



**HAL**  
open science

# Matrice de pyrocarbone : propriétés, structure et anisotropie optique

Jean-Marie Vallerot

► **To cite this version:**

Jean-Marie Vallerot. Matrice de pyrocarbone : propriétés, structure et anisotropie optique. Matériaux. Université Bordeaux 1, 2004. Français. NNT : . tel-03625684

**HAL Id: tel-03625684**

**<https://hal.science/tel-03625684v1>**

Submitted on 31 Mar 2022

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

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

N° d'ordre : 2875

# **THESE**

PRESENTEE A

## **L'UNIVERSITE BORDEAUX I**

ECOLE DOCTORALE DE SCIENCES CHIMIQUES

Par **Jean-Marie VALLEROT**

Ingénieur ENSCI Limoges

POUR OBTENIR LE GRADE DE

### **DOCTEUR**

SPECIALITE : PHYSICO-CHIMIE DE LA MATIERE CONDENSEE

---

#### **MATRICE DE PYROCARBONE : PROPRIETES, STRUCTURE ET ANISOTROPIE OPTIQUE**

---

Soutenue le 8 novembre 2004

Après avis de : MM. S. LEFRANT  
J.N. ROUZAUD

Rapporteurs

Devant la Commission d'examen formée de :

Mme L. LAFFONT  
MM. X. BOURRAT  
E. BRUNETON  
M. CATALDI  
P. DELHAES  
A. GUETTE  
S. LEFRANT  
J.N. ROUZAUD

-- 2004 --



## Acronymes et symboles

- $\alpha$  (mrad)**: Angle de convergence du faisceau électronique (EELS)
- $\beta$  (mrad)**: Angle d'acceptance du faisceau électronique (EELS)
- $\delta$  (nm)**: Retard optique entre l'onde réfléchie le long des plans de graphènes et l'onde réfléchie perpendiculairement à ces plans
- $\epsilon$** : Constantes diélectriques des pyrocarbones ( $\epsilon^\perp$  et  $\epsilon^\parallel$  constantes perpendiculaire et parallèle à l'axe c)
- $\phi$  (°)**: Déphasage optique relié au retard optique par la longueur d'onde et l'indice de réfraction du milieu
- $\kappa$ (mm<sup>2</sup>/s)**: Microdiffusivité thermique circonférentielle (basale)
- $\Omega$** : Figures de croissance des pyrocarbones de faibles anisotropies, reliées à l'orientation des plans de graphènes autour d'un défaut
- $\nu$  (cm<sup>-1</sup>)**: Fréquence des bandes par spectrométrie Raman
- $\theta$ (°)**: angle de décroisement de l'analyseur lors de la mesure des courbes d'extinction
- $A_e$  (°)**: Angle d'extinction, mesure de l'anisotropie optique
- Anadif**: Logiciel d'analyses d'image développé au laboratoire pour traiter les clichés de diffraction électronique
- CVD/CVI**: Chemical Vapor Deposition/Chemical Vapor Infiltration. Procédés classiques de dépôt de pyrocarbone
- DEAS**: Diffraction Electronique à Aire Sélectionnée
- $d_{002}$ (nm)**: distance interréticulaire entre les couches aromatiques appartenant à la famille (002). La valeur du graphite est de 0,3354nm
- DRX**: Diffraction des RayonsX
- EELS**: Electron Energy Loss Spectroscopy
- FWHM**: Full Width at Half Maximum pour la largeur à mi-hauteur
- HAP**: Hydrocarbure aromatique polycyclique
- $L_a$  (nm)**: Longueur de cohérence parallèlement aux plans de graphène. Calculée d'après la formule de Scherrer appliquée à l'élargissement de la raie de diffusion 100 ou 110, par DRX ou DEAS.
- $L_c$  (nm)**: Longueur de cohérence perpendiculairement aux plans de graphène. Calculée d'après la formule de Scherrer appliquée à l'élargissement de la raie de diffusion 002, par DRX ou DEAS.
- LR, LL, LS, I**: Laminaire Rugueux, Lisse et Sombre, Isotrope. Qualificatifs du pyrocarbone en rapport avec l'aspect de sa Croix de Malte en microscopie optique en lumière polarisée et analysée
- LRe**: Laminaire Régénéré. Pyrocarbone à la fois anisotrope et avec une Croix de Malte Lisse
- MOLP**: Microscopie Optique en Lumière Polarisée
- $n_e, k_e$** : Indices de réfraction et d'absorption extraordinaires, c'est à dire perpendiculairement aux plans de graphène
- $n_o, k_o$** : Indices de réfraction et d'absorption ordinaires, c'est à dire le long des plans de graphène
- OA (°)**: Orientation angle, largeur à mi-hauteur de la gaussienne modélisant l'arc de diffraction électronique 002
- $R_A$** : Rapport d'anisotropie Raman. Méthode originale proposée dans ce mémoire
- Re**: Réflectance extraordinaire, perpendiculairement aux plans de graphènes
- Ro**: Réflectance ordinaire, le long des plans de graphènes
- S/V**: Rapport Surface du substrat/ Volume du milieu homogène (ici la phase gazeuse)
- $t_R$  (s)**: Temps de résidence des gaz dans la zone chaude du four de CVD/CVI



# **SOMMAIRE**



# Table des matières

## Introduction et objectif de la thèse

### 1 La classification des pyrocarbones

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>4</b>
<b>1.2</b>	<b>Diffraction des rayons-X : les pyrocarbones parmi les carbones graphitiques</b>	<b>5</b>
1.2.1	Introduction	5
1.2.2	Résultats et discussion	6
1.2.3	Conclusion	9
<b>1.3</b>	<b>La texture anisotrope des pyrocarbones</b>	<b>9</b>
1.3.1	Introduction	9
1.3.2	Angle d'orientation (OA) par diffraction électronique : anisotropie à l'échelle nanométrique	10
1.3.3	L'anisotropie à l'échelle micrométrique par microscopie optique (courbe d'extinction)	14
1.3.4	L'anisotropie à l'échelle micrométrique par microspectrométrie Raman en polarisation	20
1.3.4.a	<i>Approche expérimentale</i>	21
1.3.4.b	<i>Approche théorique (matrices d'Euler)</i>	26
1.3.5	Conclusion	29
<b>1.4</b>	<b>Quantification de la structure : les défauts de réseau par spectroscopie Raman</b>	<b>30</b>
<b>1.5</b>	<b>Diagramme de classification des pyrocarbones</b>	<b>36</b>
1.5.1	Diagramme $FWHM_D$ en fonction de $R_A$	37
1.5.2	Diagramme $FWHM_D$ en fonction de OA	38
<b>1.6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>39</b>

### 2 Mécanismes de croissance des motifs structuraux et texturaux

<b>2.1</b>	<b>Introduction : rappels bibliographiques</b>	<b>42</b>
<b>2.2</b>	<b>Conditions de dépôt et modélisation du réacteur de CVD/CVI du laboratoire</b>	<b>45</b>
2.2.1	Conditions d'élaboration	45
2.2.2	Modélisation du réacteur : espèces majoritaires participant au dépôt	48

<b>2.3</b>	<b>Conditions de dépôt et évolution des structures et textures</b> .....	<b>48</b>
2.3.1	La formation du laminaire régénéré (Lab1 et Lab6) .....	48
2.3.2	La formation des laminaires lisses (Lab2, 4, 5, 7) .....	50
2.3.3	La formation du laminaire rugueux (Lab3) .....	51
<b>2.4</b>	<b>Discussion et conclusions.</b> .....	<b>56</b>
<b>3</b>	<b>Relations structure/texture - propriétés</b>	
<b>3.1</b>	<b>Introduction</b> .....	<b>60</b>
<b>3.2</b>	<b>Propriétés optiques et électroniques</b> .....	<b>61</b>
3.2.1	Détermination des indices de réfraction et d'absorption dans le visible ..	61
3.2.2	Détermination des constantes diélectriques locales à haute énergie par EELS résolu angulairement. ....	65
<b>3.3</b>	<b>Propriétés vibratoires par diffusion Raman</b> .....	<b>67</b>
3.3.1	Courbes de dispersion des phonons par diffusion Raman. ....	67
3.3.2	Application aux pyrocarbones : propriétés électroniques et vibratoires. .	70
<b>3.4</b>	<b>Hybridation des pyrocarbones par EELS résolu angulairement.</b> .....	<b>73</b>
<b>3.5</b>	<b>Energies plasmon et modules d'élasticité en traction</b> .....	<b>79</b>
3.5.1	Introduction. ....	79
3.5.2	Mesure des énergies plasmons. ....	79
3.5.3	Relation module d'élasticité/énergie plasmon. ....	80
3.5.4	Conclusion. ....	81
<b>3.6</b>	<b>Propriétés élastiques locales en compression par nanoindentation</b> .....	<b>82</b>
<b>3.7</b>	<b>Propriétés de transport, diffusivité thermique</b> .....	<b>85</b>
<b>3.8</b>	<b>Conclusions.</b> .....	<b>87</b>
	<b>Synthèse et Conclusion.</b> .....	<b>91</b>

## **Annexes**

<b>Annexe A</b>	Courbes d'extinction et clichés MOLP des pyrocarbones étudiés .....	101
<b>Annexe B</b>	Améliorations apportées à la détermination des Angles d'orientation (OA). . . .	105
<b>Annexe C</b>	Principe des EELS résolu angulairement appliqués aux pyrocarbones. ....	111
<b>Annexe D</b>	Calibration des angles de convergence et d'acceptance du CM30ST. ....	117
<b>Annexe E</b>	Fréquences et largeurs à mi-hauteur des bandes Raman du premier ordre des pyrocarbones. ....	121
<b>Annexe F</b>	Calculs des phénomènes observés en lumière polarisée. ....	125

**Bibliographie . . . . . 135**

**Projets de publication. . . . . 143**

**Publication1** *New quantitative parameters for pyrocarbons.* **Auteurs :** JM Vallerot, A Mouchon, G Chollon, X Bourrat

**Publication2** *Extinction curves* **Auteurs :** JM Vallerot, X Bourrat

**Publication3** *UV Raman of pyrocarbons : interests in the deconvolution of visible Raman spectra* **Auteurs :** JM Vallerot, G Chollon, M Couzi, X Bourrat

**Publication4** *Quantitative TEM analysis on Rough Laminar pyrocarbon by FIB-Lift Out technique* **Auteurs :** H François Saint Cyr, K Richardson, JM Vallerot, X Bourrat

**Publication5** *In situ Gas Phase Analysis during the infiltration of Pyrocarbon from Propane* **Auteurs :** A Mouchon, F Langlais, G Vignoles, JM Vallerot, X Bourrat



**INTRODUCTION**

**ET**

**OBJECTIF DE LA THESE**



## Introduction et objectif de la thèse

« Matrices de pyrocarbone : propriétés, structure et anisotropie optique ». Ce titre donne les grandes lignes de l'étude présentée dans ce mémoire, mais mérite quelques précisions. La famille des carbones pyrolitiques ou 'pyrocarbones' est constituée d'individus obtenus par décomposition d'hydrocarbures au contact d'un support porté à haute température. Une branche de cette famille est composée des pyrocarbones de haute température (1400°C à 2000°C), également appelés pyrographites. Lors d'une augmentation de la température de dépôt, la densité du pyrocarbone obtenu croît, puis diminue avant d'augmenter de nouveau. Ce comportement particulier marque la présence de deux transitions structurales : Laminar↔Granular↔IsotropicSooty [Brown et al. 1959, Diefendorf 1960, Bokros 1965] [Tombrel et Rappeneau 1965]. Les mécanismes de croissance ont été étudiés par Kaae [Kaae 1985] d'un point de vue structural. En conclusion de ses études, Kaae a montré que l'augmentation de la température entraîne une régénération croissante du pyrocarbone laminaire par des particules nucléées dans la phase homogène (phase gazeuse); lorsque la régénération augmente, le pyrocarbone devient isotrope. La transition des pyrocarbones haute température ne sera pas abordée en tant que telle lors de cette étude.

L'autre branche, à laquelle nous nous intéressons ici, concerne donc les pyrocarbones dits de 'basse température' (<1400°C). Les premières études consistant à relier l'aspect des matrices en microscopie optique aux conditions de dépôts sont dues à [Kotlensky 1973], [Granoff 1974 a,b] ou encore [Lieberman et Pierson 1974]. Ces études ont débouché sur l'identification de trois grands types de pyrocarbones : 'Rough Laminar, Smooth Laminar and Isotropic'. Dans la recherche d'un paramètre quantitatif de détermination de ces classes, [Diefendorf 1972] avec l'angle d'extinction en microscopie optique, puis [Bourrat et al. 2000] avec la diffraction électronique par MET, ont proposé des méthodes de mesure de l'anisotropie des pyrocarbones. [Reznik et Hüttinger 2002] proposèrent d'ailleurs une nouvelle classification basée sur le paramètre déduit des mesures de diffraction électronique.

Sur la base de ce type de classification, que nous baptiserons 1D (une dimension), de nombreuses études se sont développées pour relier les conditions de dépôt à l'anisotropie du pyrocarbone observé, et modéliser les espèces présentes dans la phase gazeuse et participant au dépôt [Trouvat 1996] [Féron et al. 1999] [Lavenac 2000] [Hüttinger 2003]. On aurait pu en rester là jusqu'à ce que [Fillion 2000], [Bourrat et al. 2002], [Sauder 2001] et dernièrement [Le Poche 2003] ne mettent en évidence une indétermination majeure qui remet en cause les résultats des études précitées.

En effet, un autre pyrocarbone de basse température, d'anisotropie équivalente au laminaire rugueux, mais d'aspect et de propriétés radicalement différents [Dupel et al. 1995] [Fillion et al. 2000] [Sauder 2001], a été identifié, qui se forme dans des conditions proches des autres pyrocarbones. Dès lors, l'identification 1D des pyrocarbones lors des études cinétiques effectuées entraîne pour le lecteur une confusion qu'il faut aujourd'hui lever. L'anisotropie n'est plus un critère suffisant, et il est probable que d'autres pyrocarbones de basse température aient été considérés, à tort( ?), équivalents.

**« L'objectif de l'étude est d'établir une classification de la structure des pyrocarbones. Les relations structure-propriétés, notamment thermique et mécanique seront en cohérence avec son découpage. »**

#### **Sujet de thèse JMV 001-2001**

La classification 1D étant insuffisante, un diagramme à plusieurs entrées, à l'instar des diagrammes d'existence pression/température ou pression/temps de séjour en cinétique pourrait être envisagé.

Nous verrons dans le premier chapitre l'établissement progressif de ce diagramme qui prouve l'existence de variations nuancées de *texture* et de *structure* au sein des pyrocarbones.

Lors du second chapitre, plusieurs techniques de microscopie seront appliquées aux pyrocarbones de l'étude, qui sont répartis dans les différentes parties du diagramme. Sur la base de ces résultats, les études cinétiques et de modélisation des conditions de dépôt pourront être utilisées pour expliciter les mécanismes de croissance des pyrocarbones de basse température.

Enfin, le chapitre trois sera consacré à la vérification du diagramme proposé par l'étude des propriétés vibratoires (courbes de dispersion des phonons), optiques (indices de réfraction et d'absorption), électroniques (plasmon, constantes diélectriques, hybridation), mécaniques (modules d'Young en traction et compression) et thermiques (microdiffusivité) des pyrocarbones répartis dans les grandes zones du diagramme établi.

# **CORPS DU TEXTE**



## Chapitre 1

# La classification des pyrocarbones

## Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Introduction</b> . . . . .	<b>4</b>
<b>1.2</b>	<b>Diffraction des rayons-X : les pyrocarbones parmi les carbones graphitiques</b> . . . . .	<b>5</b>
1.2.1	Introduction . . . . .	5
1.2.2	Résultats et discussion . . . . .	6
1.2.3	Conclusion. . . . .	9
<b>1.3</b>	<b>La texture anisotrope des pyrocarbones</b> . . . . .	<b>9</b>
1.3.1	Introduction . . . . .	9
1.3.2	Angle d'orientation (OA) par diffraction électronique : anisotropie à l'échelle nanométrique . . . . .	10
1.3.3	L'anisotropie à l'échelle micrométrique par microscopie optique (courbe d'extinction). . . . .	14
1.3.4	L'anisotropie à l'échelle micrométrique par microspectrométrie Raman en polarisation . . . . .	20
	<i>1.3.4.a Approche expérimentale</i> . . . . .	21
	<i>1.3.4.b Approche théorique (matrices d'Euler)</i> . . . . .	26
1.3.5	Conclusion. . . . .	29
<b>1.4</b>	<b>Quantification de la structure : les défauts de réseau par spectroscopie Raman.</b> . . . . .	<b>30</b>
<b>1.5</b>	<b>Diagramme de classification des pyrocarbones.</b> . . . . .	<b>36</b>
1.5.1	Diagramme $FWHM_D$ en fonction de $R_A$ . . . . .	37
1.5.2	Diagramme $FWHM_D$ en fonction de OA . . . . .	38
<b>1.5</b>	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>39</b>

---

## 1.1 Introduction

On distingue plusieurs types de pyrocarbones de basse température susceptibles de se déposer par craquage d'un hydrocarbure dans un volume poreux, tel celui d'une préforme fibreuse. Outre les références connues, dont les caractéristiques sont rappelées ci-dessous, ce premier chapitre est l'occasion de vérifier si chaque dénomination désigne un pyrocarbone de caractéristiques uniques, ou si elles identifient des familles regroupant des pyrocarbones de texture et de structure proches.

La plus connue des dénominations est sans doute le **pyrocarbone laminaire rugueux (LR)** [Granoff et Pierson 1973, Lieberman et Pierson 1974, 1975]. En plus du carbone aromatique essentiellement hybridé  $sp^2$ , il contient 4,4% d'hydrogène [Fillion 2000]. C'est un pyrocarbone qui présente à la fois une forte densité de  $2,13 \text{ g/cm}^3$  (contre  $2,26 \text{ g/cm}^3$  pour le graphite), et une forte anisotropie. En effet, son angle d'extinction ( $A_e$ ) mesuré à 550nm [**publication1**] est de l'ordre de  $16^\circ$ .

