D/I_G regime for $L_a > 5$ nm is also indicated. (b) same as in (a) but with the integrated intensity A .

In Lucchese *et al*'s paper [4], the modeling of I_D/I_G for irradiated graphene is characterized by two quantities corresponding to the structurally disordered region ($r_s = 1$ nm) and the surrounding ordered region characterized by the relaxation length $l = 2$ nm close to theoretical estimates [18]. Recent experimental findings [19] show that the coherence length of the photoexcited electron for the D band in graphene is equal to 3 nm at room temperature. Casiraghi *et al* [20] have estimated the length scale using the uncertainty principle to be 4 nm. In pyrocarbons, each crystallite is bridged to its neighbors by a defect line, few (typically 1-3) carbon-atom thick, *i.e.*, in the range of 0.5 nm or below. This is supported by the high resolution TEM images obtained for long on this well-studied category of materials (for instance [21]). Consequently, L_{a1} and L_{a2} are not related to the extension of the disordered region. If two edges of a same crystallite are closer to each other than $L_{a1} = 4.9$ nm, the electron in the double resonance process is scattered twice. This length of 4.9 nm is close to the length scale obtained with graphene.

Theoretically, Barros *et al* [22] have analyzed multiple scattering effects which reduce the D band intensity for size lower than 16 nm but the HWHM is not discussed. We have applied the same treatment to spectra of multiwall carbon nanotubes (Graphistrength C100 from Arkema company). We found a HWHM of 32 cm^{-1} for D_1 sub-band while the same jump is observed to the HWHM of the D_2 sub-band which is close to 180 cm^{-1} . Therefore, our decomposition should be valid with many carboneous materials. It is worth noting that these HWHM are not sensitive to the excitation energy. It is very likely that the jump in the HWHM value is due to the number of scatterings. The linear behavior observed here is a direct consequence of the scattering length. As the D_1 and D_2 sub-band wavenumbers shift with the exciting energy at the same rate, it is difficult to consider that another phonon branch is at the origin of D_2 . With our interpretation, single scattering events correspond to the HWHM of 42 cm^{-1} while double scatterings correspond to 180 cm^{-1} . By increasing the size of the crystallite, the D band originating from one electron scattered twice (D_2) is decreasing until the distance becomes long enough to have only a single scattering signal ($L_a > L_{a1} = 4.9 \pm 0.2 \text{ nm}$). The associated lifetime was about 5 fs using a Fermi velocity of $1 \times 10^6 \text{ m.s}^{-1}$. Calculations including multiple scatterings and interferences would certainly definitively validate this interpretation.

6 Conclusion

In conclusion, the wavelength dependence of the Raman spectra of graphene-based carbon materials with L_a values below 5 nm shows that the width of the G band is constant and that all the components of the D band are due to double resonance processes as their intensities and positions are affected by the excitation energy. The D band has to be decomposed in two contributions centered at the same wavenumber, whose respective occurrences depend on the average crystallite size L_a . This approach reduces the number of free parameters and gives a new insight. The width of the D sub-bands is interpreted as dependent on the number of scatterings as the value jumps from 42 cm^{-1} (single scattering) to 180 cm^{-1} (double scattering). We found a characteristic length of $4.9 \pm 0.2 \text{ nm}$ which is tentatively associated to the mean free path of the excited electron in our material, beyond which only single scattering events can occur. The integrated intensities of the D over G band ratio allows finding the crystallite size accurately.

Acknowledgements This work was supported by the ANR-funded project ANR-2010-BLAN-929 PyroMaN and the Aerospace Valley network. M. Lalanne, G. Chollon and A. Delcamp (SNECMA) are acknowledged for the sample preparation.

References

1. L.G. Cançado, A. Jorio, E.H. Martins Ferreira, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, M.V.O. Moutinho, A. Lombardo, T.S. Kulmala, and A.C. Ferrari, *Nano Lett.* 11, 3190 (2011)
2. C. Casiraghi, A. Hartschuh, H. Qian, S. Pisanec, C. Georgi, A. Fasoli, K. Novoselov, D. Basko, A. C. Ferrari, *Nano Lett.* 9, 1433 (2009)
3. J. Maultzsch, S. Reich, and C. Thomsen, *Phys. Rev. B.* 70, 155403 (2004)

4. M.M. Lucchese, F. Stavale, E.H. Martins Ferreira, C. Vilani, M.V.O. Moutinho, R.B. Capaz, C.A. Achete and A. Jorio, *Carbon* 48, 1592 (2010)
5. F. Tuinstra and J.L. Koenig, *J. Chem. Phys.* 53, 1126 (1970)
6. D.S. Knight and W.B. White, *J. Mater. Res.* 4, 385 (1989)
7. L.G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, M. Endo, Y.A. Kim, H. Mizusaki, A. Jorio, L.N. Coelho, R. Magalhães-Paniago, and M.A. Pimenta, *Appl. Phys. Lett.* 88, 163106 (2006)
8. A.C. Ferrari and J. Robertson, *Phys. Rev. B.* 61, 14095 (2000)
9. M.R. Ammar and J.N. Rouzaud, *J. Raman Spec.* 43, 207 (2012)
10. T. Jawhari, A. Roid, and J. Casado, *Carbon* 33, 1561 (1995)
11. A. Sadezky, H. Muckenhuker, H. Grothe, R. Niessner, and U. Pöschl, *Carbon* 43, 1731 (2005)
12. D.G. McCulloch, S. Praver, and A. Hoffman, *Phys. Rev. B.* 50, 5905 (1994)
13. P. Weisbecker, J.M. Leyssale, H.E. Fischer, V. Honkimäki, M. Lalanne, G.L. Vignoles. *Carbon* 50, 1563 (2012)
14. B.E. Warren BE, *Phys. Rev* 59, 693 (1941)
15. X. Bourrat, A. Fillion, R. Naslain, G. Chollon and M. Brendle, *Carbon* 40, 2931 (2002)
16. M. Grimsditch, M. Cardona, J.M. Calleja and F. Meseguer, *J. Raman Spec.* 10, 77 (1981)
17. L.G. Cançado, A. Jorio, and M.A. Pimenta, *Phys. Rev. B* 76, 064304 (2007)
18. D.M. Basko, *Phys. Rev. B* 79, 205428 (2009)
19. R. Beams, L.G. Cançado, and L. Novotny, *Nano Lett.* 11, 1177 (2011)
20. C. Casiraghi, A. Hartschuh, H. Qian, S. Pisanec, C. Georgi, A. Fasoli, K. Novoselov, D. Basko, and A. C. Ferrari, *Nano Lett.* 9, 1433 (2009)
21. A. Oberlin, *Carbon* 40, 7 (2002) 7
22. E. B. Barros, K. Sato, Ge. G. Samsonidze, A. G. Souza Filho, M. S. Dresselhaus, and R. Saito, *Phys. Rev. B* 83, 245435 (2011)

B.2 *A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials : a better alternative to the Tuinstra-Koenig law*

Les références de cet article sont :

Mallet-Ladeira, P., Puech, P., Toulouse, C., Cazayous, M. and Ratel-Ramond, N. et al. (2014). A raman study to obtain crystallite size of carbon materials : A better alternative to the tuinstra-koenig law. *Carbon*, 80, 629–639.

Il contient les ajustements de spectre pour les coques et pyrocarbones à différentes longueurs d'ondes.

A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: a better alternative to the Tuinstra-Koenig law

Philippe Mallet-Ladeira¹, Pascal Puech^{1*}, Constance Toulouse², Maximilien Cazayous², Nicolas Ratel-Ramond¹, Patrick Weisbecker³, Gérard L. Vignoles³, Marc Monthieux¹

¹Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES), UPR-8011 CNRS, Université de Toulouse, 29 rue Jeanne Marvig, BP 94347, F31055 Toulouse, Cedex 4, France

²Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques (UMR 7162 CNRS, Université Paris-Diderot, 75205 Paris, France

³Laboratoire des Composites ThermoStructuraux (LCTS), UMR-5801 CNRS, Université Bordeaux 1, 3 Allée de la Boétie, F33600 Pessac, France

Abstract

By varying excitation energy from ultraviolet to infrared, Raman spectra obtained from both cokes and pyrocarbons revealed the evolution of each band. While the spectra of different samples can be very similar at given wavelength, the wavelength dependence should be considered for correlating spectral features to crystallite size L_a . The D' band was found to vanish in the UV range. The D band was fitted with one or two Lorentzians for crystallite sizes larger than ~ 5 nm or below respectively, both centered on the same wavenumber. Both the D band intensity and integrated intensity were accurately obtained, and used to question the range of use of the Tuinstra-Koenig law. The G band shape is well fitted and its width increases monotonously with $2 < L_a < 10$ nm. The energy dependence of I_D/I_G was found to vary with the excitation energy E_L as E_L^{-b} with $1 < b < 4$ depending on both L_a and the sample type. We question the validity of the empirical laws from the literature for having been obtained on a limited sampling and wrongly considered to remain valid over the full ranges of both L_a and wavelengths. Considering the G band width instead is emphasized.

* Corresponding author: Fax +33 (0) 5 62 25 79 99
E-mail address: puech@cemes.fr (Dr. Pascal Puech)

1. Introduction

Correlating physical properties to crystallite sizes is usual for graphene-based materials. Due to its versatility, Raman scattering is widely used for this purpose. Since 1970, Raman spectra were used to determine the crystallite sizes after the work of Tuinstra and Koenig [1] who have performed a systematic comparison between Raman spectra and X-ray data for a variety of sp^2 carbon materials. The ratio of the D band intensity (as the peak height and not the peak area) to the G band intensity (I_D/I_G) multiplied by the crystallite size L_a (in nm) was found to equal 4.4, as later confirmed by Knight and White [2]. This value was considered similar for both 515 nm (green) and 488 nm (blue) excitation wavelengths. Hence, the wavelength did not seem to be a parameter at that time. However, Mernagh *et al* [3] showed later on that the I_D/I_G ratio does depend on the excitation energy E_L . For so-called "nanographite", this L_a dependence was found to be in E_L^{-4} [4]. The same dependence was found in graphene for an average distance between defects larger than 10 nm [5]. Ferrari and Robertson performed UV to IR measurements on disordered and amorphous carbons showing a linear trend for the I_D/I_G ratio versus L_a for very small crystallite sizes ($L_a < 2$ nm) [6]. After the origin of the D band was understood in 2000 and found to be related to a double resonance process [7], this model was used in several physical processes (multiple scattering [8], active defects [9], ...). Experimentally [10] and theoretically [11,12], the mean free path l_D of the excited photoelectron interacting with the D phonon was estimated to be close to 3 nm at room temperature.

Obtaining the behavior of domains intermediate between large ($> \sim 10$ nm) and small domains seems rather difficult. In many publications, the log-log scale was used, hiding possible discrepancies. Hence, the energy dependence of the I_D/I_G ratio should be known in order to discuss the limit of the Tuinstra and Koenig's law. Unfortunately, the I_D/I_G ratio was not determined in the same way in all the papers published. Whereas Tuinstra and Koenig simply measured the height of the peaks, several authors deviated from this methodology. For example, several bands (up to five) were added in order to obtain a good fit of the spectra [13,14] thereby strongly modifying the I_D/I_G ratio. Moreover, this fitting strategy was anterior to the understanding of the D band origin, and then had become an acceptable, common use. Nowadays, it is clear that flanking the D band with other contributions at various wavenumbers has no physical meaning. In our previous work on pyrocarbons with crystallite sizes in the range $\sim 2-5$ nm [15], we proposed instead to use a double Lorentzian (a narrow one and a broad one) centered at the same wavenumber to account for the D band. This provides the advantages (i) to obtain an accurate I_D , (ii) to fit well the spectra, and (iii) to be supported by sounding physical explanations. Indeed, the width of the broad line on the one hand and that of the narrow line on the other hand have been already (and independently)

found long time ago as the limiting cases for graphite irradiated at high and low fluences respectively [16].

In this paper, we have investigated a series of pitch cokes heat-treated from 1000 to 2500°C whose average L_a size increases from 4.8 to 18.7 nm in the course of the heat-treatment as determined by X-ray diffraction, to which data from the literature were added, including and extending our previous work on pyrocarbons [15]. Raman spectra were recorded with an excitation wavelength ranging from UV (300 nm) to IR (785 nm) and the first order spectra (800-2000 cm^{-1}) are presented. The wavelength dependence of the I_D/I_G ratio is thoroughly discussed with respect to the literature. The overall purpose of the paper is to propose a comprehensive methodology for understanding the Raman spectra (D, G, and D') of graphene-based materials and exploiting them to estimate the size of the perfect domains over a full scale of L_a values, ranging from ~2 nm to infinity.

2. Experiments and fitting procedures

2.1 Materials

The coke series (internal reference: GFEC-1) originates from a graphitizable coal tar pitch whose final carbonization/graphitization temperatures have ranged from 1000 to 2500°C under inert atmosphere. At 1000°C, coal tar pitch cokes typically exhibit elemental composition in the range 98% C, 0-0.5% H, 0.1-1% O, 0-1% N, 0.4-0.5% S. H, O, and N contents decrease rapidly with increasing carbonization temperature so that no or little is left at ~1500°C. Sulfur content, on the contrary, starts decreasing noticeably from 1500°C only and some amount (0.05-0.1%) can still be found at 2000°C [17,18].

Three differently textured pyrocarbons (details are reported in [19]), whose elemental composition is ~98% carbon (H for the remainder) for each, were selected with L_a in the 2-5 nm range. Due to their composition inherited from the synthesis process, they are considered as valuable references for comparison with the cokes to assess the possible role of the various heteroatoms.

2.2 X-Ray diffraction

The X-ray data were collected on a Bruker D8 Advance diffractometer equipped with the Lynxeye detector using the Cu K_α radiation at 0.1541 nm (filtered by Ni) and the Bragg-Brentano configuration. Examples of spectra obtained on the coke series are provided in Figure 1.

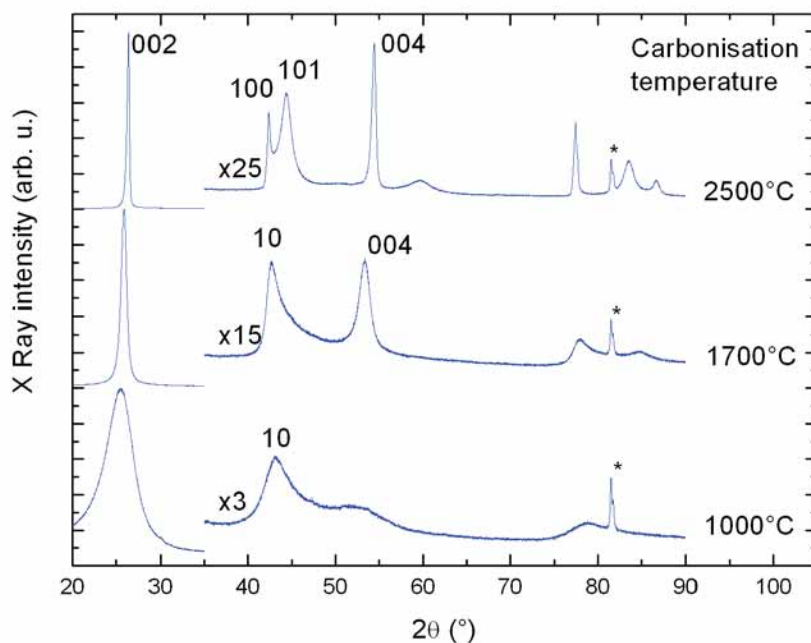


Fig. 1 - Typical X-ray diffractograms for some samples from the coke series. Scale changes are indicated in the figure. The peak labelled * comes from the sample holder.

Because of the turbostratic to graphitic evolution of the material structure in the course of the increasing carbonization mechanisms, the L_{a10} size was determined using the Scherrer equation applied to the 10 asymmetric band while taking into account the Warren correction factor (1.84) [20] for samples heat-treated at 2000°C and below, and on the 100 peak with a classical Scherrer factor (0.9) for samples annealed above 2000°C [21]:

$$L_{a10} = \frac{\lambda K}{\sqrt{(H^2 - s^2)} \cos \theta} \quad (1)$$

where λ is the X-ray wavelength, θ is the Bragg angle, K is a constant (either Warren or Scherrer factor, depending on the case), H is the FWHM of the diffraction peak, and s corresponds to the θ -dependent instrument broadening, which was determined using a standard specimen (corundum). Some minor correction accounting for the crystallite shape has been proposed [22] but it does not affect the results significantly.

Figure 1 illustrates the difference in the spectra between the turbostratic (1000°C and 1700°C) and the graphitic (2500°C) structure which is revealed by the gradual splitting of the 10 band into two symmetric peaks 100 and 101 . The turbostratic to graphitic structure transition

threshold started to be observable at 2050°C, which is fairly consistent with the literature [23]). For the 3 samples shown in Figure 1, the crystallite sizes L_a equal 4.8, 8.5 and 18.5 nm for $T = 1000, 1700$ and 2500 °C, respectively.

2.3 Raman spectroscopy

Raman spectra were acquired on a XPlora spectrometer (1.58, 1.94 and 2.33 eV) using a low laser power (1 mW) and an objective of magnitude $\times 100$. The UV data (3.53 and 4.13 eV) were obtained on a UV Dilor spectrometer using a laser power of 2 mW and an objective of magnitude $\times 40$. Other wavelengths were used but are not reported here as they simply resulted in intermediate behaviors.

In addition, low temperature (3.8 K) Raman measurements at 1.94 eV nm excitation laser line have been performed using an ARS closed-cycle He cryostat and a triple spectrometer Jobin-Yvon T64000.

Several fitting procedures were compared for selecting the most accurate one. In Fig. 2a to 2d are reported the fits of the same spectrum with 2, 3, 4 and 5 Lorentzians, respectively, as used in the literature, and compared with the procedure we have used with two Lorentzians located at the same wavenumber for the D band and a Breit-Wigner-Fano (BWF) shape for the G band. For the fitting, the Lorentzian shape corresponds to:

$$I(\omega) = I \frac{\Gamma^2}{(\omega - \omega_0)^2 + \Gamma^2} \quad (2)$$

Where I is the intensity, ω_0 the wavenumber of the phonon and Γ is the half-width at half maximum (HWHM). "Width" in the following text should be always understood as the HWHM.