Une autre famille de forte densité ( $2,09 \text{ g/cm}^3$ ) a été récemment mise en évidence et nommée **pyrocarbone laminaire régénéré (LRe)** [Bourrat et al. 2002]. Il est pour sa part constitué de 6,7% [Sauder 2001] d'hydrogène et présente également une forte anisotropie,  $A_{e550nm}=17^\circ$ .

Un troisième type de pyrocarbone est largement cité dans la littérature présentant une plus faible densité ( $1,8 < d < 1,95$ ) et une anisotropie inférieure :  $A_{e550nm}=8^\circ$ . Il s'agit en fait d'une véritable famille appelée **pyrocarbone laminaire lisse (LL)**. Le taux d'hydrogène, déterminé sur ces matériaux est de l'ordre de 2,1% [Sauder 2001]. Lorsque l'anisotropie chute encore d'avantage, on parle alors de **laminaire sombre (LS)** ( $A_{e550nm}=5^\circ$ ) ou même de **pyrocarbone isotrope (I)** si l'on distingue très difficilement ou plus de croix de Malte [Doux 1994]. L'ensemble des échantillons étudiés, leurs provenances et dénominations sont résumés dans le tableau 1.1.

**Tab.1.1 Provenance, dénomination des échantillons étudiés, LCTS<sup>1</sup> se réfère à la thèse de [LePoche 2003], LCTS<sup>2</sup> à [Fillion 2000] et LCTS<sup>3</sup> à [Bru 1997]**

<i>Echantillon</i>	<i>Provenance</i>
Lab1	LCTS <sup>1</sup>
Lab2	LCTS <sup>1</sup>
Lab3	LCTS <sup>1</sup>
Lab4	LCTS <sup>1</sup>
Lab5	LCTS <sup>1</sup>
Lab6	LCTS <sup>1</sup>
Lab7	LCTS <sup>1</sup>

LRe	LCTS <sup>2</sup>
LR1	SPS
LR2	SPS
LR3	SPS
LL1	SPS
LL2	SPS
LL3	SPS
LS	SPS
CEA	CEA
B1	LCTS <sup>3</sup>

Lors de cette étude, des échantillons de référence, appartenant aux familles ci-dessus, sont utilisés. Les pyrocarbones de type LR, LL, et LS sont en particulier des échantillons industriels et élaborés par différents procédés de CVD/CVI. L'échantillon LRe a été élaboré par CVI-pulsé lors de l'étude de [Fillion 2000], et a servi lors de la rédaction de l'article identifiant ce type de pyrocarbone [Bourrat et al. 2002]. Le pyrocarbone CEA est issu d'un autre procédé de densification : la caléfaction. Il a été élaboré en contact direct avec le flux gazeux provenant d'un précurseur liquide. L'échantillon B1 a quant à lui la particularité d'avoir un précurseur toluène. Enfin, la série d'échantillon, de Lab1 à Lab7, a été élaborée au laboratoire lors de l'étude de [LePoche 2003] dans des conditions classiques de CVD/CVI avec un précurseur propane. Cette série explore des paramètres *temps de séjour et pression partielle* très différents. La caractérisation précise de chacun de ces échantillons par rapport aux références, complétée par une modélisation du réacteur et des réactions ayant lieu en phase homogène [LePoche 2003, Mouchon et al. 2004], permettra de discuter les mécanismes de croissance des grands types de pyrocarbone.

## 1.2 Diffraction des Rayons X : les pyrocarbones parmi les carbones polyaromatiques

### 1.2.1 Introduction

Le caractère turbostratique des pyrocarbones est identifié aux rayons X par l'absence sur les spectres de raies à trois indices, avec h et k non tous les deux nuls, qui sont caractéristiques d'un ordre tridimensionnel [Biscoe et Warren 1942]. Dans ce paragraphe, seules les réflexions 002 et la bande 10 seront analysées. L'élargissement de ces bandes permet de remonter, via la formule de Scherrer, à une longueur de cohérence  $L_c$ , perpendiculaire aux plans et  $L_a$ , parallèle aux plans de graphène. La position du pic

correspondant à la diffraction des plans (002) est également reportée. L'écart à la valeur de  $d_{002}$  du graphite traduit un écartement des plans de graphène.

### 1.2.2 Résultats et discussion

Les spectres ont été obtenus en réflexion sur des surfaces polies de composites C/C, l'expérience ayant montré que les valeurs obtenues sont les mêmes que sur poudres. L'étalon ici consiste en une fine pellicule de poudre de silicium déposée sur la surface polie des échantillons à l'aide d'une gomme arabique. Il faut noter que certains échantillons densifiés au laboratoire se prêtent difficilement à cette technique de caractérisation en raison soit de leur faible taille, qui provoque des gradients de texture et de structure sur de faibles échelles, soit de leur faible taux de densification. Pour ces derniers, l'influence de la fibre de carbone ne peut plus a priori être négligée, et les valeurs données pour ceux-ci sont donc des valeurs moyennes, en italique. Les résultats obtenus par DRX sont regroupés dans le tableau 1.2 :

*Tab.1.2 Résultats DRX des échantillons non traités*

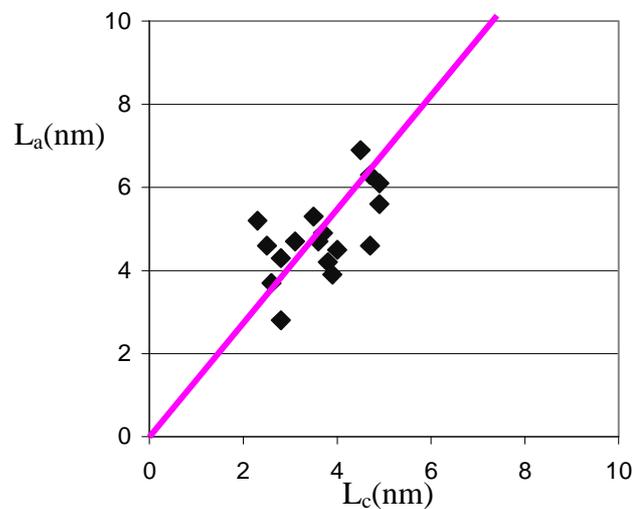
<i>Echantillon</i>	<i><math>d_{002}</math> (Å)</i>	<i><math>L_c</math> (nm)</i>	<i><math>L_a</math> (nm)</i>
Lab1	3,46	2,8	4,3
<i>Lab2</i>	<i>3,49</i>	<i>3,6</i>	<i>4,7</i>
<i>Lab3</i>	<i>3,47</i>	<i>4,9</i>	<i>6,1</i>
<i>Lab4</i>	<i>3,50</i>	<i>3,1</i>	<i>4,7</i>
<i>Lab5</i>	<i>3,51</i>	<i>4,7</i>	<i>4,6</i>
<i>Lab6</i>	<i>3,49</i>	<i>3,9</i>	<i>3,9</i>
Lab7	3,47	3,7	4,9
LRe	3,47	3,8	4,2
LR1	3,47	4,5	6,9
LR2	3,46	4,9	5,6
LR3	3,46	4,7	6,3
LL1	3,49	2,5	4,6
LL2	3,49	2,6	3,7
LL3	3,49	3,5	5,3
LS	3,47	2,8	2,8
CEA	3,48	2,3	5,2
B1	3,49	4	4,5
Graphite	3,354	$\infty$	$\infty$

Les résultats sont très proches d'un pyrocarbone tel que déposé à l'autre. La distance interréticulaire est élevée pour l'ensemble de ces pyrocarbones ( $d_{002} \geq 3,44\text{Å}$ ). Les longueurs de cohérence obtenues (de l'ordre de 5 nm) sont faibles. On peut les comparer aux tailles réelles des plans telles que déterminées grâce aux taux d'hydrogène (modèle simplifié qui assimile les plans de graphène à des molécules polyaromatiques, les sites périphériques étant

saturés par des hydrogènes). La comparaison montre que les défauts de texture locale ou nanotexture, limitant les valeurs de longueur de cohérence, sont nombreux. Les valeurs comparées aux résultats du modèle sont données dans le tab 1.3.

**Tab.1.3 Taille réelle des plans, déterminées via le taux d'hydrogène, comparées à la longueur de cohérence  $L_a$**

Echantillon	Taille modèle (nm)	$L_a$ (nm)
LRe	7	4
LL	23	4-5
LR	11	6-7



**Figure 1.1 Evolution de la longueur de cohérence dans le plan,  $L_a$ , en fonction de la longueur de cohérence perpendiculaire aux plans,  $L_c$ , des pyrocarbones étudiés**

D'une manière générale, on remarque, Fig.1.1, que la longueur de cohérence  $L_c$  perpendiculairement aux plans augmente avec  $L_a$ . Autrement dit, l'accroissement de la hauteur de l'empilement des plans de graphènes s'accompagne d'une augmentation latérale des plans. On parle de longueurs de cohérence, et non de taille de grains, puisque les réflexions à trois indices sont absentes du spectre, et que l'augmentation des longueurs de cohérence ne s'accompagne pas forcément d'une diminution de l'espacement  $d_{002}$ , Fig.1.2. Dans cette logique, le plan de graphène est l'unique cristallite, ou grain, présent dans ces matériaux, et l'empilement de ces plans est ici qualifié par les paramètres  $L_a$  et  $L_c$ , ainsi que par un espacement interplan  $d_{002}$ .

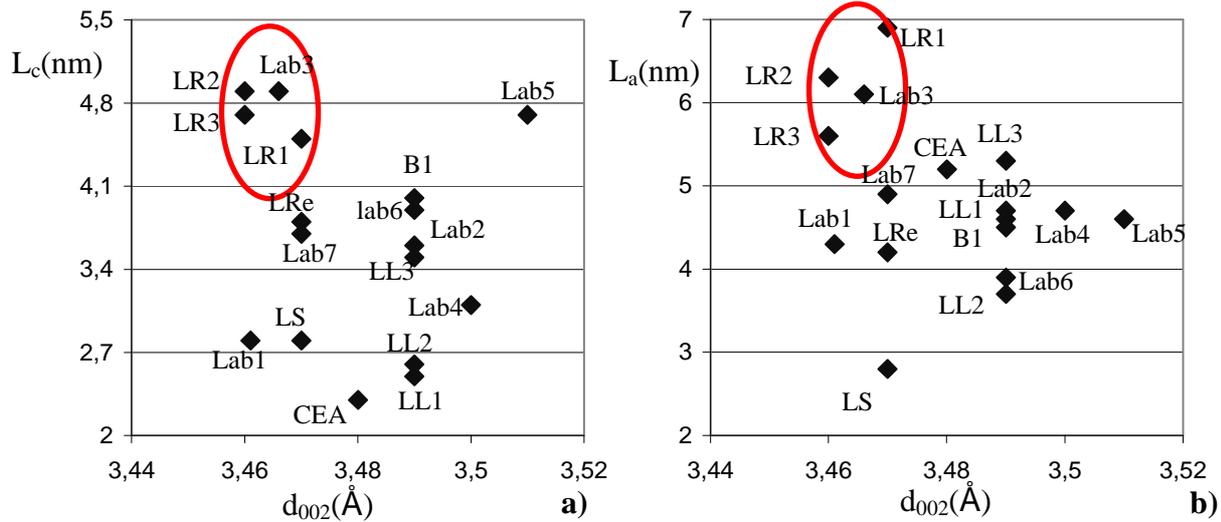


Figure 1.2 Variation de la distance interplanaire  $d_{002}$  en fonction a) de la longueur de cohérence perpendiculaire aux plans  $L_c$  et b) de la longueur de cohérence parallèle aux plans  $L_a$

Un groupe semble se distinguer sur les Fig.1.2 a) et b). Il est constitué des plus grandes longueurs de cohérences et du  $d_{002}$  le plus faible. Cependant, si l'on replace les points obtenus sur le diagramme de [Laffont 2002], qui a étudié une variété de carbones polyaromatiques étendue, on remarque que la famille des pyrocarbones n'occupe qu'une faible partie de ce diagramme : les pyrocarbones se situent au-delà de la valeur de 3.44 Å séparant les carbones 100% turbostratiques des autres [Franklin 1951], [Maire et Méring 1970].

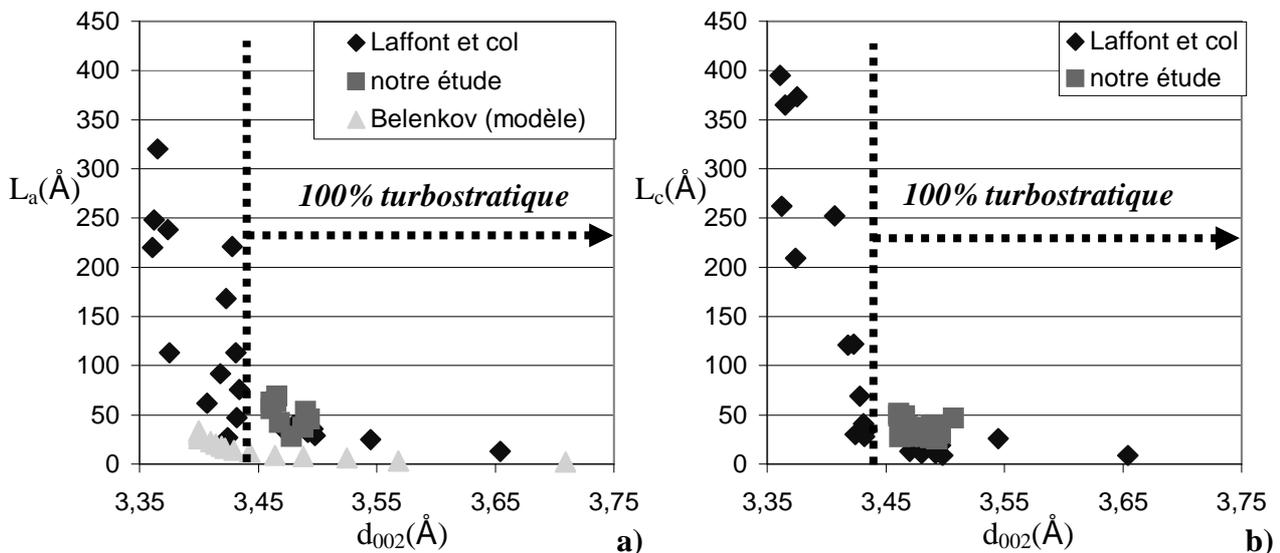


Figure 1.3 a) et b) Famille des pyrocarbones parmi les carbones polyaromatiques

Une explication de la relation apparente entre les longueurs de cohérence et  $d_{002}$ , Fig.1.3.a), est donnée par [Belenkov 2001], qui a montré, à l'aide d'un modèle basé sur la

minimisation de l'énergie libre, qu'une diminution de l'espacement interréticulaire (entre les plans) s'accompagne d'une augmentation de la taille des couches. Les valeurs calculées sont reportées sur la Fig 1.3.a) et sont proches des valeurs expérimentales mesurées.

### 1.2.3 Conclusion

La DRX est une technique particulièrement sensible aux défauts à l'échelle locale. C'est la méthode de référence pour décrire l'empilement des plans de graphène au sein des pyrocarbones. Elle reste cependant une technique de mesure peu adaptée à l'étude in-situ de matériaux composites en raison de sa forte taille de sonde.

Les pyrocarbones font partie intégrante de la famille des carbones polyaromatiques. Des techniques plus discriminantes que la DRX sont néanmoins indispensables pour différencier les pyrocarbones entre eux.

## 1.3 La texture anisotrope des pyrocarbones

### 1.3.1 Introduction

La texture des carbones a été identifiée très tôt comme un paramètre fortement lié à ses propriétés. Oberlin (1984) a clairement montré qu'il s'agit d'un arrangement multiéchelle. Il y a tout d'abord une « nanotexture » qui décrit l'empilement local des graphènes en fonction de leur taille et de leur perfection (appelé Unité Structurale de Base dans les Kérogènes). Au-delà, à l'échelle micrométrique, les auteurs ont montré l'existence dans le carbone de « domaines anisotropes », comme dans les coques issus de la voie liquide ou de cônes liés à la croissance orientée par un support dans le cas des pyrocarbones [Bourrat et al. 2000].

L'anisotropie des pyrocarbones a été identifiée comme un facteur essentiel de la classification des pyrocarbones [Dupel et al. 1995, Bourrat et al. 2000], même s'il n'est pas suffisant comme nous allons le montrer au paragraphe 1.4. Dans ce qui suit, nous allons confronter trois techniques expérimentales pour mesurer l'anisotropie, à diverses échelles.

- La diffraction électronique par microscopie électronique en transmission, en mesurant l'angle d'orientation OA à une échelle submicronique [Bourrat et al. 2000].
- La microscopie optique en lumière polarisée, équipée d'un spectrophotomètre, qui permet de mesurer *l'angle d'extinction* [Diefendorf 1972, Bourrat et al. 2000...]

mais aussi le *déphasage et les réflectances ordinaires et extraordinaires* [publication2] à l'échelle du micron.

- La spectroscopie Raman polarisée/analysée. Il s'agit d'une méthode originale que nous proposons pour déterminer le facteur d'anisotropie Raman  $R_A$ , à l'échelle du micron.