The double Lorentzian shape for the D band corresponds to:

$$I_D(\omega) = I_{D1} \frac{\Gamma_{D1}^2}{(\omega - \omega_D)^2 + \Gamma_{D1}^2} + I_{D2} \frac{\Gamma_{D2}^2}{(\omega - \omega_D)^2 + \Gamma_{D2}^2} \quad (3)$$

with the same parameters as above.

The Breit-Wigner-Fano (BWF) shape for the G mode has been used for long as it is more consistent with the phonon density of states than a Lorentzian. This BWF shape approach is robust and has been used for a very large range of L_a values, from very small as in amorphous carbons [24,25] to fairly large. The BWF shape follows the equation:

$$I_G(\omega) = I_G \frac{\left(1 + \frac{\omega - \omega_G}{q\Gamma_G}\right)^2}{1 + \left(\frac{\omega - \omega_G}{\Gamma_G}\right)^2} \quad (4)$$

where q is a coupling factor. If q is large, the equation tends to a Lorentzian.

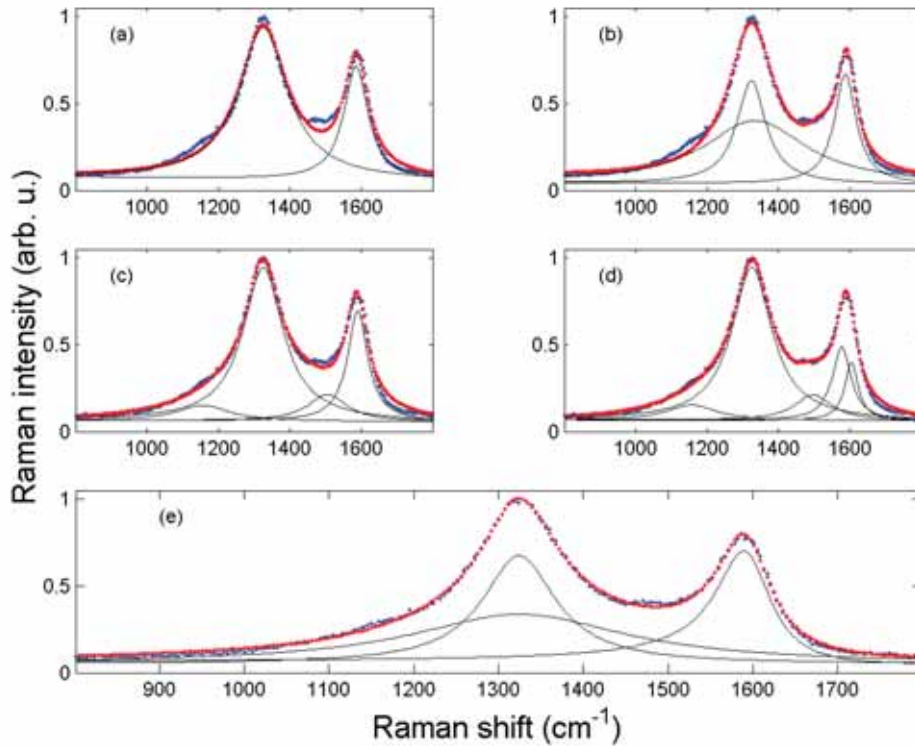


Fig. 2 - Spectrum of the pitch coke annealed at 1000°C obtained with an excitation wavelength of 638 nm. The comparison between various fitting options with 2 (a), 3 (b), 4 (c) and 5 (d) Lorentzians as used in the literature is reported. The case (e) corresponds to a double Lorentzian for the D band and a BWF shape for the G band as proposed in [15] and used in this paper. The experimental spectrum is the blue, dotted line, while the fit is the red, solid line. The slim lines are the various fitting components.

Even if the fit with two Lorentzians (Fig. 2a) is not excellent, the intensities and integrated intensities are good and well adapted. As some lack of intensity was however observed on both sides of the D band, some authors have proposed to flank the D band with one or two other bands [26]. The result can be observed in Figs. 2b and 2c, respectively. The fits are good except sometimes for the G band, so these authors have added another extra sub-band close to the G band finally resulting in a nice fit as reported in Fig. 2d. A major problem is the physical interpretation of the sub-bands. If they were corresponding to lattice vibrations, they should locate at a constant wavenumber. But from UV measurements [15], the two sub-bands flanking the D band were

clearly found to shift with the excitation energy. Considering the explanation for the D band as resulting from a double resonance process [7], there is no physical reason to consider such a kind of additional sub-bands. A more consistent alternative was proposed in [15], in which a large, additional sub-band D_2 located at the same wavenumber is superimposed to a relatively narrow, primary D_1 sub-band (Fig. 2e). D_1 and D_2 are proposed to be related to processes of single and double scattering of the photo-electron by the domain edge, respectively, within the well-known double resonance process which is responsible for the D band occurrence [7]. Therefore, the probability for this double scattering event to occur decreases as the domain size increases, with a limit for L_a equal to the length associated with the mean free path of the photoelectron involved in the double resonance process which is about ~ 5 nm. Consequently, the D_2 sub-band is as lower as it is larger, with a maximum HWHM value in the range of ~ 160 cm^{-1} corresponding to $L_a \sim 2.5$ nm (half of the mean free path), as it was found in the case of pyrocarbon materials [15]. Hence, fitting the D band with a double Lorentzian (as in Fig. 2e) should become the only acceptable practice. It has a physical meaning, and allows finding accurately the intensity of the D band as it corresponds simply to the sum of both the D_1 and D_2 intensities:

$$I_D = I_{D1} + I_{D2} \quad (5)$$

Around the K point, only phonons from the transversal optical (TO) branch have the right symmetry for the double resonant scattering [27] and lead to the strongest D Raman signal. The very weak intensity mismatches at about 1170 cm^{-1} and 1480 cm^{-1} [28] visible in Fig. 2e are simply due to the limit value of TO branch at the K and M points in the Brillouin zone (probed through the fluctuations of the \mathbf{q}_D wave vector values). Adding bands is impossible as the intensity of these bands is very weak and should be limited comparatively to the D band intensity.

3. Results and Discussion

3.1 Raman spectroscopy results

3.1.1 Cokes

The Raman spectra of the coke carbonized at 1000°C ($L_a = 4.8$ nm) for 5 different excitation wavelengths are reported in Fig. 3. The fits for the 1.58, 1.94 and 2.33 eV laser beams respectively are nearly similar with a broad D_2 sub-band, a narrow D_1 sub-band and a single G band as

explained above. At higher excitation energy (UV), the decomposition of the D band into two sub-bands could be done but is not necessary.

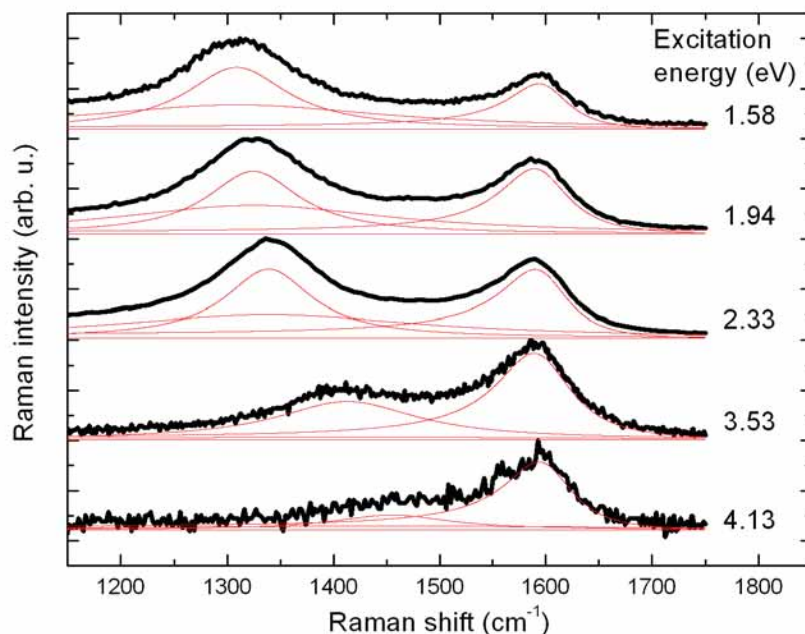


Fig. 3 - Raman spectra at various excitation energies for the pitch coke carbonized at 1000°C.

The shift rate of the D band with the increasing excitation energy is close to $55 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$. The D over G intensity ratio can be followed as a function of the excitation energy. We found that:

$$\frac{I_D}{I_G} \propto \frac{1}{E_L^{2.0}} \quad (6)$$

over the whole range from infrared to UV (where E_L is the excitation energy of the light). The broad shape of the G band is constant from infrared to UV. No additional D' band is necessary to adjust the shape of the G band (D' is due to an intra-valley double resonance process and varies in intensity in the same way as the D band for a given excitation wavelength). The D' band involves a shorter q vector than the D band. Typically, q_D for the D band is of the order of the KK' distance in the reciprocal space ($17 \times 10^9 \text{ m}^{-1}$) while $q_{D'}$ equals $E_L/\hbar v_F$ (Fermi velocity), which is typically 1/6 of q_D in the visible range. If we roughly compare $q_{D'}$ to $2\pi/L_a$, they become equal for $L_a = 2 \text{ nm}$. Experimentally, we found that when $L_a < \sim 10 \text{ nm}$, the D' band no longer exists because the G and D' bands merge and constitute a single band. Considering this explanation, this value of

8-10 nm is valid for visible light and could be lower with an infrared excitation, as shown in Figure 4.

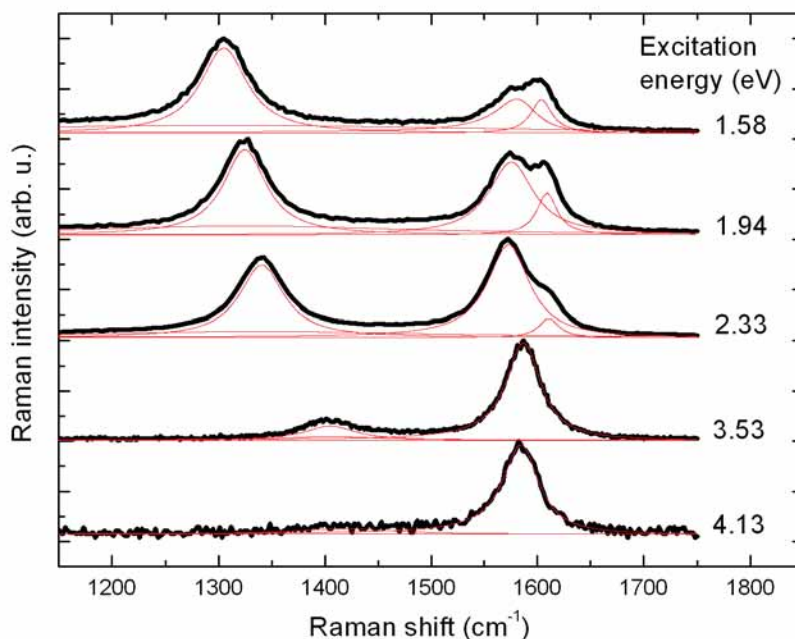


Fig. 4 - Raman spectra at various excitation energies for the pitch coke carbonized at 1700°C. The random shift of the G band position seen on the spectra with the increasing excitation energy is experimental and has no significance.

The Raman spectra of the coke carbonized at 1700°C ($L_a = 8.5$ nm) are reported in Figure 4. This sample is interesting because, as opposed to the coke carbonized at 1000°C (Fig. 3), the D' band is significantly present in the IR and visible range. The D' over D intensity ratio is not constant for all excitation energies even if it is close to 0.35 in the red and infra-red wavelength range. Considering D' is not necessary in the UV range as no shoulder of the G band is observable for the 3.53 and 4.13 eV excitation sources. The HWHM of the D' band is constant and approximately equal to 10 cm^{-1} . The D band shifts at a rate of $46 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ with the increasing excitation energy, *i.e.*, a value lower than that observed with the coke carbonized at 1000°C. We found that:

$$\frac{I_D}{I_G} \propto \frac{1}{E_L^{3.7}} \quad (7)$$

over the whole wavelength range from IR to UV.

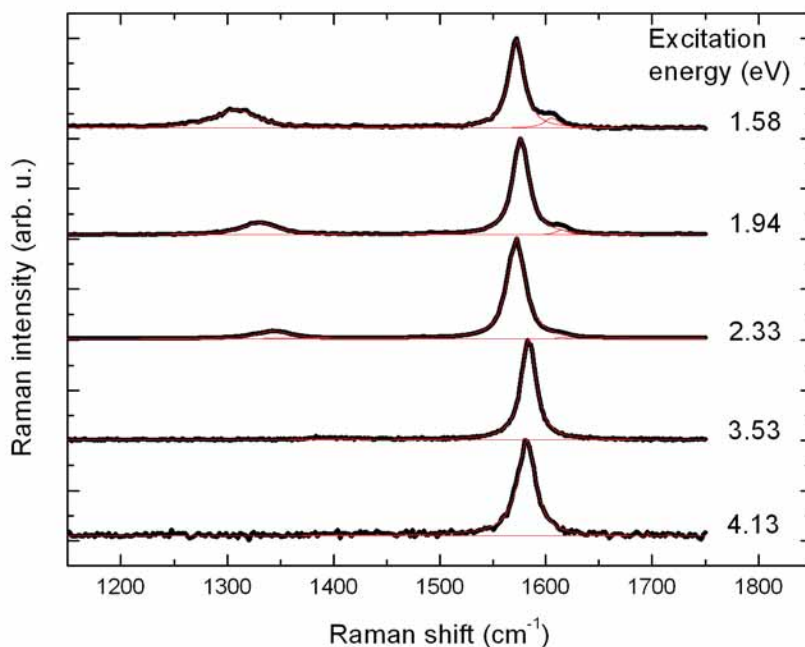


Fig. 5 - Raman spectra at various excitation energies for the pitch coke carbonized at 2500°C. The G band wavenumber in the UV is a bit upshifted comparatively to the visible one. The random shift of the G band position seen on the spectra with the increasing excitation energy has no significance for our purpose.

The Raman spectra of the coke carbonized at 2500°C ($L_a = 18.7$ nm) are reported in Figure 5. This sample is slightly defective only, as attested by the weak D band in the IR and red excitation energy range, and its nearly absence in the UV range. As long as the D band is visible, we found that it is well fitted with a single Lorentzian, and shifts with the increasing excitation energy at a rate of $47 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$. The energy dependence of the I_D/I_G ratio is in between $1/E_L^3$ to $1/E_L^4$. The G band shape remains constant with a HWHM of $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$. This value is close to that of highly oriented pyrolytic graphite. D' appears as a tiny shoulder at the right foot of the G band, but vanishes rapidly with the increasing excitation energy.

3.1.2 Pyrocarbons

The three pyrocarbon materials investigated have small L_a yet they are nearly pure carbon (98%) and depleted in heteroatoms other than hydrogen, therefore they conveniently complement the

coke series, whose starting carbon content at 1000°C is about the same but whose heteroatom content is comparatively more diverse (including H, O, N, and S, see Section 2.1) yet with similarly low L_a . Consequently, we report in Figure 6 to 8 the Raman spectra for the 3 different PyC samples.

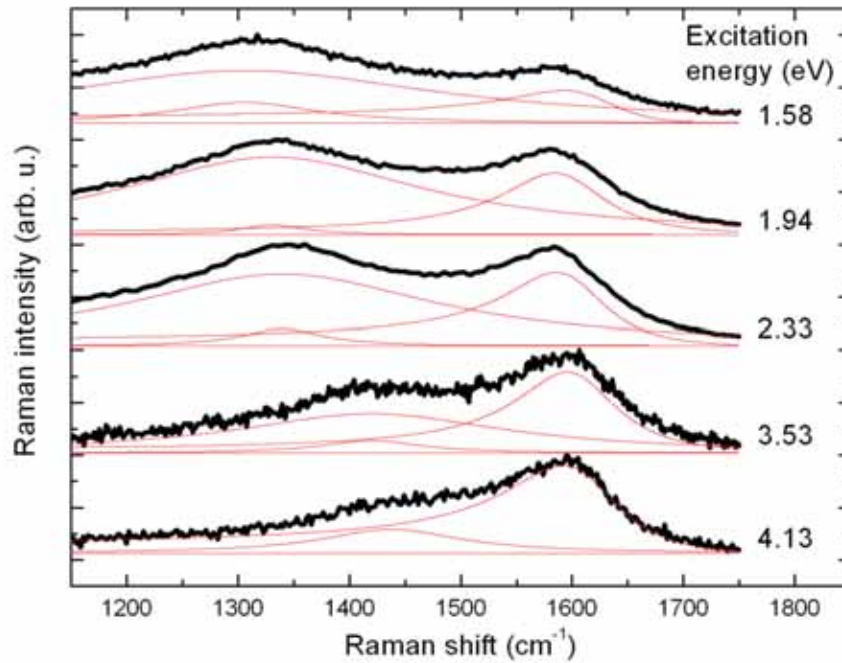


Fig. 6 - Raman spectra with their related decomposition for a pyrocarbon with an average crystallite size of 2.8 nm at several excitation wavelengths.

In the spectra of the pyrocarbon with $L_a = 2.8$ nm reported in Figure 6, we can see that the wavenumber location of the G band is constant versus the exciting wavelength. The D band is very broad. The fitting of the whole spectrum is good with a double Lorentzian for the D band and a BWF shape for the G band. The D band shifts at a rate of $53 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ with the increasing excitation energy. We found that:

$$\frac{I_D}{I_G} \propto \frac{1}{E_L^{2.03}} \quad (8)$$

In the spectra of the pyrocarbon with $L_a = 3.9$ nm reported in Figure 7, we still have a constant wavenumber location of the G band versus the excitation wavelength. The D band shifts at a rate of $51 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ with the increasing excitation energy. We found that:

$$\frac{I_D}{I_G} \propto \frac{1}{E_L^{2.16}} \quad (9)$$

The power factor of the energy dependence is higher than in the case of $L_a = 2.8$ nm.