### 1.3.2 Angle d'orientation OA, mesure de l'anisotropie par diffraction électronique [Bourrat et al. 2000]

La mesure d'anisotropie à laquelle on va s'intéresser en premier lieu concerne l'orientation des plans de graphène les uns par rapport aux autres. Pour la mesurer, la préparation TEM est réalisée de telle sorte que le plan d'anisotropie soit parallèle au faisceau d'électrons. Ainsi, les réflexions (002) vont apparaître sur le cliché de diffraction électronique, sous forme de taches pour le graphite, et sous forme d'arcs de plus en plus ouverts lorsque l'anisotropie diminue, comme le montre la Fig.1.5 a-c. Dans cette configuration, seule la désorientation 'en twist' est accessible. La désorientation en tilt ne sera pas déterminée ici, et on suppose qu'elle varie conjointement à la variation en twist. Les deux types de désorientations sont schématisées Fig.1.4.

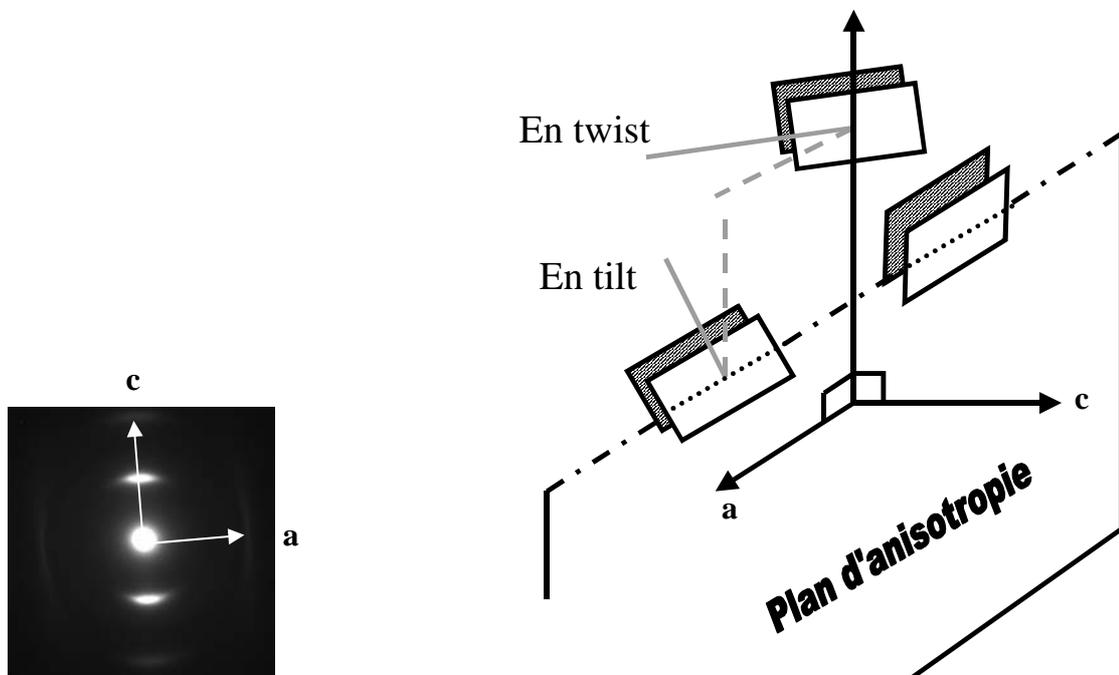


Figure 1.4 Représentation schématique des désorientations en tilt et en twist

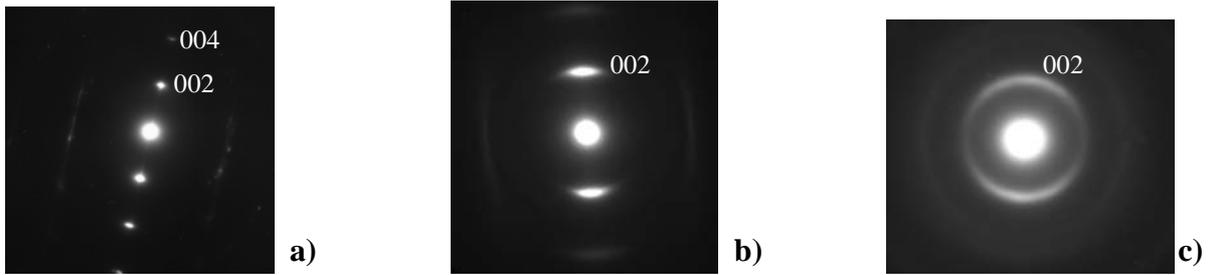


Figure 1.5 Diagramme de diffraction électronique à aire sélectionnée (DEAS) de  $0,1\mu\text{m}$  de diamètre pour a) un pyrocarbone graphité et deux pyrocarbones d'anisotropies différentes b) LR1 et c) LL1

L'arc de diffraction observé pour les pyrocarbones est l'intensité diffractée que l'on peut assimiler à une gaussienne rendant compte de la distribution azimutale, et la valeur d'anisotropie mesurée est donnée par la largeur à mi-hauteur de la gaussienne, OA, Fig.1.6.

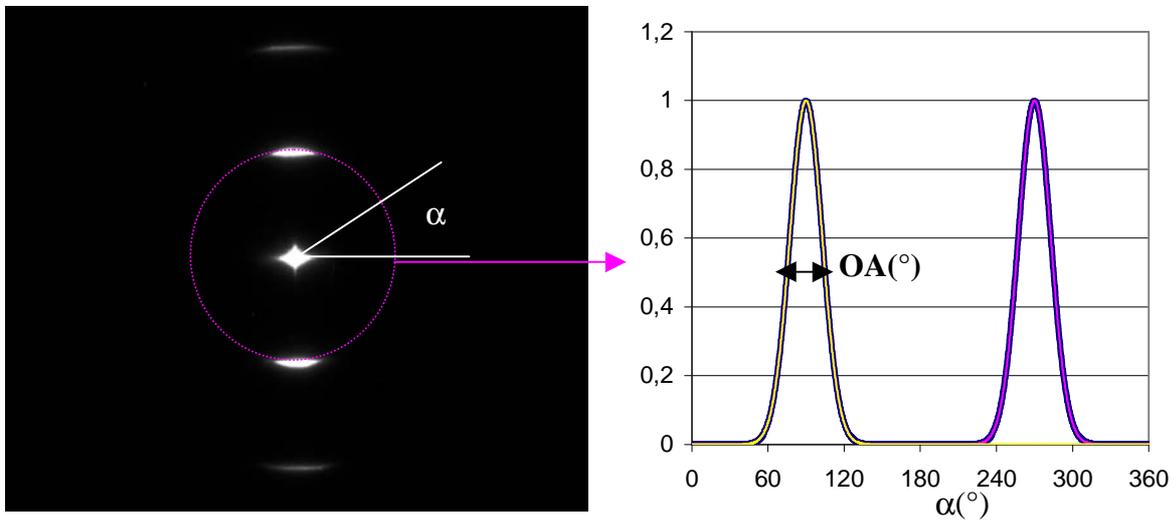


Figure 1.6 Détermination de l'angle d'orientation OA

Le diagramme de diffraction réalisé concerne une partie de l'échantillon, sélectionnée grâce à un diaphragme de sélection  $\Phi_s$ . Ainsi, réaliser des mesures d'OA avec des tailles de diaphragmes croissantes permet de vérifier la conservation de l'anisotropie avec l'échelle. Nous avons choisi le diaphragme de sélection le plus petit à disposition sur le CM30ST, de taille  $0.1\mu\text{m}$ . C'est avec ce diaphragme qu'ont été réalisées les mesures présentées dans ce chapitre.

Pour un pyrocarbone anisotrope, Fig.1.7.a), si l'anisotropie locale est parfaite après traitement à  $2200^\circ\text{C}$ , comme en témoignent les images de haute résolution (Fig.1.27c)), l'arc de diffraction 002 est ponctué, Fig.1.7.c). Autrement dit, des grains se forment le long de directions privilégiées. Cependant, l'ouverture de l'arc de diffraction varie peu, et l'angle d'orientation est globalement conservé à  $2200^\circ\text{C}$ . A  $3000^\circ\text{C}$ , Fig.1.7.d), les grains atteignent

des tailles supérieures au diaphragme de sélection, et le diagramme de diffraction obtenu n'est plus composé d'arcs (002) mais de taches (002), (004).

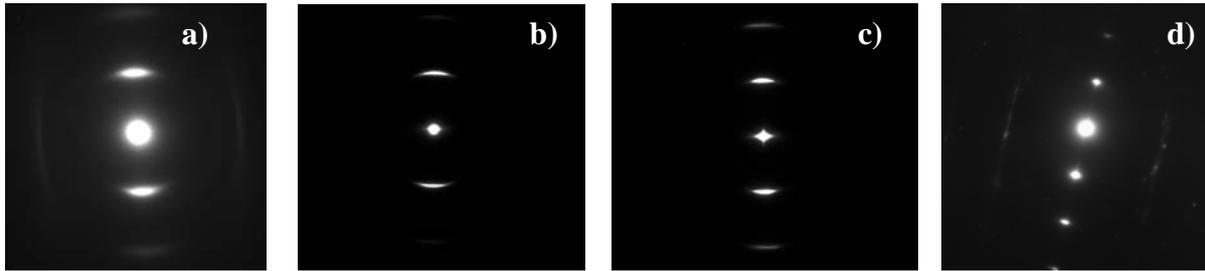


Figure 1.7 Diagramme de DEAS avec un diaphragme de 0, 1 $\mu$ m pour le pyrocarbone LR1, a) non traité, b) traité à 1800°C, c) traité à 2200°C, d) traité à 3000°C

Pour un pyrocarbone dont l'OA est de l'ordre de 60°, Fig.1.8.a), les longueurs de cohérence par DRX restent très petites, quelle que soit la température de traitement [Fillion 2000]. L'empilement des plans est par conséquent d'une taille très petite par rapport à la taille du diaphragme, et les défauts d'anisotropie vont être globalement conservés, les arcs de diffraction ponctués, Fig.1.8.b). Le passage d'anneaux diffus à des anneaux ponctués après traitement thermique, pour une même taille de diaphragme, indique une augmentation de la taille des domaines diffractants.



Figure 1.8 Diagramme de DEAS avec un diaphragme de 0, 1 $\mu$ m pour le pyrocarbone LL1, a) non traité, b) traité à 2200°C

Il faut noter que l'angle d'orientation est déterminée grâce à la simulation des arcs de diffraction par deux gaussiennes, voir Annexe B. Or, lorsque la largeur à mi-hauteur de ces gaussiennes est trop élevée, les arcs vont se recouvrir, et la largeur à mi-hauteur mesurée par le logiciel ANADIF n'est plus la valeur réelle. Ce logiciel est initialement conçu pour les matériaux anisotropes et ne prend pas en compte le recouvrement des arcs de diffraction. En conséquence, les valeurs mesurées pour les pyrocarbones dont l'ouverture angulaire dépasse 65° doivent être corrigées, Annexe B. Grâce aux améliorations apportées à la technique, les largeurs à mi-hauteur mesurables sont passées de 65° à 300°. Les valeurs d'angle d'orientation mesurées et corrigées sont données Tab.1.4. On notera dès à présent que l'échantillon Lab3 présente, par microscopie électronique, deux zones d'anisotropies bien

distinctes, suivant que le pyrocarbone déposé se situe en surface de la préforme lors de l'infiltration (Lab3s) ou à cœur (Lab3c).

**Tableau 1.4 Valeurs réelles et mesurées d'OA**

<b>Echantillon</b>	<b>OA mesurées(°)</b>	<b>OA réelles(°)</b>
Lab1	39	39
Lab2	49	49
Lab3s	60	60
Lab3c	25	25
Lab4	47	47
Lab5	58	58
Lab6	39	39
Lab7	50	50
LRe	34	34
LR1	23	23
LR2	25	25
LR3	23	23
LL1	63	63
LL2	74	76
LL3	63	63
LS	90	90
CEA	?	
B1	27	27

Les valeurs d'angles d'orientation mesurés sur les échantillons sont dispersées mais peuvent être regroupées en plusieurs classes. Une classification à une dimension est alors obtenue, puisque basée entièrement sur l'anisotropie. Ce type de classification 1D a été proposé par [Reznik et Huttinger 2001], avec des valeurs quelque peu différentes de celles trouvées ici. Ces différences peuvent s'expliquer en partie par la taille de diaphragme de sélection utilisée par l'auteur (environ 2  $\mu\text{m}$ ), très supérieure à celle de notre étude (0,1 $\mu\text{m}$ ). Néanmoins, les pyrocarbones étudiés peuvent être intégrés dans la classification de [Reznik et Huttinger 2001].

**Tableau 1.5 Echantillons étudiés dans la classification de [Reznik Huttinger 2001]**

<b>OA(°)</b>	<b>Classe</b>	<b>Echantillons</b>
OA=180	Isotropic	
80<OA<180	Low textured	LS
50<OA<80	Medium textured	Lab3s, Lab5, Lab7, LL1, LL2, LL3
OA<50	High textured	Lab1, Lab2, Lab3c, Lab4, Lab6, LRe, LR1, LR2, LR3, B1

On retrouve dans le Tab1.5 trois des grandes distinctions reportées dans l'introduction de ce chapitre. Cependant, on s'aperçoit d'ores et déjà que les pyrocarbones de type rugueux et régénérés sont regroupés sous une même dénomination : high textured. **L'anisotropie de texture, telle que quantifiée au MET par DEAS, est donc un critère nécessaire mais pas suffisant pour différencier l'ensemble des pyrocarbones.** Ce point sera confirmé dans le paragraphe 1.4.

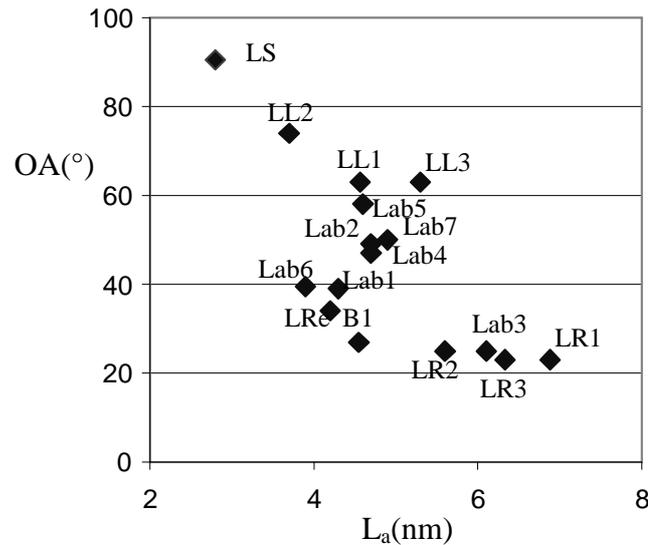


Figure 1.9 Variation de OA en fonction de  $L_a$

La variation d'anisotropie n'est pas directement corrélée à la longueur de cohérence  $L_a$ . Ainsi, entre 4 et 5nm, Fig.1.9, se trouvent de nombreux pyrocarbones d'anisotropies différentes. A l'inverse, des pyrocarbones d'anisotropie équivalente ont une longueur de cohérence qui peut varier pratiquement du simple au double.

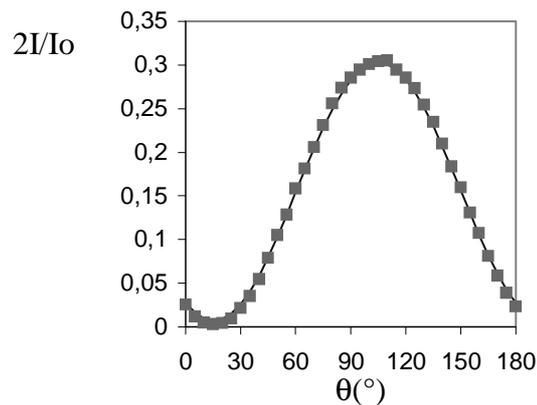
OA est un paramètre décrivant la texture des pyrocarbones à l'échelle du dixième de micromètre. Nous allons voir dans les paragraphes suivants qu'il existe d'autres moyens, plus rapides, de détermination de l'anisotropie. Les nouvelles valeurs seront comparées à celle du Tab.1.4 afin de juger de la validité des techniques de mesure proposées.

### 1.3.3 L'anisotropie à l'échelle micrométrique par microscopie optique (courbe d'extinction)

Une manière très classique de mesurer l'anisotropie des carbones consiste à étudier leurs propriétés optiques (métallographie). Les principaux phénomènes observés par microscopie optique en lumière polarisée des carbones sont explicités en annexe F. Les propriétés particulières des carbones graphitiques, et en particulier leur forte anisotropie, ont

donné lieu à la mise au point d'une technique rapide de détermination de la texture par microscopie optique : l'angle d'extinction [Diefendorf 1972] [Bourrat et al. 2000]. Cette technique est expliquée, Annexe F, et améliorée [**publication2**].