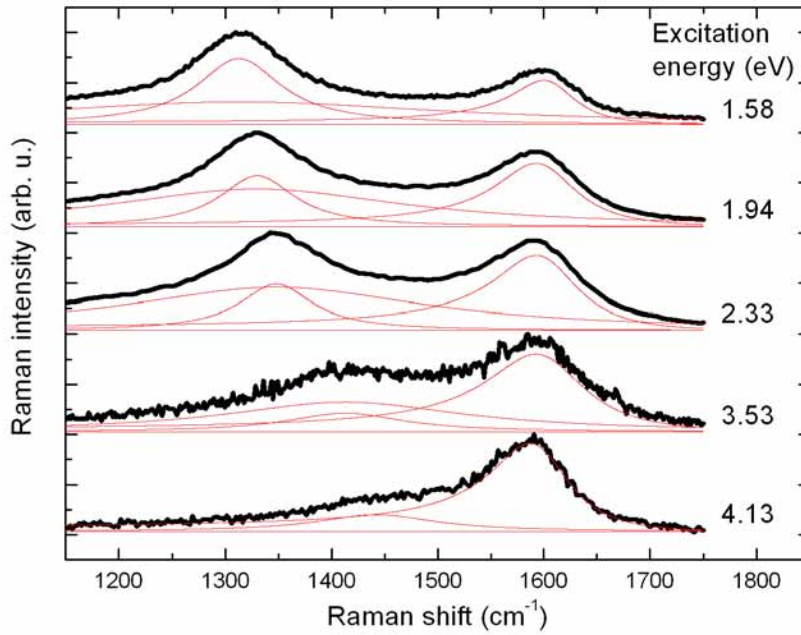


Fig. 7 - Raman spectra with their related decomposition for a pyrocarbon with an average crystallite size of 3.9 nm at several excitation wavelengths.

Finally, in the spectra of the pyrocarbon with $L_a=4.5$ nm reported in Figure 8, we can see that the width and location of the G band is constant versus the excitation wavelength. The D band shifts at a rate of $45 \text{ cm}^{-1}/\text{eV}$ with the increasing excitation energy. We found that:

$$\frac{I_D}{I_G} \propto \frac{1}{E_L^{3.44}} \quad (10)$$

The power factor of the energy dependence is close to the limit value of 4 reported by Cançado *et al* [29].

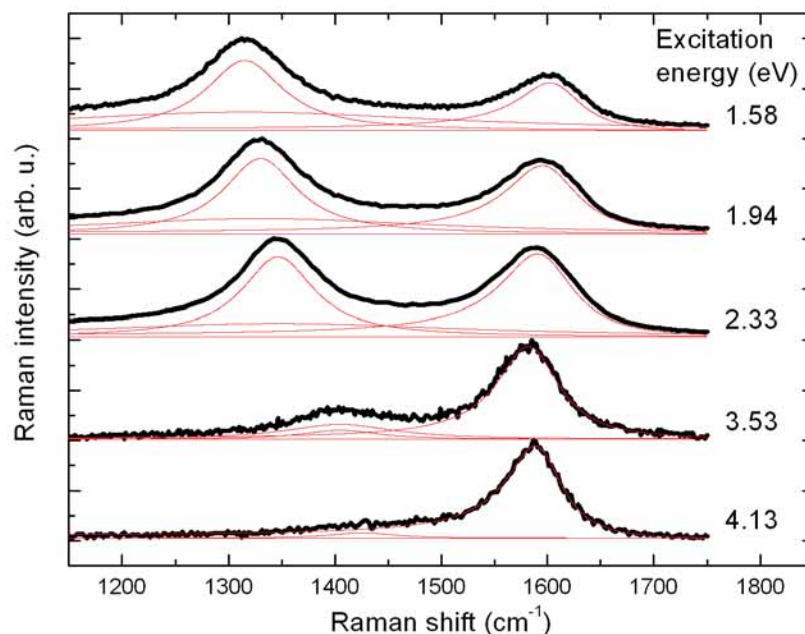


Fig. 8 - Raman spectra with their related decomposition for a pyrocarbon with an average crystallite size of 4.5 nm at several excitation wavelengths. The random shift of the G band position seen on the spectra with the increasing excitation energy has no significance for our purpose.

3.2 Discussion on the Tuinstra and Koenig's law

Tuinstra and Koenig [1] have proposed a linear relationship between I_D/I_G and $1/L_a$. The coefficient can be extracted from their paper. Knight and White [2] have gathered many results from the literature and confirmed the law at 2.4 eV (515 nm):

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{4.4}{L_a(\text{nm})} \quad (11)$$

However, many papers have been published since then questioning the validity of this law. For example, Zickler *et al* [13] have combined X-Ray and Raman spectroscopy to discuss this law as well as the law proposed by Ferrari and Robertson [6] for L_a lower than 2 nm. Even if their conclusion is sounding, the method used for the fitting of the Raman spectra (with a symmetrical pseudo-Voigt function and several sub-bands) is not optimal and overestimates the D band intensity for small L_a . Therefore, it is quite impossible to compare values extracted from the fitting. Indeed, when going from a crystalline to a disordered material, the G band goes from a

perfect Lorentzian due to a phonon at the center of the Brillouin zone ($\mathbf{q} = \mathbf{0}$ selection rule) to a broad asymmetric band due to the activation of the density of vibrational states (no selection rule, due to the lack of periodicity). A BWF shape is one possibility to fit the G band for large to intermediate L_a but would probably fail too with small L_a . Thus, multi-wavelength Raman spectroscopy is probably the only way to estimate the D band signal reliably and to quantify the I_D/I_G ratio. The E_L^{-4} power dependence of the I_D/I_G ratio is observed for graphene [5] and so-called "nanographite" [4]. The following equation, adapted from the Tuinstra-Koenig law to include the energy dependence, can be used:

$$L_a(\text{nm}) = \frac{4.4}{\frac{I_D}{I_G}} \times \left(\frac{2.41}{E_L(\text{eV})} \right)^4 \quad (12)$$

3.2.1 Connection with graphene-based models

Based on the explanation of the D band occurrence by the double resonance process which involves the domain edges [7], the Tuinstra and Koenig's law relates to the domain size L_a . In that case, the interaction between the photoelectron and the D phonon affects an area whose width equals 3 nm, corresponding to the coherence length l_D of the excited photoelectron [10-12] (Figure 9). However, a similar process may be generated by a defect located in the middle of the graphene domain. In that case, the I_D/I_G dependence may also relate to the so-called "activated area" model for the D band as explained in [25]. The activated area is the non-defective area in contact to the defective area and which is also able to give rise to the D band signal. In this model, the radius size of the activated area around the point defect was found to be $r_A = 3.1$ nm for a graphene sample [5]. The two parameters r_A and l_D are then very close to each other, obviously because they result from the same process. The combined result of these models is summarized by the following relationship:

$$\frac{l_D}{I_G} = 4C_A \frac{l_D}{L_a} \left(1 - \frac{l_D}{L_a} \right) \quad (13)$$

where C_A is the maximum value of I_D/I_G as mentioned in [5]. This equation is simply a ratio of areas as shown in Figure 9.

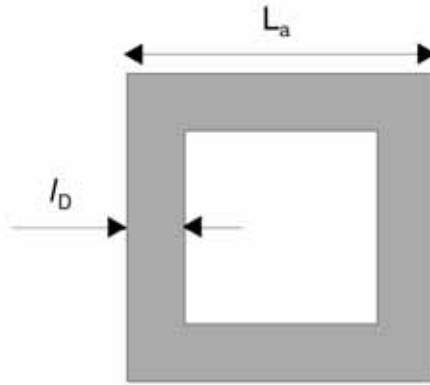


Fig. 9 – The sketch can be taken as a model of the domain of size L_a , whose edges generate an interaction between the excited photoelectron and the phonon over a distance l_D , equal to the mean free path of the photoelectron. But if the sketch is repeated periodically in the plane, it becomes the 2D periodic unit cell of a model for a defective material. In that case, the edges of the motif no longer correspond to the domain edge, but to in-plane defect lines in the domain; l_D thus becomes r_A .

According to Cançado *et al.*, $C_A = 160/E_L^4$ [5], which gives the following estimate for an excitation energy of 2.5 eV:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{49}{L_a} \left(1 - \frac{3}{L_a}\right) \quad (14)$$

where L_a is expressed in nm. This matches the expression of I_D/I_G in the Tuinstra-Koenig law, with a coefficient $49(1-3/L_a)$ which depends on L_a . If L_a is large, then the prefactor is approximately 49, that is, 11 times the value originally reported for the Tuinstra-Koenig coefficient (see equation (12)).

This model can be also tested with graphenes in solution. For a flake with a length L and a width w , the relation between L and the ratio I_D/I_G reported at 1.96 eV (633 nm) is: $L(\mu m) = 0.17/(I_D/I_G - 0.14)$ [30]. As $L/w = 3$ [31], considering a square ($4L_a = 2L + 2w$), we have: $L_a(nm) = 113/(I_D/I_G - 0.14)$. Assuming an energy dependence E_L in power 4 for large domains [4] and neglecting the 0.14 term (imperfection of the graphite sample used for the exfoliation process), we find at 2.4 eV (515 nm) the relationship:

$$L_a(nm) = \frac{50}{I_D/I_G} \quad (15)$$

Hence, our model based on point defects and the experimental finding from graphene flake edges both give the same law, which, on the opposite, differs from the Tuinstra-Koenig law by a factor of 11. Therefore, this approach is not satisfactory, as the relationship between point defects/graphene edges and crystallite size is far from the Tuinstra and Koenig law.

3.2.2 Effect of temperature

Since l_D is 3 nm at 300 K and 6 nm at 3.8 K according to [10], the intensity ratio I_D/I_G should vary greatly over the whole temperature range [5,10] (see equation (13)). Should some modifications in the spectra, such as a change in the width or an increase of I_D/I_G , occur at low temperature the validity of the models would be strengthened. Actually, at very low temperature (less than 10 K), some modifications of I_D/I_G were indeed observed on graphene edges [10]. On the other hand, for pyrocarbons subjected to temperatures ranging from 90 to 310 K, both the widths and intensities of the D and G bands were found unchanged [32], but no data on pyrocarbons have been published for lower temperatures. Consequently, we have performed Raman measurements at 3.8 K on one of the pyrocarbon materials. The spectra are reported in Figure 10. No modification of the I_D/I_G ratio nor of the D band width were observed, proving no modification of the physical properties of these bulk carbon materials, and further confirming the fact that they do not obey the model described by eq. (11) for graphenes.

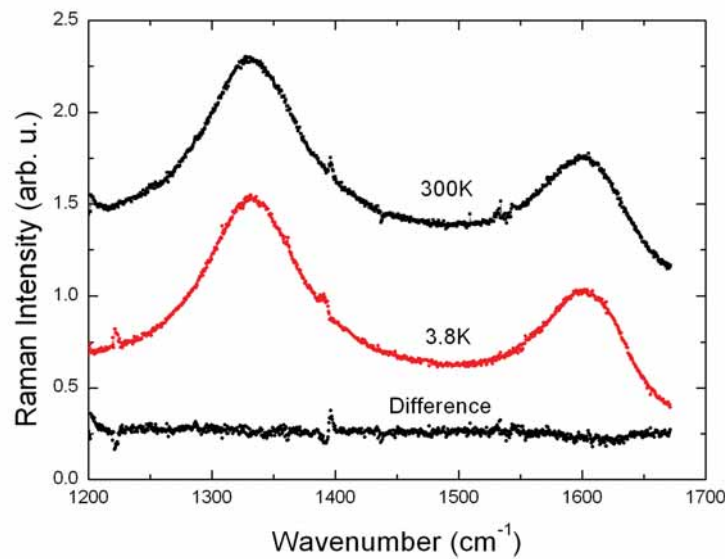


Fig. 10 - Temperature effect on the Raman spectra of a pyrocarbon with $L_a = 4.5$ nm at 300 K, 3.8 K and then the difference between both. $E_L = 1.94$ eV.

3.2.3 I_D/I_G variation with the excitation energy E_L

In Figure 11 is reported the value b of the power factor of the energy dependence corresponding to a dependence in E^{-b} as reported in equations (6) to (10).

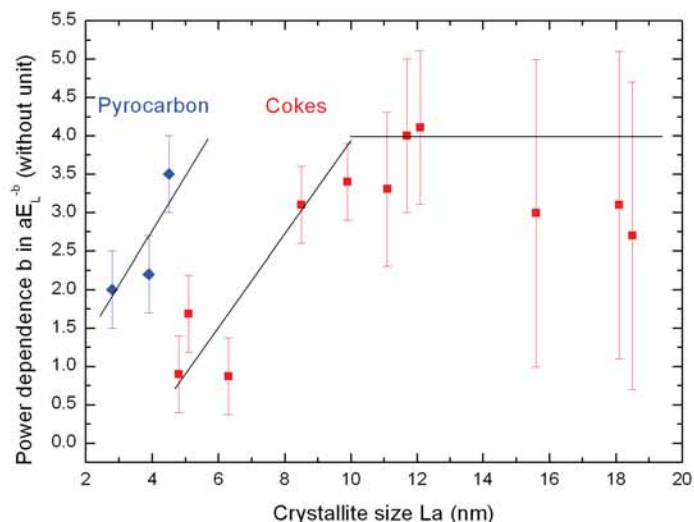


Fig. 11 - power factor of the energy dependence of the ratio I_D/I_G versus the crystallite size. Red squares are for cokes and blue diamonds are for pyrocarbons. The straight lines are guides to the eye.

The E_L^{-4} power dependence is obtained for graphene [5] and so-called "nanographite" [4]. This -4 power dependence is lost more quickly (as L_a decreases) with cokes than with pure carbon materials such as pyrocarbons, probably due to the larger content of heteroatoms. As a matter of fact, the Tuinstra-Koenig law is $I_D/I_G = C/L_a$ but the constant C is a function of the energy E_L . If the behavior versus the energy is function of the crystallite size, as proven in Figure 11, then we should have:

$$I_D/I_G = C(E_L, L_a)/L_a \quad (16)$$

Hence, C is definitively no longer a constant. It is therefore impossible to determine accurately the crystallite size with this type of ratio, except for large crystallite sizes. For small crystallite sizes, a law could be probably established in function of the concentration in heteroatoms. This requires further investigations.

3.2.4 Limitations of the Tuinstra and Koenig's law

First of all, for small L_a , the Tuinstra and Koenig's law is not accurate. Plotting the product $I_D/I_G \times L_a$ for our samples does not give a constant and a variation of more than 100% is easily observed. Indeed, with $E_L = 2.33$ eV, we have plotted the product of I_D/I_G with L_a to obtain the value of the constant used in the Tuinstra and Koenig's law (Figure 12a). The large fluctuations prove that this law is not accurate. With the usual plotting, *i.e.*, with I_D/I_G versus $1/L_a$, the points seem better aligned with the Tuinstra and Koenig's law line (Figure 12b), but extracting the crystallite size from I_D/I_G is far from being accurate.

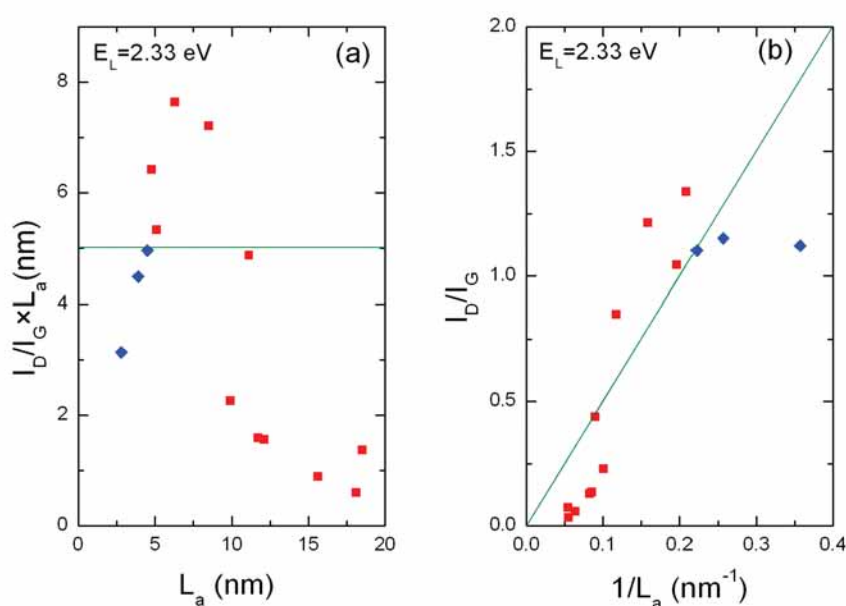


Fig. 12 - (a) Product of I_D/I_G with L_a giving the constant used for the Tuinstra and Koenig's law. (b) plot as usually represented with the I_D/I_G value versus the inverse of the crystallite size L_a . The lines are obtained from equation 12 corresponding to the extended Tuinstra and Koenig's law. Blue diamonds are for pyrocarbons and red squares are for pitch cokes.

It is worth noting that using a logarithmic representation as often found in the literature masks completely the discrepancies. For different excitation energies, the dispersion of the points is not the same. To explain this and to understand why this I_D/I_G ratio is not as good as claimed in the literature, we should have in mind that the relationship of the power factor of the energy dependence of the I_D/I_G ratio is a function of the crystallite size L_a . Moreover, we have shown with the pyrocarbon materials that the integrated intensity ratio A_D/A_G is more adapted in the 2-5 nm range [15] than the intensity ratio (with the integrated intensity A being the product of the half-width Γ with the intensity I), but this discrimination is no longer true for larger L_a . As illustrated in

Figure 13, the ratio of the HWHM of D over the HWHM of G is not always constant and, for $E_L = 1.94$ eV, may vary from 1 to 2.5. However, this trend is not absolute.