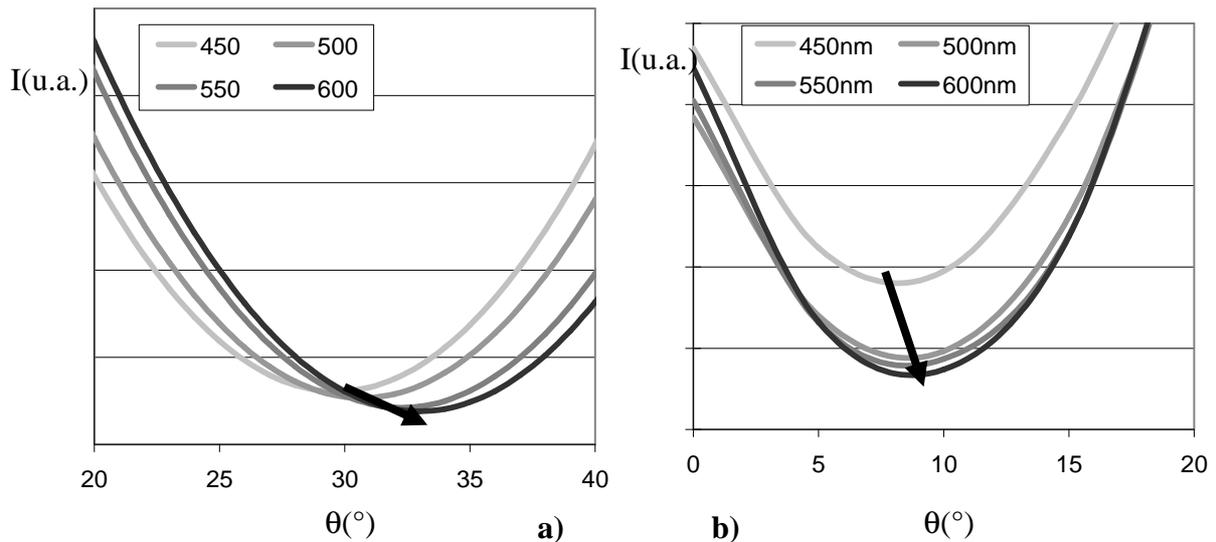
L'angle d'extinction à 550 nm, ainsi que le déphasage optique entre les ondes ordinaires et extraordinaires et les *réflectances ordinaires et extraordinaires* peuvent être déduits de la *courbe d'extinction* mesurée pour chaque pyrocarbone [**publication2**]. Un exemple de courbe d'extinction est donné Fig.1.10. L'ensemble des courbes d'extinction des pyrocarbones est donné en annexe A.



**Figure 1.10** Courbe d'extinction mesurée à 550nm sur LL1. Les points reportés sont les mesures et la courbe le 'fit' de ces points

$I$  est l'intensité mesurée à 550nm par spectrophotométrie lors du décroisement de l'analyseur d'un angle  $\theta$ , la position initiale étant analyseur et polariseur croisés.  $I_0$  est l'intensité de la source dans les mêmes conditions. La méthode de détermination de  $I_0$  est donnée dans la **publication2**.

On vérifie que tout comme le graphite, les pyrocarbones sont à la fois très fortement *biréfringents* et *pléochroïques*. Par ailleurs, dans le visible, leurs indices optiques varient avec la longueur d'onde. Autrement dit l'angle d'extinction, la réflectance, le déphasage, vont également varier avec la longueur d'onde incidente.



**Figure 1.11** Variation de l'angle d'extinction, correspondant au minimum de la courbe, en fonction de la longueur d'onde incidente, a) calculée pour le graphite et b) mesurée pour le pyrocarbone LL1

La Fig.1.11 montre la variation, a) calculée, b) mesurée pour plusieurs longueurs d'onde, de l'intensité réfléchie à  $45^\circ$  sur une coupe transverse, en fonction de l'angle de décroisement de l'analyseur, noté  $\theta$ . La valeur de l'angle d'extinction correspond à la valeur de l'angle de décroisement pour laquelle l'intensité est minimale. Ce minimum se déplace en fonction de la longueur d'onde. Lorsque l'étude est faite visuellement avec un microscope, l'expérimentateur intègre toutes les longueurs d'onde du spectre du visible. Or, les illuminants ont des spectres différents, et le résultat pour un même matériau pourra donc varier suivant l'illuminant utilisé. C'est une des raisons de la dispersion des valeurs d'angle d'extinction dans la littérature.

Réaliser la mesure à 550nm permet de lever cette ambiguïté. Il existe par ailleurs une relation entre la valeur de l'angle d'extinction mesurée à 550nm, et celle mesurée classiquement avec un halogène, lorsque l'œil intègre toutes les longueurs d'onde du visible; les points sur la Fig.1.12 sont représentés avec leurs écarts types sur la base de 10 mesures.

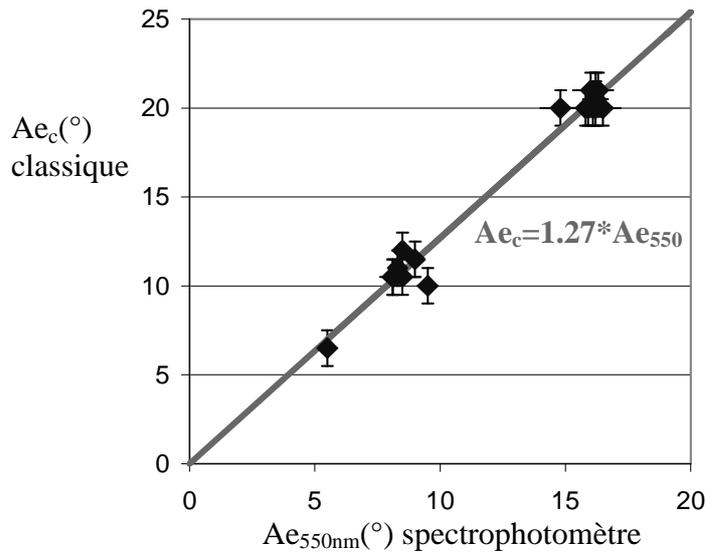


Figure 1.12 Relation entre l'angle d'extinction mesuré à l'œil,  $Ae$  classique, et l'angle d'extinction mesuré avec un spectrophotomètre à 550nm.

L'intérêt de la mesure à 550nm par spectrophotométrie est à la fois de réduire les incertitudes et de rendre la mesure indépendante de l'expérimentateur et de la source utilisée. On montre [publication2] que l'intensité mesurée à  $45^\circ$  varie avec l'angle de rotation  $\theta$  de l'analyseur :

$$I(\theta) = \frac{I_0}{2} \cdot [R_e \cdot \sin^2(45 - \theta) + R_o \cdot \cos^2(45 - \theta) - 2\sqrt{R_e \cdot R_o} \cdot \sin(45 - \theta) \cdot \cos(45 - \theta) \cdot \cos(\varphi)]$$

Avec  $I$  l'intensité mesurée à 550nm,  $\theta$  l'angle de décroisement de l'analyseur,  $R_e$  et  $R_o$  les coefficients de réflexion extraordinaire et ordinaire,  $I_0$  est l'intensité de la source mesurée dans les mêmes conditions, et  $\varphi$  le déphasage entre les ondes réfléchies dans les directions ordinaire et extraordinaire.

La valeur de l'angle d'extinction est celle pour laquelle la dérivée par rapport à  $\theta$  s'annule pour la première fois. Le déphasage  $\varphi$ , ainsi que le retard optique  $\delta$ , sont calculés à partir de la relation suivante:

$$\delta = \frac{\varphi \cdot \lambda}{2\pi} \quad \text{avec} \quad \varphi = \arctan\left(\frac{-2n_i k_o}{n_i^2 - n_o^2 - k_o^2}\right)$$

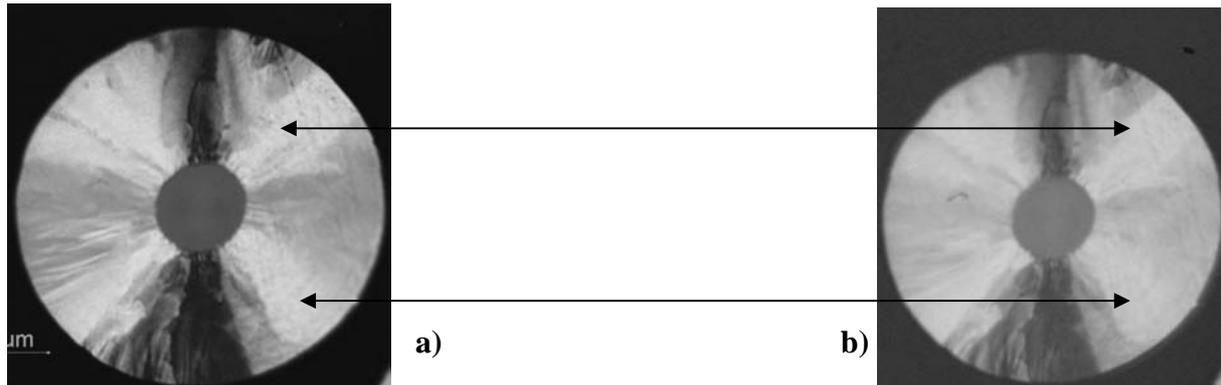
Avec  $\lambda$  la longueur d'onde de mesure,  $\delta$  le retard optique,  $n_i$  l'indice de réfraction du milieu incident et  $n_o$  et  $k_o$  les indices de réfraction et d'absorption ordinaire.

Il faut noter que toutes les propriétés optiques vont varier suivant l'indice  $n_i$  du milieu dans lequel est faite la mesure. Les valeurs théoriques du graphite, calculées à 550nm dans l'air et dans l'eau à partir des indices mesurés par [Greenaway et al. 1969], sont données dans le Tab 1.6:

**Tab1.6** Variation des valeurs théoriques d'angle d'extinction et de retard optique du graphite suivant le milieu incident à 550nm

	<i>Air</i>	<i>Eau</i>
$Ae(^{\circ})$	25	37
$\delta_{nm}$	29	41

La variation du retard optique avec le milieu incident se traduit par exemple par un changement de la couleur observée, à 45°, dans l'air et dans l'eau, lorsqu'une lame teinte sensible est ajoutée sur le trajet optique, Fig.1.13.



**Figure 1.13** Variation de la couleur observée avec une lame teinte sensible, suivant le milieu incident. a) dans l'eau, les couleurs à 45° et 135° sont vertes, b) dans l'air, les couleurs sont bleue et jaune.

Les valeurs d'angles d'extinctions, de déphasages, et de réflectances ordinaires et extraordinaires, déduites pour chaque échantillon des courbes d'extinction à 550nm, sont données dans le Tab 1.7.

**Tab 1.7** Angles d'extinctions, déphasages et réflectances ordinaires et extraordinaires déduits des courbes d'extinction à 550nm

<i>Echantillon</i>	$Ae_{550}(^{\circ})$	$\delta_{nm}$	$Ro(\%)$	$Re(\%)$
Lab1	17,5	8	32,1	8,7
Lab2	8,8	3	20,9	11,2
Lab3s	8,2	4	18,8	10,5
Lab3c	17,0	18	22,8	6,6
Lab4	9,2	4	23,5	12,2
Lab5	7,8	0	21,0	12,1
Lab6	15,3	9	32,4	10,6
Lab7	7,4	4	18,0	10,6
LRe	16,4	7	31,9	9,5
LR1	15,1	19	23,3	7,8
LR2	18,0	16	22,5	5,9
LR3	16,0	16	21,6	6,8
LL1	7,0	8	19,7	12,0
LL2	8,3	5	22,8	12,6

LL3	8,6	3	19,8	10,3
LS	5,3	2	20,3	14,0
CEA1	15,1	9	30,8	10,2
B1	14,3	11	28,2	10,1
graphite	25	29	32,7	2,3

Sur chacun des graphiques des figures 1.14 et 1.15, les valeurs du graphite sont données suivant les deux principales références, [Greenaway et al. 1969, Ergun et al. 1967]. Comme le montre la Fig.1.14a), les valeurs des réflectances ordinaires et extraordinaires déduites par cette technique sont linéairement corrélées à l'angle d'extinction à 550nm, via le quotient Réflectance extraordinaire sur Réflectance ordinaire  $Re/Ro$ . Ce quotient permet de quantifier la biréflexance du pyrocarbone, et est d'ailleurs également connu sous le nom de rapport d'anisotropie. Cette variation est attendue, dans la mesure où plus l'anisotropie augmente, et plus les réflectances vont se rapprocher des valeurs du graphite, soit une réflectance extraordinaire faible (~2%) et une réflectance ordinaire élevée (~32%).

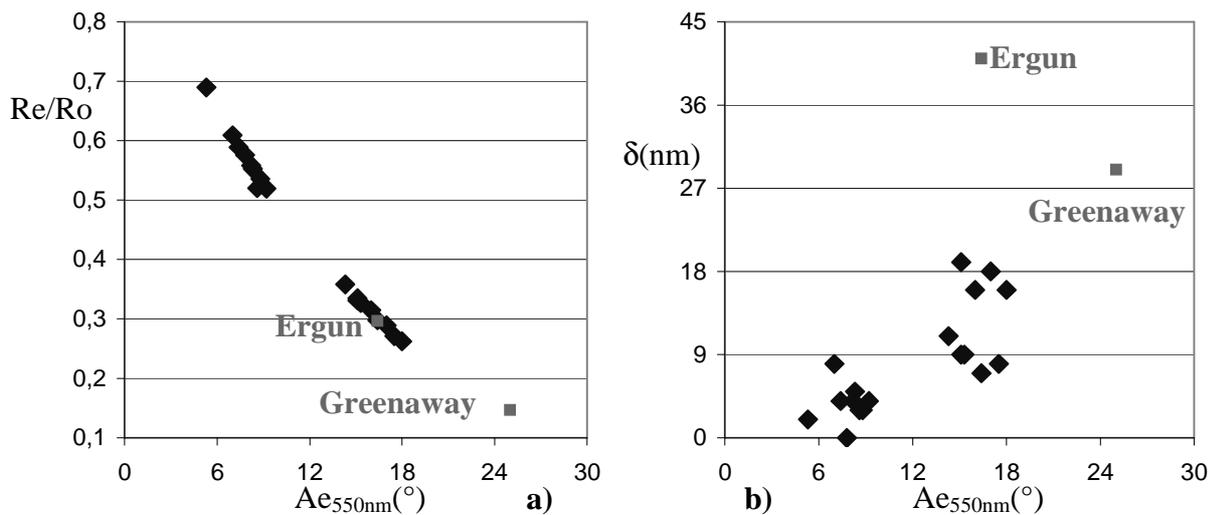


Figure 1.14 Variation a) du rapport d'anisotropie  $Re/Ro$  et b) du déphasage optique, en fonction de l'angle d'extinction à 550nm

Le déphasage optique, Fig1.14b), est également relié à l'angle d'extinction, même si les points apparaissent dans l'ensemble relativement dispersés. Globalement, plus la valeur d'angle d'extinction augmente et se rapproche de celle du graphite, et plus le déphasage optique entre les ondes réfléchies dans les directions ordinaire et extraordinaire augmente et tend vers la valeur du graphite.

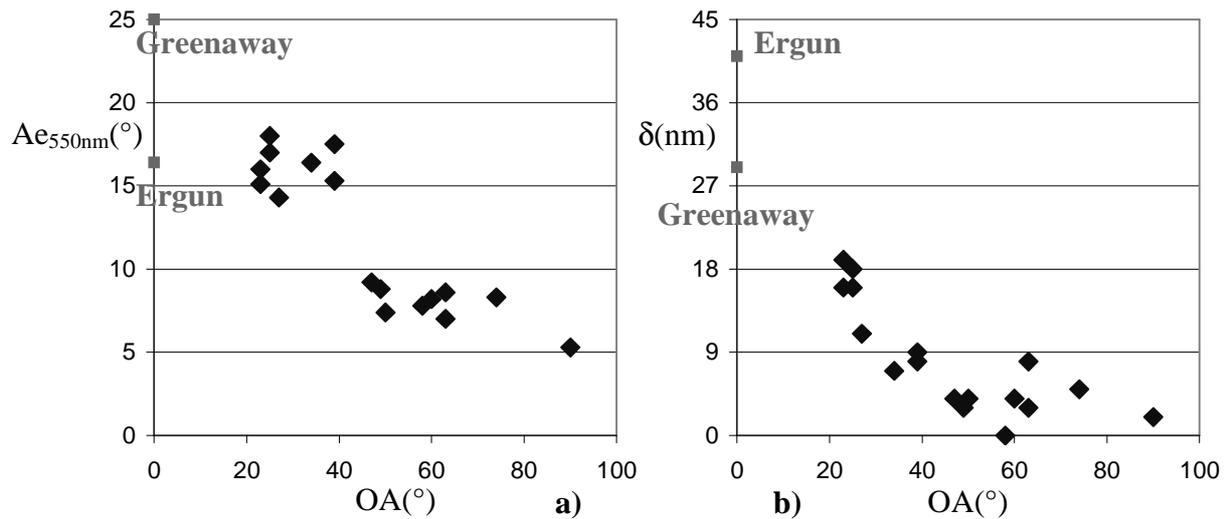


Figure 1.15 Variation a) de l'angle d'extinction et b) du déphasage en fonction de l'angle d'orientation

La variation de  $Ae$  en fonction de  $OA$  montre que l'angle d'extinction différencie des groupes de pyrocarbones. En effet, au sein de ces groupes, les valeurs trouvées sont identiques, et ce malgré des variations importantes du paramètre  $OA$ .

Le retard optique est lui aussi fortement relié à l'anisotropie, Fig1.15b). Par ailleurs, les points correspondant au graphite, replacés après calcul des différents paramètres selon les indices déterminés par Ergun et Greenaway, montrent d'une part que les corrélations des Fig 1.14 et 1.15 ont un sens, et d'autre part que les indices de la référence [Greenaway et al. 1969] semblent mieux adaptés à notre étude.

En conclusion, l'angle d'extinction est une mesure rapide de l'anisotropie du pyrocarbone. Cette mesure est rendue fiable grâce à l'utilisation d'un spectrophotomètre. Les paramètres complémentaires, c'est-à-dire le retard optique  $\delta$  et les coefficients de réflexion ordinaire et extraordinaire, résultant des courbes d'extinction, sont également sensibles aux variations d'anisotropie. En raison de sa facilité de réalisation, la mesure de l'angle d'extinction, assortie du retard optique, s'avère être un bon candidat pour devenir le paramètre rendant compte des défauts de texture du pyrocarbone à l'échelle micrométrique, notamment entre les classes de pyrocarbones les plus anisotropes.