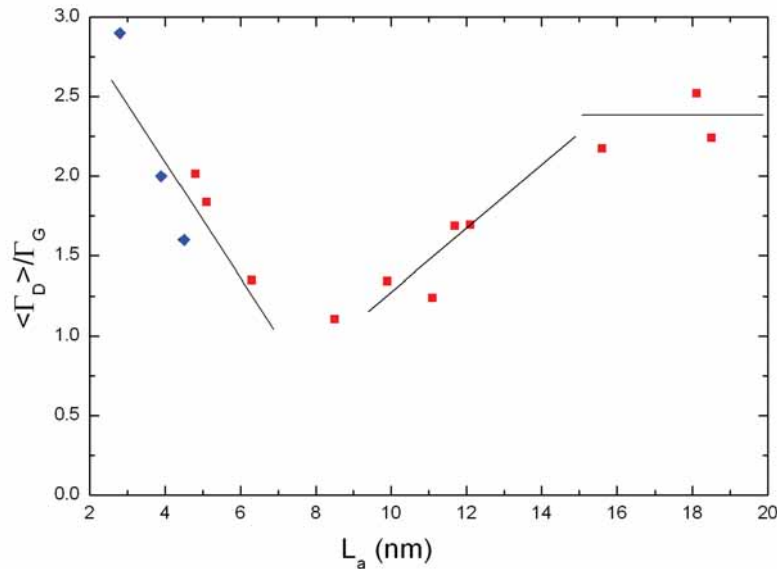


Fig. 13 - $\text{HWHM}_D/\text{HWHM}_G$ ratio versus crystallite size. Squares are for cokes and diamonds are for pyrocarbons ($E_L=1.94$ eV). $\langle \Gamma_D \rangle$ is the mean value. Lines are guides for the eyes.

To summarise the status regarding the Tuinstra and Koenig's law:

- The I_D/I_G ratio indeed varies roughly linearly with $1/L_a$ as initially stated by Tuinstra and Koenig [1] and then confirmed by many others after them.
- For small L_a , the relation between I_D/I_G and $1/L_a$ is no longer linear due to the loss of power dependence in E_L and the width variation.
- Considering the band integrated intensities instead of the intensities does not allow retrieving a simple relation between the band ratio and $1/L_a$

An alternative to the Tuinstra-Koenig law is therefore necessary, and is discussed below.

3.3 The Γ_G parameter

The width of the Raman bands could be decomposed in several contributions:

$$\Gamma = \Gamma_i(T) + \Gamma_a(L_a) + \Gamma_q \quad (17)$$

The intrinsic width $\Gamma_i(T)$ is close to 8 cm^{-1} for both the D and G bands at 300 K (its temperature dependence comes through its decay) and is observed for slightly defective carbons [33]. It

includes the electron-phonon broadening $\Gamma_{e-ph}(E_F)$ observed with graphene when the Fermi level (E_F) is at the Dirac point close to 4 cm^{-1} [34]. The broadening $\Gamma_d(L_a)$ is due to defects and increases as their amount increases. It is due to the delocalization in the reciprocal space [35]. As the dispersion of the longitudinal optical (LO) mode in the Brillouin zone goes to low wavenumber range for large phonon wave vectors, we expect an increase of Γ_G with small crystallite sizes. The last term is only for the D band as Γ_q is due to the uncertainties of the large \mathbf{q} involved in the double resonance theory. Due to this term, the D band width variation is more difficult to analyze than that of the G band.

In order to find a relation with L_a independent from the excitation energy, the HWHM of the G band is therefore the best candidate to consider, as previously used in the literature for amorphous carbon [36,37] and various carbonized precursors with large crystallite sizes [38]. Some previous reports have claimed that it does not align nicely [2] while others have suggested a dependence in $1/L_a$ [29,38] or in $\sqrt{L_a}$ [36]. We should mention at this step that two Raman studies [29,38] have reported data from X-Ray diffraction while using the wrong K factor in the Scherrer equation and consequently, the crystallite sizes are twice larger than the real one. The consequence is that the discussions on the Tuinstra and Koenig's law carried-out in these papers are erroneous, and consequently the correction they subsequently proposed to apply to the HWHM of the G band versus the crystallite size is wrong as well. Anyway, these values, after we corrected them with using the right K factor, are interesting to use as they complement our data. With our approach, for L_a between 2 to 10 nm with an excitation of 1.94 eV, a linear dependence of the HWHM_G is observed as in Figure 14, which follows the law:

$$\text{HWHM}_G = \Gamma_G (\text{cm}^{-1}) = 71 - 5.2L_a \text{ (for } L_a \text{ between } \sim 2 \text{ to } \sim 10 \text{ nm)} \quad (18)$$

It is also possible to connect the HWHM_G to the annealing temperature of pitch cokes between 1000°C (turbostratic, within the secondary carbonisation) to 2100°C (turbostratic to graphitic transition). We found:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 1000 + 22 \times (60 - \text{HWHM}_G) \quad (19)$$

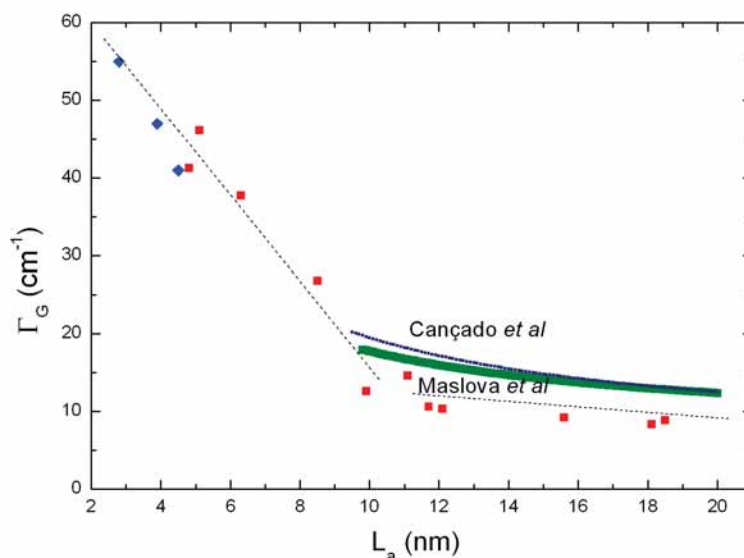


Fig. 14 - HWHM for the G band. Squares are for cokes and diamonds are for pyrocarbons at 1.94 eV. The bold curve corresponds to the data of Maslova *et al* [38] and the slim curve corresponds to the data of Cançado *et al* [29] after corrections (see text). The dashed straight lines are a guide to the eye. Attention has to be paid that the correlation is tightly dependent on the way the L_a values are obtained (from XRD or neutron diffraction, using the Warren approach or another one), which may explain variations in the literature and is likely to induce changes in the trend shape.

For large L_a , the HWHM asymptotic values reported by Cançado *et al* [29] and Maslova *et al* [38] (5.5 cm^{-1} and 7 cm^{-1} , respectively) are compatible with the HWHM value of $7\text{-}8 \text{ cm}^{-1}$ usually reported for graphite. However, the change of slope beyond $L_a = \sim 10 \text{ nm}$ and the discrepancies between our plot and that by Cançado *et al.* and Maslova *et al.* visible in Fig. 14 indicate that the G band width is not the right parameter to consider for an accurate measurement of L_a as soon as large L_a values (i.e., beyond $\sim 10 \text{ nm}$) are expected.

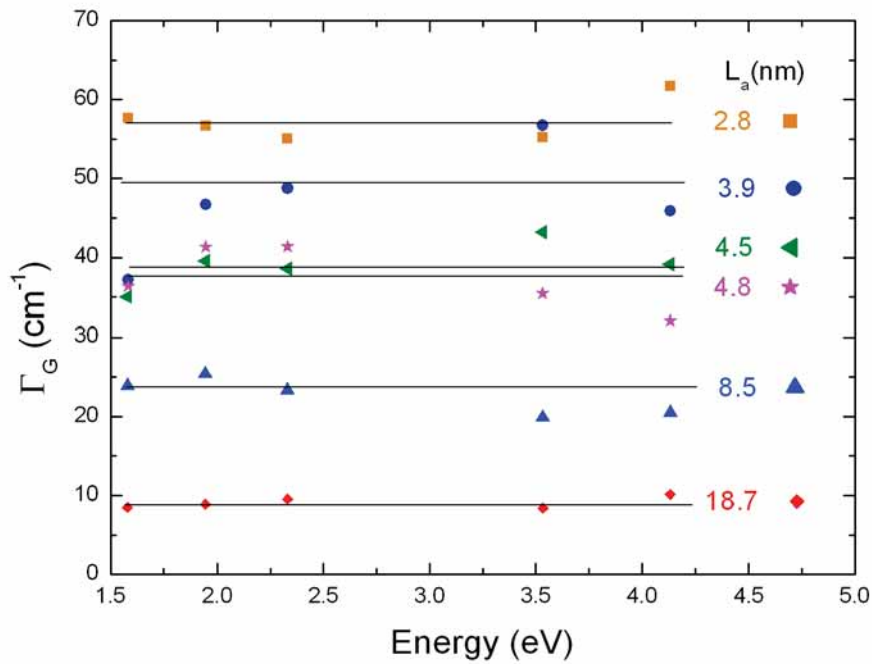


Fig. 15 - Variations of the HWHM of the G band versus the excitation energy.