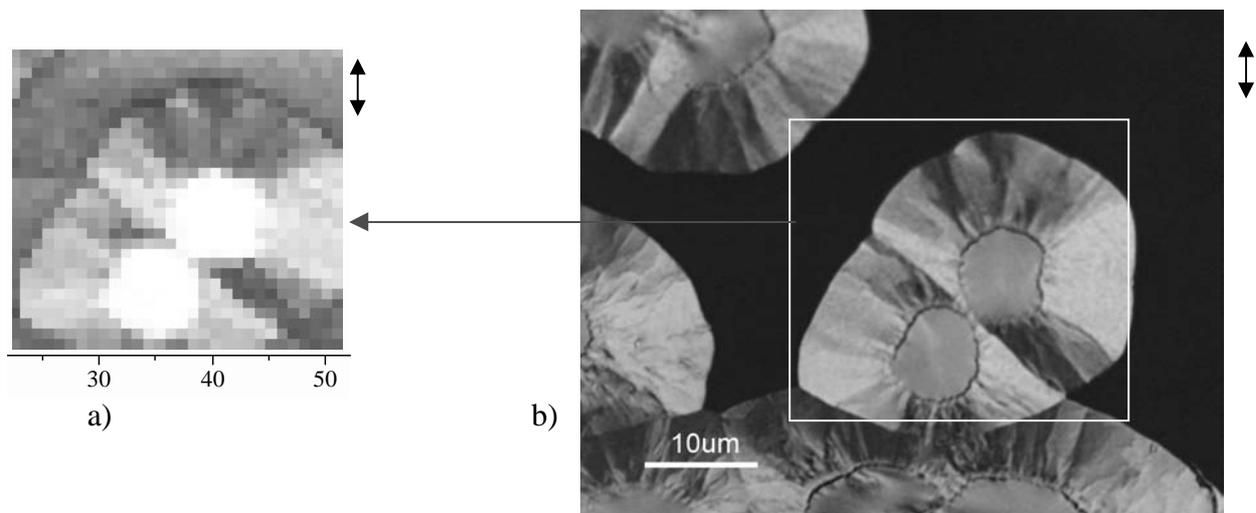
### 1.3.4 L'anisotropie à l'échelle micrométrique par spectrométrie Raman en polarisation

Les principales bandes observées dans le spectre du premier ordre des matériaux graphitiques, ainsi que leurs origines, sont rappelées et discutées dans la **publication3**. Dans les matériaux graphitiques, les modes de vibration les plus intenses (bande D ou mode  $E_{2g}$ ) en

Raman sont polarisés parallèlement aux plans de graphène. Le faisceau laser incident étant lui-même polarisé, seule l'excitation des plans parallèles à la polarisation incidente est autorisée. Le rayonnement diffusé Raman est lui aussi polarisé parallèlement aux plans de graphène. Nous allons vérifier ce phénomène de manière expérimentale sur une matrice LR1 traitée à 3000°C. Ensuite, nous mettrons en évidence, sur l'échantillon Lab3, l'effet des défauts d'anisotropie de texture du pyrocarbone sur l'intensité du signal Raman polarisé.

### 1.3.4.a Approche expérimentale

On observe, sur une coupe transverse polie du matériau LR1 traité à 3000°C, dans laquelle les plans de graphène sont vus sur la tranche, et concentriques autour de la fibre, une variation de l'intensité diffusée, suivant l'orientation des plans par rapport à la polarisation du faisceau. La direction de polarisation (N-S) est schématisée sur la Fig.1.16 par une double flèche.



**Figure 1.16** Comparaison entre une cartographie Raman, où en chaque pixel, l'intensité du spectre du premier ordre est représentée par une couleur de plus en plus claire à mesure que l'intensité augmente a), et un cliché en lumière polarisée b).

Sur la Fig.1.16a), les quadrants Nord et Sud, pour lesquels la direction d'anisotropie est perpendiculaire au faisceau incident, sont clairement moins intenses que les quadrants est et ouest. L'intensité du signal Raman d'un pyrocarbone très anisotrope varie donc bien en fonction de la direction de polarisation du signal incident par rapport aux plans. Ainsi, on s'attend à ce que l'anisotropie, c'est-à-dire l'orientation des plans, ait un effet sur l'intensité diffusée.

Plaçons-nous dans le cas où l'intensité observée devrait être nulle, c'est-à-dire avec le faisceau incident perpendiculaire au plan d'anisotropie (quadrant Nord ou Sud sur la Fig.1.14b)). Toute chute d'anisotropie ou désorganisation des plans, va produire du signal,

puisque tous les plans ne seront plus strictement perpendiculaires au faisceau incident. L'intensité mesurée dans ce cas sera appelée intensité résiduelle. A priori, plus l'anisotropie sera faible et plus l'intensité résiduelle sera élevée. On a cherché à le vérifier sur l'échantillon Lab3. Dans ce matériau, l'extrême surface est composée d'un pyrocarbone nettement moins anisotrope qu'à cœur, comme l'indiquent par ailleurs des mesures d'Ae et d'OA : Lab3s (en surface) :  $Ae_{550}=8,2^\circ$   $OA=60^\circ$  ; Lab3c (à cœur) :  $Ae_{550}=17^\circ$   $OA=25^\circ$ .

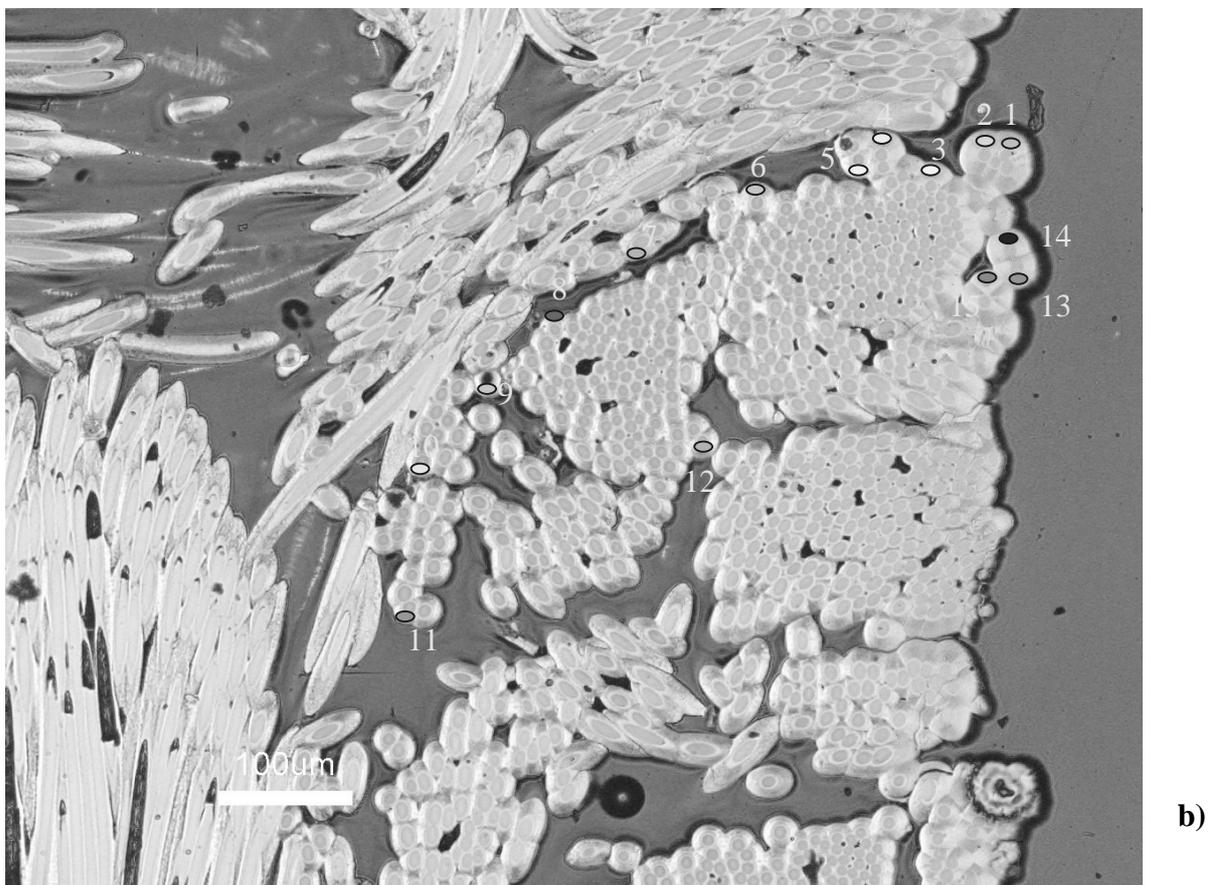
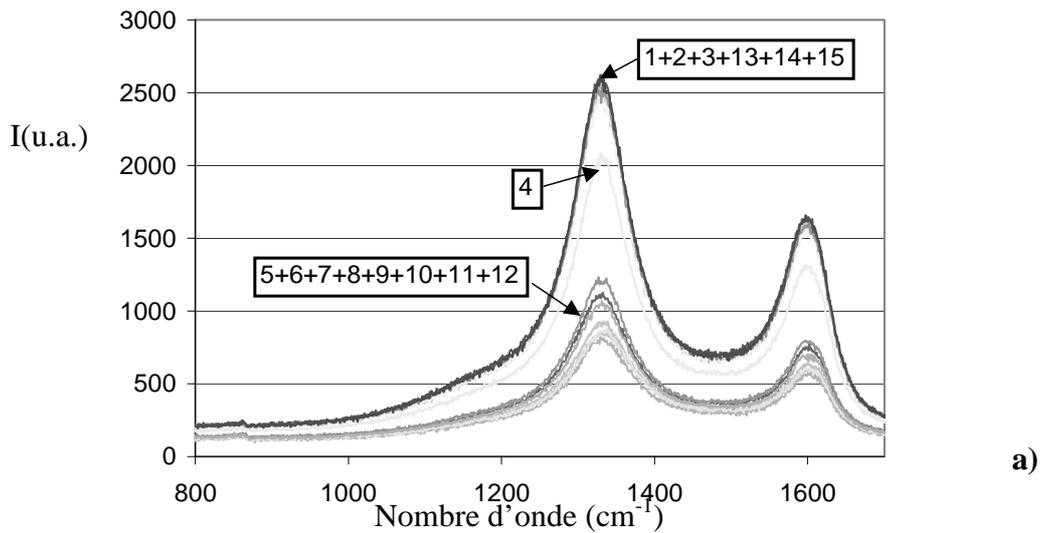
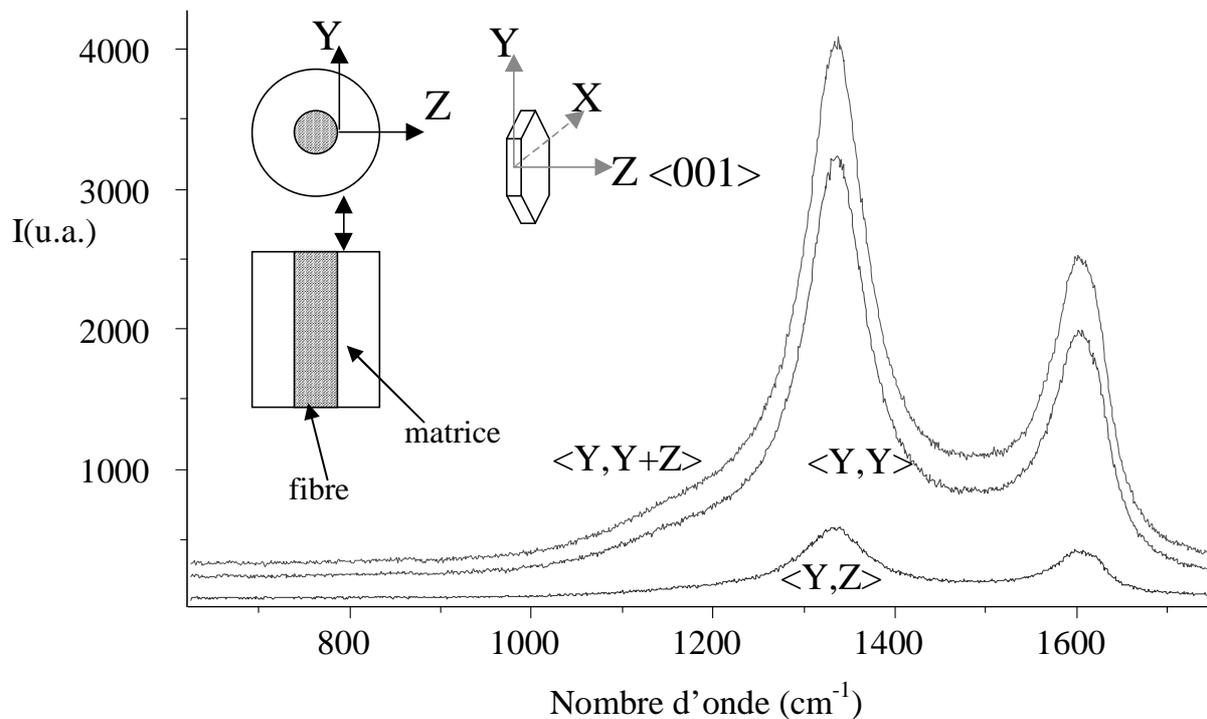


Figure 1.17 a) Spectres Raman du premier ordre avec le faisceau perpendiculaire au plan de dépôt enregistrés en différents endroits b) du composite Lab3..

Les mesures reportées à la Fig.1.17 indiquent que plus le dépôt est isotrope (points 1,2,3,13,14,15 correspondant à Lab3s) et plus l'intensité résiduelle du signal diffusé est importante. Ainsi, il semble possible de mesurer l'anisotropie par spectroscopie Raman. Cependant, il est difficile par cette seule mesure d'intensité, de comparer les pyrocarbones entre eux. En effet, l'intensité diffusée peut varier quelque peu suivant l'état de surface par exemple. Pour se soustraire à cela et diminuer l'incertitude de la mesure, un analyseur est rajouté avant le spectromètre Raman. L'objectif est non plus qu'une valeur d'intensité soit retenue comme critère d'anisotropie, mais plutôt qu'un rapport d'intensité soit défini pour chaque échantillon.

Mettons nous dans le cas où le faisceau laser est polarisé parallèlement à la direction d'anisotropie Fig.1.18.



**Figure 1.18** Variation de l'intensité du spectre Raman du premier ordre en fonction de l'absence ( $\langle Y, Y+Z \rangle$ ) ou de l'orientation de l'analyseur (suivant Y ou Z) par rapport au plan d'anisotropie (XY)

La direction de la polarisation du faisceau diffusé est parallèle aux plans de graphène, c'est-à-dire dans ce cas parallèle à la direction du faisceau incident  $\langle Y, Y+Z \rangle$ . Ajoutons un analyseur, de telle sorte qu'il soit parallèle à la direction de polarisation du faisceau incident  $\langle Y, Y \rangle$ ; si tous les plans de graphène sont parallèles à la direction d'anisotropie, l'ajout de l'analyseur ne changera pas l'intensité du signal ( $\langle Y, Y+Z \rangle = \langle Y, Y \rangle$ ).

Par contre, si un pourcentage de plans est désorienté par rapport à la direction d'anisotropie, alors l'analyseur va diminuer le signal issu des plans désorientés, et l'intensité observée va être de plus en plus faible à mesure que l'anisotropie diminue ( $\langle Y, Y+Z \rangle > \langle Y, Y \rangle$ ). Inversement, lorsque l'analyseur est placé perpendiculairement à la direction du faisceau incident  $\langle Y, Z \rangle$ , l'intensité résiduelle obtenue est due aux seuls plans désorientés, et augmente lorsque l'anisotropie diminue.

Dans les deux cas, la variation d'intensité consécutive à l'ajout de l'analyseur est donc directement fonction de l'anisotropie.

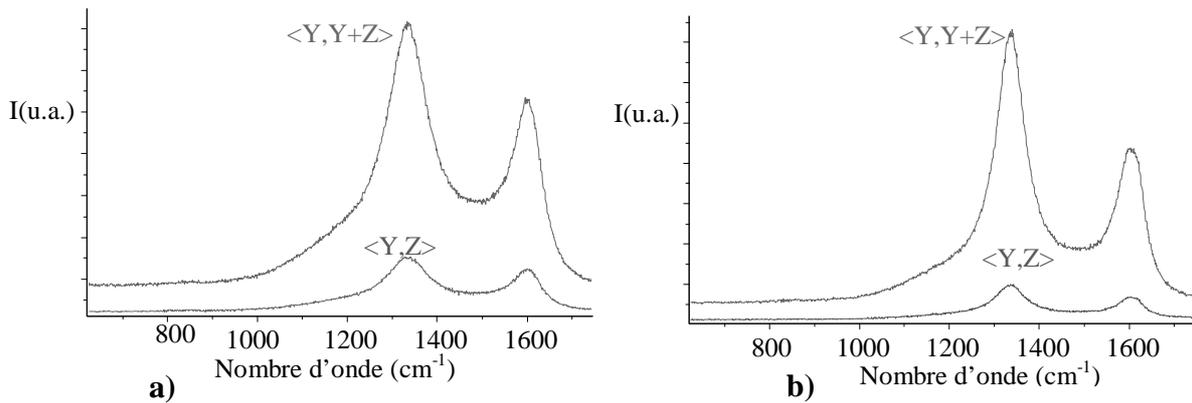


Figure 1.19 Effet de l'ajout d'un analyseur perpendiculaire aux plans et à la direction du faisceau incident sur l'intensité diffusée par a) LL1, b) LR1.

Sur la Fig.1.19b), l'intensité résiduelle est plus faible que sur la Fig.1.19a), tandis que l'intensité sans analyseur est équivalente. Autrement dit, plus le matériau est anisotrope et plus la variation d'intensité consécutive à l'ajout de l'analyseur est grande. Nous appellerons le paramètre calculé lors de ces mesures le rapport d'anisotropie Raman  $R_A$  :

$$R_A = \frac{\int_{800}^{1850} I_{Y,Y+Z} \cdot d\nu}{\int_{800}^{1850} I_{Y,Z} \cdot d\nu}$$

avec  $I_{Y,Y+Z}$  l'intensité du signal mesurée sans analyseur

$I_{Y,Z}$  l'intensité du signal mesurée avec analyseur

$\nu$  le nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )

Les valeurs déterminées sur les pyrocarbones de l'étude sont reportées dans le Tab. 1.8, avec leurs écart types sur la base de 10 mesures.

Tableau 1.8 Paramètre d'anisotropie Raman  $R_A$  des pyrocarbones étudiés

Echantillon	$R_A ; \sigma$
Lab1	8,1 ; 0,8

Lab2	5,0 ; 0,2
Lab3s	4,7 ; 0,3
Lab3c	7,3 ; 0,4
Lab4	4,6 ; 0,3
Lab5	4,4 ; 0,2
Lab6	6,7 ; 0,4
Lab7	4,6 ; 0,2
LRe	7,9 ; 0,8
LR1	6,6 ; 0,6
LR2	8,6 ; 0,8
LR3	7,7 ; 0,5
LL1	4,7 ; 0,1
LL2	4,8 ; 0,1
LL3	4,5 ; 0,1
LS	4,3 ; 0,2
CEA1	7,0 ; 0,7
B1	7,2 ; 0,8

Les écarts types déterminés sur les valeurs de  $R_A$  augmentent sensiblement à mesure que l'anisotropie augmente. Cette évolution est prévisible, puisque toute désorientation de la zone d'analyse (orientation de l'ensemble matrice/fibre par rapport à la surface polie) aura un impact beaucoup plus grand sur la mesure pour un matériau anisotrope. Les points de la Fig.1.20 sont représentés avec leurs écarts types sur la base de 10 mesures.

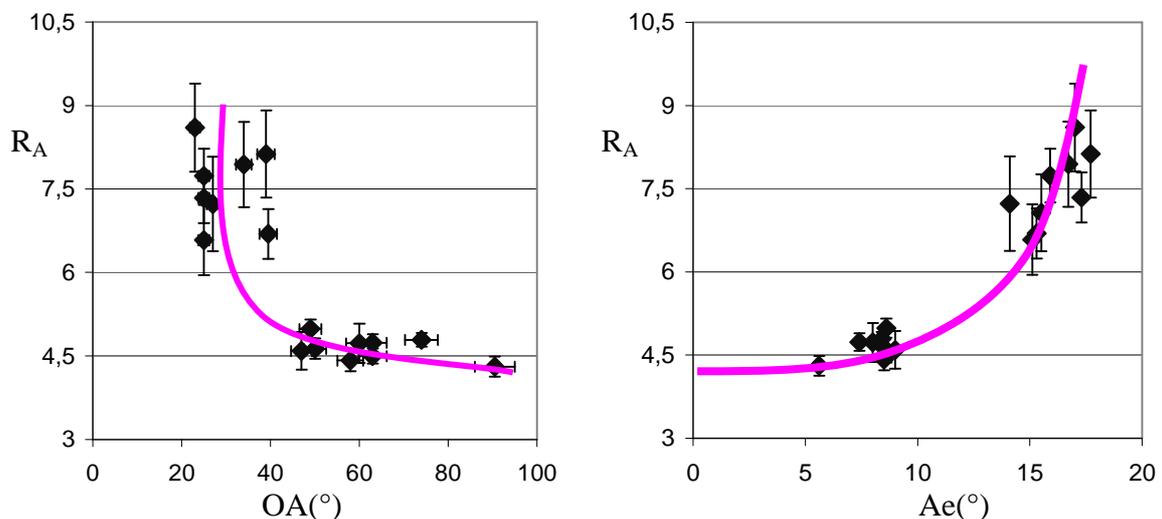


Figure 1.20 Variation de  $R_A$  en fonction a) d'OA et b) d'Ae

Sur la figure 1.20 b), la relation entre l'anisotropie mesurée par spectrométrie Raman et microscopie optique tend vers une valeur d'isotropie aux alentours de 4. Les deux techniques d'analyse étant réalisées à la même échelle, on peut conclure qu'elles rendent compte l'une et l'autre de l'organisation texturale à l'échelle micrométrique. La variation observée sur la Fig.1.20a) est du même ordre. C'est pour comprendre cette forme de relation

que nous allons modéliser la variation de l'intensité diffusée en fonction de l'orientation du plan par rapport au faisceau incident.

Le paramètre  $R_A$  est calculé sur quasiment l'ensemble des bandes du spectre du premier ordre [800-1850 $\text{cm}^{-1}$ ]. En effet, l'ensemble des bandes de cette gamme de fréquence, présentent sur les figures un comportement équivalent en polarisation. L'étude théorique suivante, qui ne concerne a priori que le mode normal de vibration  $E_{2g}$ , sera donc extrapolée à la totalité de la gamme de fréquence pour déterminer le paramètre  $R_A$ .

### 1.3.4.b Approche théorique (matrices d'Euler)

Le mode  $E_{2g}$  du groupe de symétrie  $D_{6h}^4$  peut être décrit dans l'espace par une matrice.

$$E_{2g} := \begin{bmatrix} d & 0 & 0 \\ 0 & -d & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

Il est alors possible de calculer l'intensité, par le biais des matrices d'Euler [Chollon et al. 2004], de ce mode en fonction de l'orientation du faisceau incident par rapport aux plans de graphène (définie par l'angle  $\theta$ ), Fig. 1.21, pour deux positions de l'analyseur, selon Y et selon Z. La matrice R décrivant la rotation d'angle  $\theta$  autour de X est donnée par :

$$R := \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ 0 & -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{bmatrix}$$

La notation  $X\langle YZ\rangle-X$  signifie que le faisceau laser se propage selon X et est diffusé selon  $-X$ . La polarisation incidente est selon Y, et l'analyseur selon Z. Les équations donnant la variation de l'intensité diffusée en fonction de l'angle  $\theta$  sont :

- $X\langle YY\rangle-X$

$$I(\theta) = d^2 \cdot \cos^4 \theta$$

- $X\langle YZ\rangle-X$

$$I(\theta) = d^2 \cdot \cos^2 \theta \cdot \sin^2 \theta$$

Lorsque l'analyseur est parallèle à la polarisation du faisceau incident, selon Y, (notation  $X\langle YY\rangle-X$ , Fig.1.21), l'intensité diffusée est maximale pour  $\theta=0$ , c'est-à-dire quand le plan de graphène est orienté parallèlement au faisceau. Ceci traduit bien le fait que le mode  $E_{2g}$  correspond à des vibrations des atomes dans les plans.

Lorsque l'analyseur est selon Z, orienté perpendiculairement à la polarisation du faisceau incident, (notation  $X\langle YZ\rangle-X$ , Fig.1.21), l'intensité mesurée est nulle pour  $\theta=0$ ,

puisque dans cette configuration, l'intensité diffusée est parallèle à la polarisation du faisceau incident. L'intensité est également nulle pour  $\theta$  égal à  $\pi/2$ , où dans ce cas, la polarisation incidente est perpendiculaire au plan. Deux maxima d'intensité sont présents pour  $\theta$  égal à  $\pm \pi/4$ , qui ont été observés expérimentalement par Chollon et al. 2004.

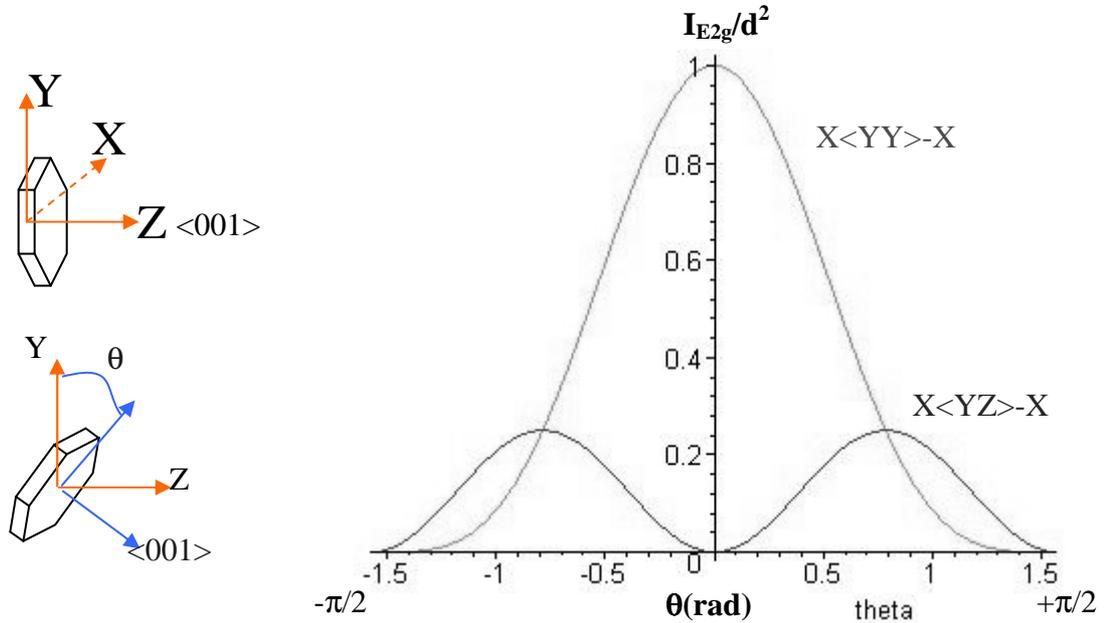


Figure 1.21 Variation de l'intensité diffusée du mode  $E_{2g}$  en fonction de l'angle  $\theta$  entre le faisceau incident et le plan de graphène, pour deux positions de l'analyseur,  $X\langle YY\rangle-X$  parallèlement au faisceau incident, et  $X\langle YZ\rangle-X$ , perpendiculairement au faisceau incident.

Le rapport  $R_A$ , qui est le rapport d'intensité entre les positions  $X\langle YY\rangle-X$  et  $X\langle YZ\rangle-X$  en  $\theta=0$ , tend donc vers l'infini s'il n'y a aucune désorganisation. A l'inverse, si le matériau est isotrope, l'estimation de  $R_A$  est réalisée en calculant le rapport des intégrales des deux courbes tracées, pour  $\theta$  variant de  $-\pi/2$  à  $+\pi/2$ . On montre que ce rapport, et donc la limite de  $R_A$  pour les matériaux isotropes, est de 4.

$$R_A(\text{isotrope}) = \frac{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} I_{Y,Y} \cdot d\theta + \int_{-\pi/2}^{\pi/2} I_{Y,Z} \cdot d\theta}{\int_{-\pi/2}^{\pi/2} I_{Y,Z} \cdot d\theta}$$

On peut ensuite introduire l'effet de la désorganisation en  $\theta$  autour du plan d'anisotropie dans le calcul, sous la forme d'une gaussienne d'angle d'orientation OA. Les équations deviennent alors, en posant  $d=1$  :

- $\underline{X<YY>-X}$

$$I(\theta) := e^{\left( -\frac{\ln(16)(\theta^2)}{OA^2} \right)} \cos(\theta)^4$$

- $\underline{X<YZ>-X}$

$$I(\theta) := e^{\left( -\frac{\ln(16)(\theta^2)}{OA^2} \right)} \cos(\theta)^2 \sin(\theta)^2$$

On obtient la variation théorique du rapport d'intensité  $R_A$  en fonction de OA, par intégration, de  $\theta=-\pi/2$  à  $+\pi/2$  de ces équations. La courbe tend vers l'infini lorsque OA tend vers 0 et vers la valeur 4 lorsque OA tend vers l'infini.

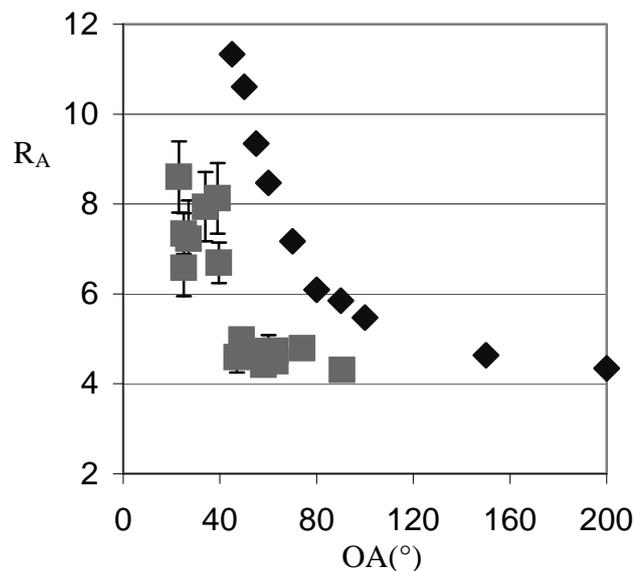


Figure 1.22 Variation théorique et expérimentale de  $R_A$  en fonction de OA

La tendance calculée est respectée expérimentalement, avec en particulier une valeur particulière lorsque l'on se rapproche de l'isotropie, comme le montre la Fig.1.22. La différence en valeur absolue provient sans doute de la non prise en compte dans le calcul d'une désorganisation dans toutes les directions de l'espace (désorientation en "tilt" autour de Y, cf Fig.1.4). En pratique, la valeur d'isotropie est sans doute légèrement inférieure à 4.

Ce type de courbe limite la pertinence du paramètre, en particulier pour les fortes valeurs de OA, pour lesquelles il risque d' 'écraser' les différences entre pyrocarbones de faibles anisotropies. Il reste cependant une alternative très intéressante à l'angle d'extinction.

### 1.3.4 Conclusion

L'anisotropie est depuis longtemps à la base de la classification des pyrocarbones. Elle gouverne une des propriétés fondamentales du pyrocarbone (et d'autres qui seront abordées plus loin) : sa capacité à graphitiser après traitement thermique.

L'anisotropie est directement mesurable par différentes techniques, en fonction de l'échelle considérée. A l'échelle submicronique, par DEAS, le paramètre déterminé est OA ( $^{\circ}$ ), qui est l'angle d'orientation de l'arc de diffraction (002), ou largeur à mi-hauteur de la gaussienne qui rend compte de cet arc. Deux mesures rapides et aisément reproductibles sont proposées, à l'échelle micrométrique :

- l'angle d'extinction à une longueur d'onde déterminé par spectrophotométrie,
- le facteur d'anisotropie Raman  $R_A$  mesuré en ajoutant un analyseur à l'entrée du photomètre.

Un autre paramètre est accessible via la mesure des courbes d'extinction : le déphasage optique,  $\delta$ , qui est également sensible à l'anisotropie du matériau.

Ces deux techniques rapides ont été validées au cours de ce chapitre. Nous choisissons le facteur d'anisotropie Raman  $R_A$  car la spectroscopie Raman sera utilisée par la suite pour déterminer les défauts de structure. OA est conservée comme valeur de référence de l'anisotropie de texture.

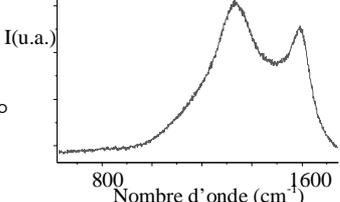
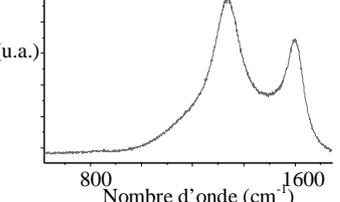
Les défauts de structure doivent désormais être mesurés. La diffraction des Rayons X n'a pas la résolution suffisante dans le cas des composites, bien que ce soit la technique de choix pour étudier la structure des carbones. Dans le but de vérifier la pertinence et/ou la complémentarité de la structure par rapport à la texture pour différencier les pyrocarbones, il faut répondre aux questions suivantes, avec une sonde suffisamment fine :

- Peut-on rencontrer un pyrocarbone d'anisotropie élevée mais avec une forte densité de défauts de structure?
- Existe-t-il des pyrocarbones avec une structure locale peu fautée, mais une faible anisotropie?

Grâce à la spectroscopie Raman, nous allons voir que les réponses à ces questions sont affirmatives, et ainsi qu'il est nécessaire d'apporter une deuxième dimension aux classifications existantes, basées uniquement sur les variations d'anisotropie.

## 1.4 Quantification de la structure : les défauts de réseau par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman des matériaux graphitiques a connu son essor après [Tuinstra et Koenig 1970]. Ces auteurs ont introduit un indice relié au paramètre DRX  $L_a$ , basé sur le rapport d'intensité entre la bande G correspondant au mode normal de vibration  $E_{2g}$ , et la bande « des défauts » D. L'origine de cette bande de défauts a été récemment explicitée grâce à la théorie de la double résonance [Saito et al. 2003] (cf Chap 3), expliquant en particulier sa dépendance en fréquence vis-à-vis de l'énergie excitatrice. L'intensité de la bande D varie également avec la longueur d'onde du laser incident. D'autres auteurs ont également démontré que cette bande est double [Dresselhaus et Dresselhaus 2002]. Ainsi l'indice proposé par [Tuinstra et Koenig 1970] est sujet à discussion. Néanmoins, toutes les études expérimentales ont démontré que les paramètres des bandes Raman du premier ordre des carbones graphitiques sont intimement liés aux défauts structuraux [Lespade et al. 1984]. Après l'étude après traitements thermiques de films minces de carbones par MET, microscopie optique et Raman, [Rouzaud et al. 1983] ont identifié les défauts responsables dans ces matériaux des variations de la bande des défauts D: les défauts intraplans ou ondulations. Un des moyens privilégiés pour visualiser ces défauts est l'imagerie par TEM en mode franges de réseau 002. A l'échelle des images de la Fig.1.23, les défauts de texture qui vont entraîner la chute d'anisotropie ne sont pas visibles.