The $HWHM_G$ seems not too sensitive to the excitation wavelength variation, as shown in Figure 15 in which the values deduced from the spectra reported in Figures 3 to 8 are plotted versus the excitation energy. Therefore, with these data, we can estimate the uncertainties, leading to the following relation valid for all wavelengths:

$$HWHM_G = \Gamma_G (cm^{-1}) = (68 \pm 4) - (5.2 \pm 0.5)L_a \text{ (for } L_a \text{ below } \sim 10 \text{ nm)} \quad (20)$$

We therefore recommend that, for small L_a , this law be used instead of that of Tuinstra and Koenig.

4. Conclusions

This work is bringing new responses to two issues related to Raman spectra and their exploitation for the quantification of graphene-based carbon domain sizes.

The first issue relates to the fitting procedure of the spectra and its understanding, regardless of the excitation energy.

For the D band, we claim that considering multiple flanking sub-bands at various wave numbers has no physical meaning as the whole D band signal shifts with the excitation wavelength. As an alternative, we propose the decomposition of the D band into only two Lorentzian sub-bands centered at the same wavenumber. This approach generates perfect fitting of the spectra whatever the sample nature (pitch cokes or pyrocarbons) and the domain sizes (starting from $L_a \sim 2$ nm) and allows finding easily the D band intensity.

For the G band, considering a Breit-Wigner-Fano shape is always suitable, again whatever the sample nature and domain size (i.e., for $L_a > \sim 2$ nm). A D' band can be present (with a Lorentzian shape), but is no longer to consider as soon as it merges with the G band.

The second issue relates to the dependence of the spectrum features on the domain size, whose best exploitation so far was represented by the Tuinstra-Koenig law. Whereas the latter has established for long the linear dependence of the I_D/I_G on $1/L_a$ in the case of large L_a (whatever the excitation wavelength), it is clear that the power dependence of I_D/I_G is not constant for domain sizes L_a smaller than ~ 10 nm. As a consequence, the Tuinstra and Koenig's law becomes approximate and cannot apply. For L_a below ~ 10 nm, we recommend using the HWHM of the G band instead, which obeys the following correlation, which is independent of the excitation wavelength:

$$HWHM_G = \Gamma_G \text{ (cm}^{-1}\text{)} = (68 \pm 4) - (5.2 \pm 0.5)L_a \text{ (nm)}$$

For L_a larger than ~ 10 nm, whatever the law used, the uncertainties are large whatever define the domains, i.e., point defects, defect lines, or edges.

Acknowledgments

This work was supported by the ANR-funded project ANR-2010-BLAN-929 PyroMaN.

REFERENCES

- [1] Tuinstra F, Koenig JL. Raman spectrum of graphite. *J Chem Phys* 1970;53:1126-30.
- [2] Knight DS, White W. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy. *J Mater Res* 1989;4:385-93.
- [3] Mernagh TP, Cooney RP, Johnson RA. Raman spectra of Graphon carbon black. *Carbon* 1984;22:39-42.

- [4] Cançado LG, Takai K, Enoki T, Endo M, Kim YA, Mizusaki H, et al. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl Phys Lett* 2006;88:163106.
- [5] Cançado LG, Jorio A, Martins Ferreira EH, Stavale F, Achete CA, Capaz RB, et al. Quantifying defects in graphene via Raman spectroscopy at different excitation energies. *Nanolett* 2011;11:3190-6.
- [6] Ferrari AC, Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamond-like carbon. *Phys Rev B* 2001;64:075414.
- [7] Thomsen C, Reich S. Double resonant Raman scattering in graphite. *Phys Rev Lett* 2000;85:5214.
- [8] Barros EB, Sato K, Samsonidze G, Souza Filho AG, Dresselhaus MS, Saito R. D band Raman intensity calculation in armchair edged graphene nanoribbons. *Phys Rev B* 2011;83:245435.
- [9] Venezuela P, Lazzeri M, Mauri F. Theory of double-resonant Raman spectra in graphene: Intensity and line shape of defect-induced and two-phonon bands. *Phys Rev B* 2011;84:03543.
- [10] Beams R, Cançado LG, Novotny L. Low temperature Raman study of the electron coherence length near graphene edges. *Nanolett* 2011;11:1177-81.
- [11] Basko DM. Boundary problems for Dirac electrons and edge-assisted Raman scattering in graphene. *Phys Rev B* 2009;79:205428.
- [12] Casiraghi C, Hartschuh A, Qian H, Piscanec S, Georgi C, Fasoli A, et al. Raman spectroscopy of graphene edges. *Nanolett* 2009;9:1433-41.
- [13] Zickler GA, Smarsly B, Gierlinger N, Peterlik H, Paris O. A reconsideration of the relationship between the crystallite size L_a of carbons determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Carbon* 2006;44:3239-46.
- [14] Jawhari T, Roid A, Casado J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon* 1995;33:1561-5.
- [15] Mallet-Ladeira P, Puech P, Weisbecker P, Vignoles GL, Monthieux M. Behavior of Raman D band for pyrocarbons with crystallite size in the 2–5 nm range. *Appl Phys A* 2014;114:759-63.
- [16] Elman BS, Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Maby EW, Mazurek H. Raman scattering from ion-implanted graphite. *Phys Rev B* 1981;24:1027-34.
- [17] Cerutti M, Uebersfeld J, Millet J, Parisot J. Propriétés physico-chimiques de coques cuits à différentes températures. *J Chim Phys* 1960;57:907-11.
- [18] Millet J, Millet JE, Viva res A. Composition chimique des coques et graphitation. *J Chim Phys* 1963;60:553-62.

- [19] Bourrat X, Langlais F, Chollon G, Vignoles GL. Low temperature pyrocarbons: a review. *J Brazil Chem Soc* 2006;17:1090-5.
- [20] Warren BE. X-ray diffraction in random layer lattices. *Phys Rev* 1941;59:693-8
- [21] Klug HP, Alexander LE (eds). *X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous Materials*, 2nd Edition, Wiley-VCH, 1974. ISBN 0-471-49369-4.
- [22] Fujimoto H. Theoretical X-Ray scattering intensity of carbons with turbostratic stacking and AB stacking structures. *Carbon* 2003;41:1585-92.
- [23] Oberlin A. Carbonization and graphitization. *Carbon* 1984;22:521-41.
- [24] McCulloch DG, Praver S, Hoffman A. Structural investigation of xenon-ion-beam-irradiated glassy carbon. *Phys Rev B* 1994;50:5905–17.
- [25] Ferrari AC, Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. *Phys Rev B* 2000;61:14095–107.
- [26] Nistor LC, Van Landuyt J, Ralchenko VG, Kononenko TV, Obratsova ED, Strel'nitsky VE. Direct observation of laser-induced crystallization of a-C:H films. *Appl Phys A* 1994;58:137-44.
- [27] Maultzsch J, Reich S, Thomsen C. Double-resonant Raman scattering in graphite: Interference effects, selection rules, and phonon dispersion. *Phys Rev B* 2004;70:155403.
- [28] Mohr M, Maultzsch J, Dobardžić E, Reich S, Milošević L, Damnjanović M, et al. Phonon dispersion of graphite by inelastic x-ray scattering. *Phys Rev B* 2007;76:035439.
- [29] Cançado LG, Jorio A, Pimenta MA. Measuring the absolute Raman cross section of nanographites as a function of laser energy and crystallite size. *Phys Rev B* 2007;76:064304.
- [30] Paton KR, Varrla E, Backes C, Smith RJ, Khan U, O'Neill A, et al. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids. *Nature Mater* 2014;13:624-30.
- [31] O'Neill A, Khan U, Nirmalraj PN, Boland J, Coleman JN. Graphene dispersion and exfoliation in low boiling point solvents. *J Phys Chem C* 2011;115:5422-8.
- [32] Fischbach DB, Couzi M. Temperature dependence of Raman scattering by disordered carbon materials. *Carbon* 1986;24:365–9.
- [33] Machon M, Reich S, Maultzsch J, Rafailov P, Puech P, Tang ZK, et al. UV-Raman spectroscopy on nanotubes@zeolite. NT05 conference, Göteborg, 2005.
- [34] Pisana S, Lazzeri M, Casiraghi C, Novoselov KS, Geim AK, Ferrari AC, et al. Breakdown of the adiabatic Born–Oppenheimer approximation in graphene. *Nature Mater* 2007;6:198-201.
- [35] Paillard V, Puech P, Laguna MA, Carles R, Kohn B, Huisken F. Improved one-phonon confinement model for an accurate size determination of silicon nanocrystals. *J. Appl Phys* 1999;86:1921-4.

- [36] Pardanaud C, Martin C, Roubin P. Multiwavelength Raman spectroscopy analysis of a large sampling of disordered carbons extracted from the Tore Supra Tokamak. *Vibrat Spectrosc* 2014;70:187-92.
- [37] Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. *Mater Sci Eng R: Reports* 2002;37:129-281.
- [38] Maslova OA, Ammar MR, Guimbretière G, Rouzaud J-N, Simon P. Determination of crystallite size in polished graphitized carbon by Raman spectroscopy. *Phys Rev B* 2012;86:134205.