<i>Type de pyrocarbone</i>	<i>Spectre Raman</i>
	<p data-bbox="826 1473 938 1552"><b>LRe</b> <b>OA=32°</b></p>  <p data-bbox="986 1585 1225 1619">800                      1600 Nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>)</p>
	<p data-bbox="826 1686 938 1765"><b>LL2</b> <b>OA=63°</b></p>  <p data-bbox="986 1809 1225 1843">800                      1600 Nombre d'onde (cm<sup>-1</sup>)</p>

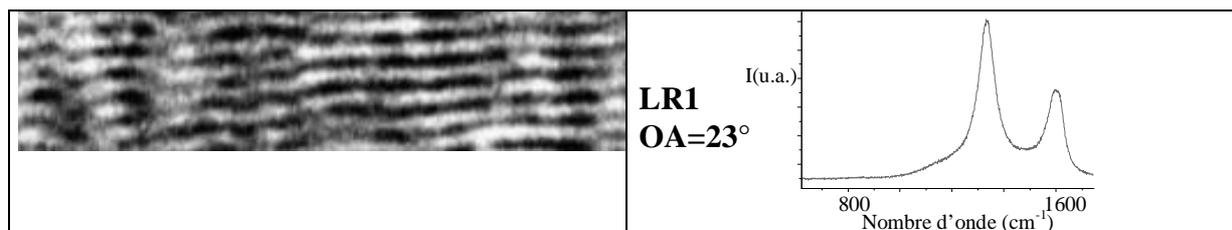


Figure 1.23 Effet des défauts intraplans sur les spectres Raman du premier ordre

La Fig.1.23 montre que l'élargissement des bandes est indépendant de l'anisotropie ; ainsi, LRe présente des bandes Raman très larges et une anisotropie élevée (OA=32°) alors que les bandes de l'échantillon LL2 sont plus fines tandis que son anisotropie est nettement plus faible (OA=63°). Dans le premier cas, l'ondulation des couches se traduit par un élargissement significatif du spectre. L'ondulation de plus en plus faible entraîne dans les deux autres cas un affinement du spectre. Sur la base de la déconvolution à 5 bandes proposée au paragraphe 3.2, l'ensemble des bandes du spectre du premier ordre est donné en Annexe E. Les résultats sont présentés avec leurs écarts types sur la base de 10 mesures.

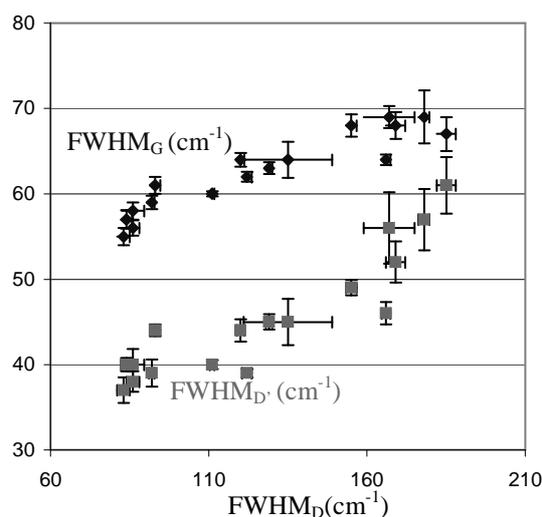


Figure 1.24 Largeurs à mi-hauteur des bandes G et D', à 632nm, en fonction de la largeur à mi-hauteur de la bande D pour chaque pyrocarbone de l'étude

On peut montrer expérimentalement, Fig.1.24, que les largeurs à mi-hauteur des bandes sont reliées linéairement les unes aux autres. La bande D étant la plus rapidement et facilement déconvoluable, sa largeur à mi-hauteur est choisie comme paramètre pour notre étude. Les valeurs sont données avec leurs écarts types sur la base de 10 mesures.

Tableau 1.9 Largeur à mi-hauteur de la bande D à 632nm des pyrocarbones étudiés

Echantillon	$FWHM_D(cm^{-1})$
Lab1	$174 \pm 8$
Lab2	$159 \pm 4$
Lab3s	$92 \pm 1$

Lab3c	$93 \pm 2$
Lab4	$146 \pm 3$
Lab5	$129 \pm 1$
Lab6	$171 \pm 5$
Lab7	$119 \pm 1$
LRe	$187 \pm 2$
LR1	$86 \pm 2$
LR2	$86 \pm 4$
LR3	$84 \pm 2$
LL1	$127 \pm 2$
LL2	$139 \pm 2$
LL3	$113 \pm 2$
LS	$138 \pm 4$
CEA	$159 \pm 4$
B1	$184 \pm 5$

L'élargissement étant relié à la présence de défauts intraplans, on s'attend à ce que ce paramètre soit corrélé à la longueur de cohérence dans le plan,  $L_a$ .

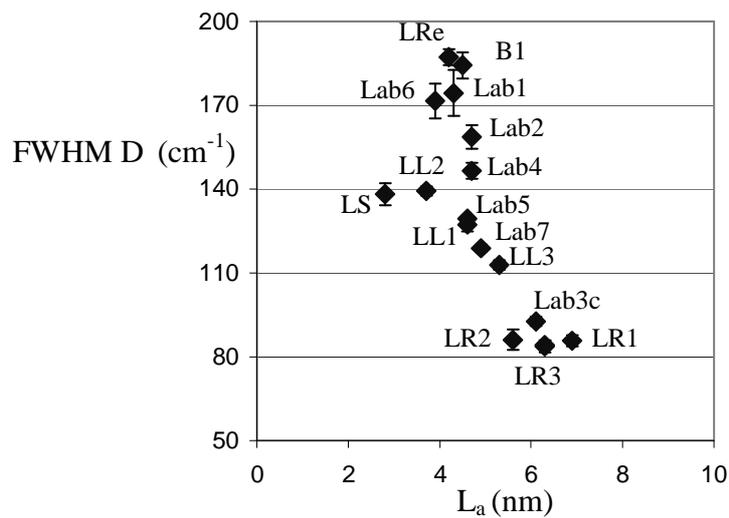


Figure 1.25 Variation de la largeur à mi-hauteur de la bande D en fonction de  $L_a$

La relation existe sans doute, mais la faible variation du paramètre déterminé aux RX sur les échantillons non traités nous empêche de l'établir clairement sur la Fig. 1.25. Pour vérifier la corrélation de ces deux paramètres, nous avons tracé leur variation au cours de la graphitisation de deux pyrocarbones anisotropes, LRe et LR1.

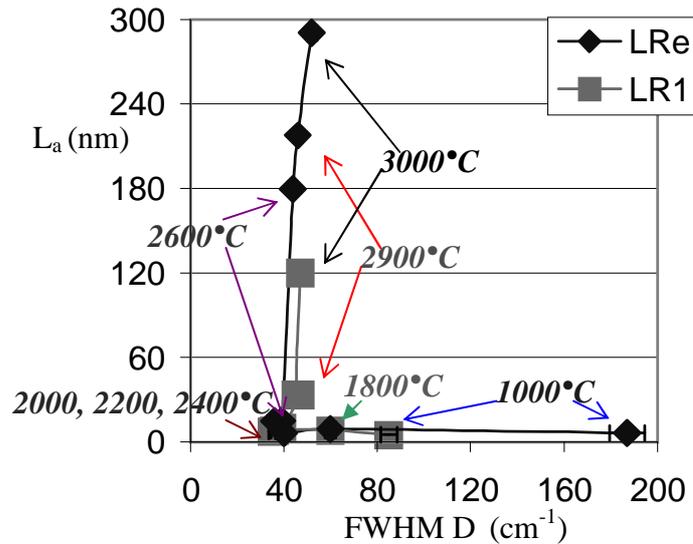
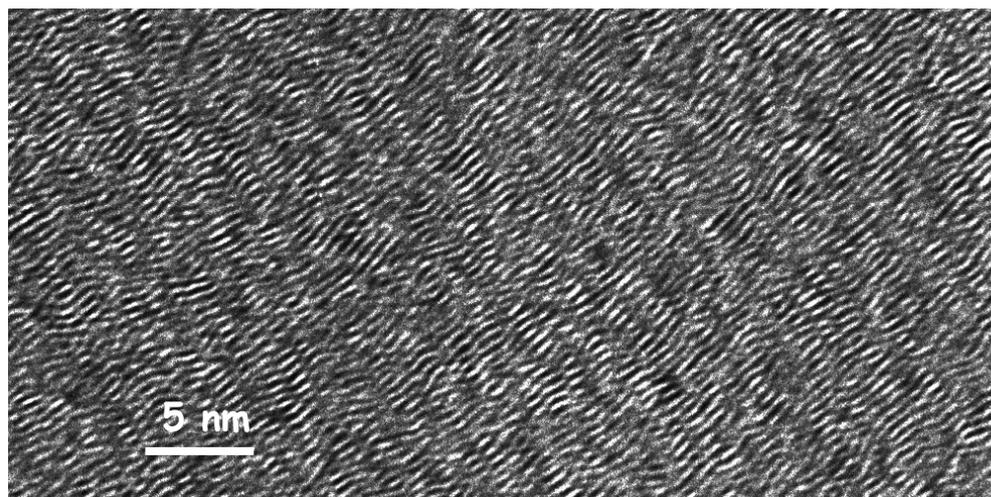


Figure 1.26 Variation de la largeur à mi-hauteur de la bande D, FWHM, en fonction de  $L_a$  au cours de la graphitisation de deux pyrocarbones LRe et LR1

Trois zones bien distinctes apparaissent sur la Fig.1.26. La première est la valeur initiale à 1000°C (avant traitement thermique) de FWHM, très différente entre LRe et LR1, alors que la longueur de cohérence est très proche. La deuxième zone voit jusqu'à 2000°C une grande variation de FWHM tandis que  $L_a$  reste constante. La troisième consiste en une variation importante de  $L_a$  tandis que FWHM reste constant.

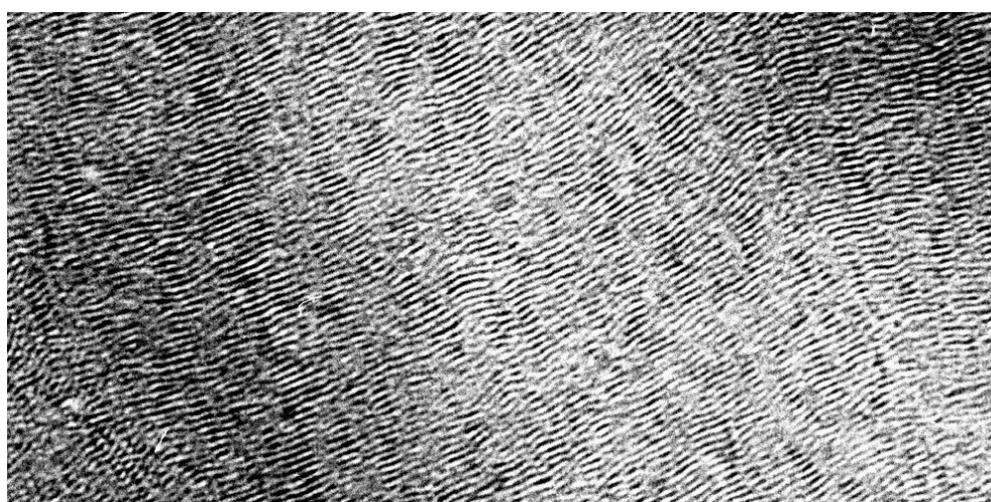
Si les deux paramètres sont sensibles à la présence de défauts intraplans, il n'existe pas de corrélation directe entre eux. **On peut associer la largeur à mi-hauteur de la bande D avec les défauts les moins énergétiques, puisqu'ayant disparu à 2000°C.** Le paramètre  $L_a$  prend ensuite le relais pour décrire l'élargissement des domaines cohérents, qui correspond alors réellement à la taille des couches de graphène. La disparition progressive des défauts peu énergétiques peut être visualisée par le raidissement progressif des franges de réseau 002 lors de la graphitisation [Rouzaud et al. 1983]. On notera que, comme attendu, la longueur de cohérence varie peu jusqu'à 2200°C, alors que des transformations non négligeables de la structure ont eu lieu.

*La spectroscopie Raman est donc plus sensible aux défauts dans les plans, quelle que soit la dimension du plan.* Par ailleurs, le paramètre  $L_a$  varie d'avantage lorsque la structure du matériau se rapproche d'un cristal, pour lequel la formule de Scherrer peut, en toute rigueur, seulement s'appliquer.



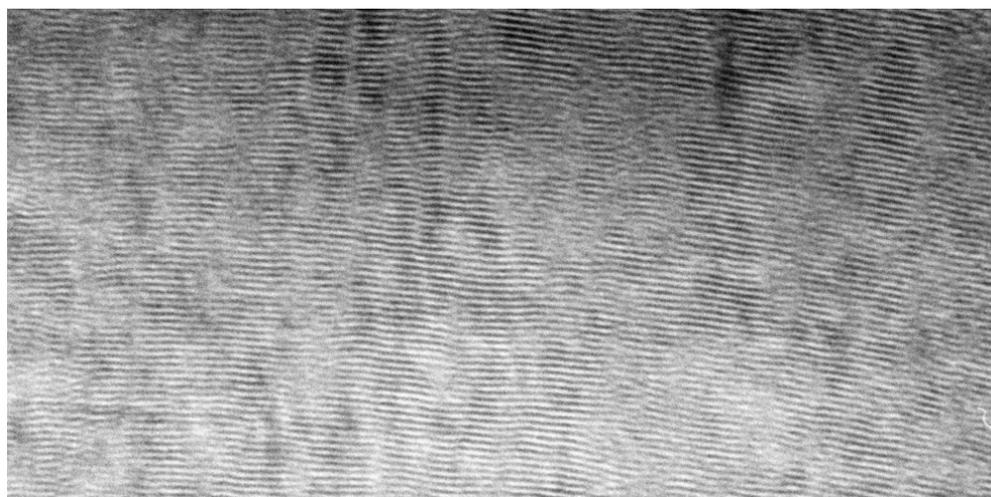
**LRe**  
**T=1000°C**  
 **$L_a=4\text{nm}$**   
 **$\text{FWHM}_D=187\text{cm}^{-1}$**

a)



**LRe**  
**T=1800°C**  
 **$L_a=9\text{nm}$**   
 **$\text{FWHM}_D=60\text{cm}^{-1}$**

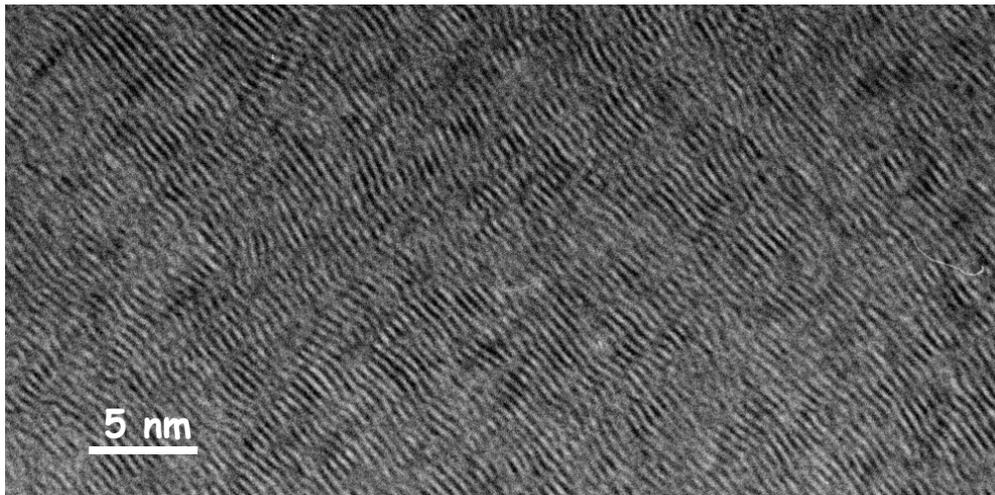
b)



**LRe**  
**T=2200°C**  
 **$L_a=14\text{nm}$**   
 **$\text{FWHM}_D=37\text{cm}^{-1}$**

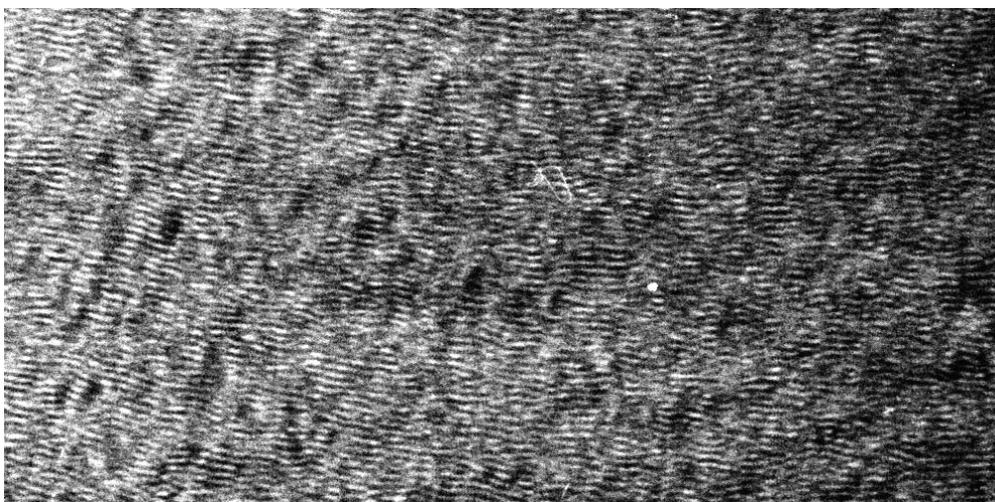
c)

*Figure 1.27 Clichés de franges de réseau 002 du pyrocarbone LRe a) non traité, b) traité à 1800°C, c) traité à 2200°C*



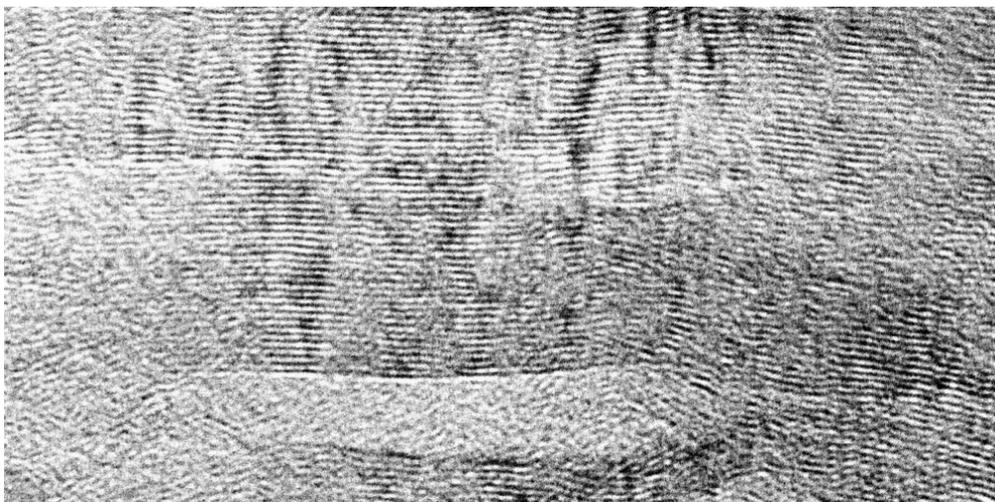
**LR1**  
**T=1000°C**  
 **$L_a=7\text{nm}$**   
 **$\text{FWHM}_D=85\text{cm}^{-1}$**

a)



**LR1**  
**T=1800°C**  
 **$L_a=8\text{nm}$**   
 **$\text{FWHM}_D=60\text{cm}^{-1}$**

b)



**LR1**  
**T=2200°C**  
 **$L_a=8\text{nm}$**   
 **$\text{FWHM}_D=35\text{cm}^{-1}$**

c)

*Figure 1.28 Clichés de franges de réseau 002 du pyrocarbone LR1 a) non traité, b) traité à 1800°C, c) traité à 2200°C*

Le processus de graphitisation est le même pour les deux pyrocarbones LRe et LR1 avec un raidissement et un allongement très nets des couches à 2200°C, Fig.1.27c) et Fig.1.28c). Le pyrocarbone LRe, qui présentait d'avantage d'ondulations à 1000°C,

Fig.1.27a), voit sa structure devenir équivalente à celle de LR1 à 2200°C. Ces évolutions comparées montrent bien que le paramètre  $L_a$  n'est adapté ni à la description des pyrocarbones non traités ni à l'évolution structurale de ces pyrocarbones lors de la prégraphitisation (jusqu'à 2200°C). Inversement, la largeur à mi-hauteur de la bande D est plus sensible pour des températures inférieures à 2200°C:

- $FWHM_D$  permet de quantifier les défauts "peu énergétiques" des pyrocarbones non traités,
- $FWHM_D$  est un témoin de la température de traitement ou d'élaboration du pyrocarbone (jusqu'à 2200°C).

La quantification des défauts de structure est fondamentale si l'on veut classifier les pyrocarbones. Deux paramètres sont proposés, qui rendent compte de défauts d'énergies différentes.

Le paramètre  $L_a$  est sensible aux défauts "énergétiques" (à des températures de traitement supérieures à 2000°C), tandis que l'élargissement du spectre Raman du premier ordre, et le paramètre déduit  $FWHM_D$  varie grandement suivant la densité de défauts de basse énergie des pyrocarbones. Ce dernier paramètre est donc choisi pour différencier les pyrocarbones non traités. Il nous permet d'ajouter une dimension aux classifications existantes, basées sur les variations de texture.

Nous proposons un diagramme à deux dimensions, qui va rendre compte en abscisse des défauts d'orientation ( $OA$ ,  $R_A$ ), et en ordonnée des défauts de structure dans le plan ( $FWHM_D$ ).

### 1.5 Diagramme de classification des pyrocarbones

Les pyrocarbones sont caractérisés par des défauts de structure et de texture. Les diagrammes proposés afin de les classifier vont rendre compte de ces deux aspects. Le premier peut être obtenu à partir d'une seule et même technique : la microspectroscopie Raman. Il est par conséquent très simple et rapide à réaliser. Malgré cela, on a vu que l'inconvénient du paramètre  $R_A$  était d'écraser les différences entre les pyrocarbones, quand ceux-ci ont de faibles anisotropies. Nous proposons donc également un deuxième diagramme plus discriminant, basé en abscisse sur l'anisotropie mesurée par DEAS.

Chaque point est représenté avec son écart type (sur la base de 10 mesures). L'incertitude sur le paramètre  $OA$  est elle estimée à  $\pm 5^\circ$ .

### 1.5.1 Diagramme $FWHM_D$ en fonction de $R_A$

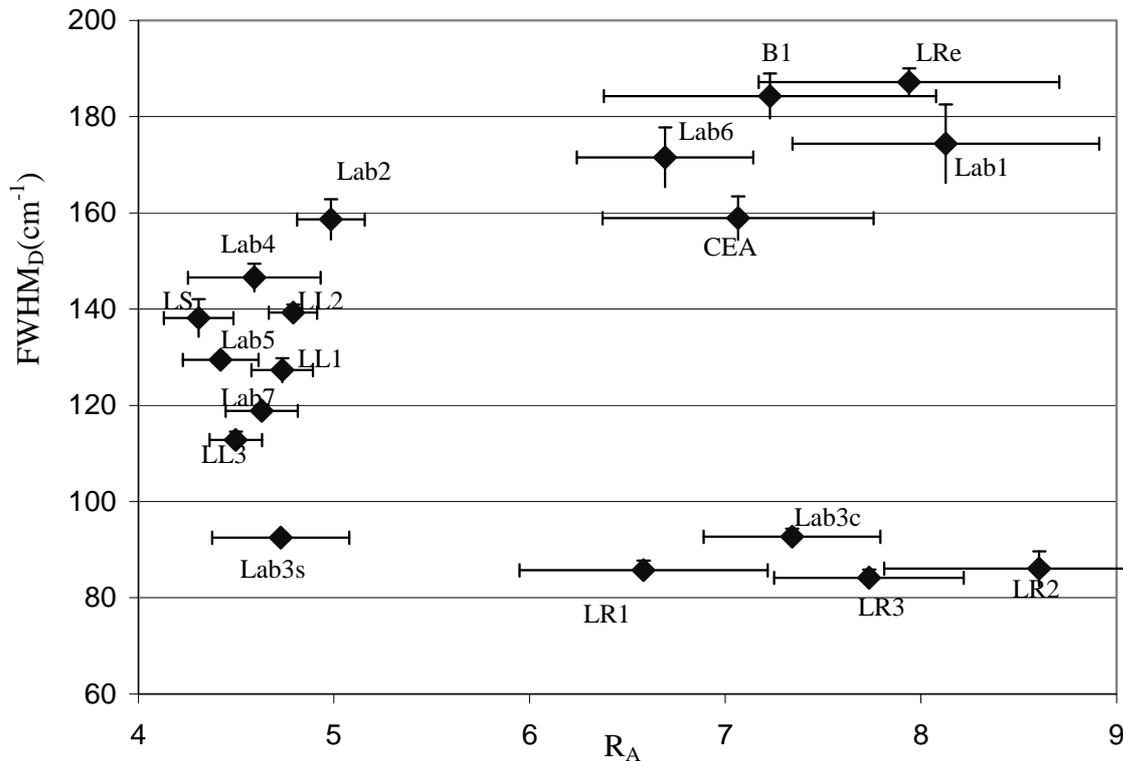


Figure 1.29 Classification des pyrocarbones par microspectrométrie Raman

L'ensemble des pyrocarbones peut être représenté sur cette classification. Cependant, le paramètre  $R_A$  est moins sensible lorsque l'on se rapproche de sa valeur de 4, synonyme d'isotropie. Il est néanmoins mis en évidence les rôles bien séparés de la texture (en abscisse) et de la structure (en ordonnée).

Il existe en particulier deux types de pyrocarbones anisotropes. Les premiers, de  $FWHM_D$  élevée, ont par conséquent une grande densité de défauts intraplans qui perturbe toute cohérence perpendiculairement au plan d'anisotropie ( $L_c \sim 3,8\text{nm}$ ). Ce sont les pyrocarbones connus sous le nom de **Laminaires Régénérés**. Par analogie, les échantillons, B1, Lab6, Lab1 et CEA sont donc également des pyrocarbones Laminaires Régénérés.

Le second groupe de pyrocarbones anisotropes fait partie des matériaux non traités présentant le moins de ces défauts peu énergétiques. La cohérence de ces pyrocarbones perpendiculairement aux plans de graphènes est supérieure ( $L_c \sim 4,9\text{nm}$ ). Ce sont les pyrocarbones **Laminaires Rugueux**. L'échantillon Lab3c fait donc partie de la famille des rugueux.

Les écarts types sont par ailleurs élevés pour ces deux types d'échantillons. En effet, les mesures de  $R_A$  sont réalisées sur des coupes transverses de composites, et il faut que

l'orientation du plan d'anisotropie par rapport à la surface polie soit parfaite. Or, plus le matériau est anisotrope et plus une légère désorientation du fil par rapport à la surface va avoir d'impact sur la mesure. D'une manière générale, les incertitudes sont également augmentées par la définition du paramètre même, qui, par souci de reproductibilité d'un échantillon à l'autre (différences d'états de surface), est un quotient de deux intensités mesurées.

Le diagramme met également en évidence une multitude de pyrocarbones de faible anisotropie. Certains présentent une structure locale peu fautée et ne doivent pas être assimilés avec d'autres pyrocarbones d'anisotropie équivalente mais de structure différente. Le nom générique de ces pyrocarbones est **Laminaire Lisse**. L'échantillon **Laminaire Sombre** étudié peine à être différencié des laminaires lisses par cette technique. Il semble néanmoins se rapprocher d'avantage de l'isotropie.

### 1.5.2 Diagramme $FWHM_D$ en fonction de OA

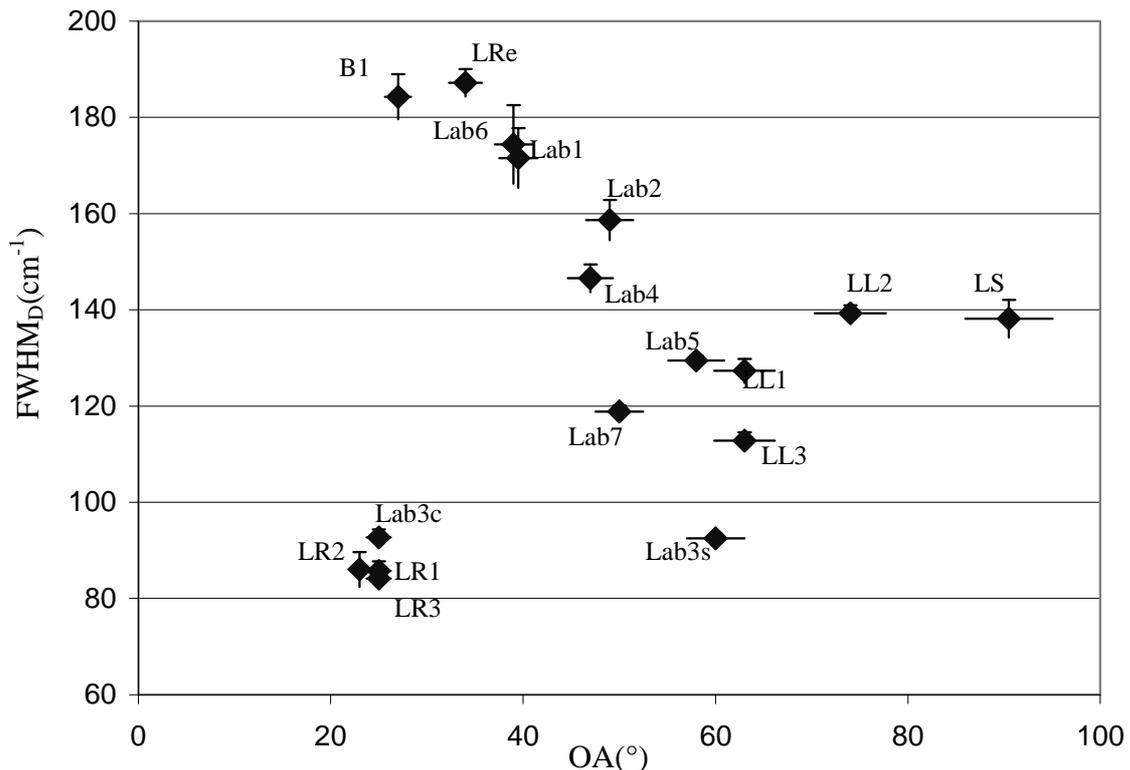


Figure 1.30 Classification des pyrocarbones par microspectrométrie Raman et DEAS

Il apparaît ici une nette discontinuité. D'un côté on retrouve les pyrocarbones dont les plans sont les plus raides et les moins désorientés, qui forment le groupe des **Laminaires Rugueux**, distinct d'une continuité de pyrocarbones dont la quantité de défauts croît avec l'anisotropie. Dans cette famille, les pyrocarbones de faible anisotropie sont les **laminaires**

**lisses ; les laminaires régénérés** présentent le plus faible OA et le plus fort FWHM. Le pyrocarbone LS étant à part, comme pyrocarbone **laminaire sombre**. La question se pose néanmoins de savoir si l'échantillon Lab3s fait également partie des laminaires lisses, ou si sa position particulière dans le diagramme tend à prouver l'existence d'une autre famille. Ce point sera éclairci dans le chapitre suivant.

## 1.6 Conclusion

Deux diagrammes de classification sont proposés,  $FWHM=f(R_A)$  et  $FWHM=f(OA)$ , qui tiennent compte des défauts de texture et de structure des pyrocarbones. Le premier peut être établi exclusivement par microspectrométrie Raman, ici à 632,8nm, et le second bénéficie pour la mesure d'anisotropie de la quantification directe des désorientations par la diffraction électronique à l'échelle submicronique.

Dans les deux cas, un groupe de pyrocarbones se distingue, composé des éléments les mieux structurés et les plus anisotropes : les pyrocarbones **Laminaires Rugueux**. Le diagramme  $FWHM(OA)$  met par ailleurs en évidence une continuité pour les autres pyrocarbones qui voit leur densité de défauts de structure augmenter à mesure que leur anisotropie augmente. Les pyrocarbones **Laminaire Lisses** et **Régénérés** font partie de cette famille. Enfin, un individu se situe à part, comme pyrocarbone de faible anisotropie, le pyrocarbone **Laminaire Sombre**.

Les diagrammes texture/structure permettent pour la première fois de différencier les pyrocarbones rugueux et régénérés sur des critères de classification objectifs. Les classes obtenues grâce aux deux diagrammes sont résumées dans le Tab.1.8.

*Tableau 1.8 Classes de pyrocarbones sur la base des diagrammes  $FWHM=f(R_A)$  et  $FWHM=f(OA)$ , les paramètres Raman sont déterminés à 632,8nm*

	<i>Laminaire Rugueux</i>	<i>Laminaire Régénéré</i>	<i>Laminaire Lisse</i>	<i>Laminaire Sombre</i>	<i>Isotrope</i>
<i>OA</i>	[20 ; 40]	[20 ; 40]	[40 ; 90]	[80 ; 90]	>90
<i>R<sub>A</sub></i>	>5,5	>5,5	[4 ; 5,5]	[4 ; 4,5]	<4
<i>FWHM<sub>D</sub></i>	[80 ; 140]	[140 ; 200]	[80 ; 200]	[80;200]	[80;200]

On peut supposer que d'autres échantillons de type isotrope mais de structures différentes peuvent se situer en  $OA > 90^\circ$ , puisque la limite de la technique de mesure de l'angle d'orientation se situe à  $300^\circ$ .

Au cours du chapitre 2, nous verrons que les différences entre les pyrocarbones proviennent de leurs conditions de dépôt, qui vont modifier les mécanismes de croissance des motifs structuraux et texturaux des matrices. Nous voulons *établir le lien entre les mécanismes de croissance proposés et les structures des différents pyrocarbones dans la logique de la classification établie au chapitre 1.*

L'objet du chapitre 3 sera d'établir les relations entre les propriétés physiques des différents pyrocarbones et la classification à deux dimensions que nous avons introduite ici. Il s'agira alors de s'interroger sur le sens des différenciations établies vis-à-vis des propriétés électroniques, optiques, vibratoires, thermiques ou mécaniques. Il sera déterminé si les variations continues des deux paramètres de texture et de structure proposés permettent de rendre compte de l'ensemble des différences de comportement.

## Chapitre 2

# Mécanismes de croissance des motifs texturaux et structuraux

(collaboration avec H Le Poche, A Mouchon, F Langlais et G Vignoles)

## Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Introduction : rappels bibliographiques. . . . .</b>	<b>42</b>
<b>2.2</b>	<b>Conditions de dépôt et modélisation du réacteur de CVD/CVI du laboratoire . . . . .</b>	<b>45</b>
2.2.1	Conditions d'élaboration. . . . .	45
2.2.2	Modélisation du réacteur : espèces majoritaires participant au dépôt . . .	46
<b>2.3</b>	<b>Conditions de dépôt et évolution des structures et textures . . . . .</b>	<b>48</b>
2.3.1	La formation du laminaire régénéré (Lab1 et Lab6) . . . . .	48
2.3.2	La formation des laminaires lisses (Lab2, 4, 5, 7) . . . . .	50
2.3.3	La formation du laminaire rugueux (Lab3) . . . . .	51
<b>2.4</b>	<b>Discussion et conclusions. . . . .</b>	<b>56</b>

---

Ce chapitre représente un travail mené en commun sur la structure et la texture d'un certain nombre de dépôts obtenus par [H.Le Poche 2003] et [A. Mouchon 2004]. Ces dépôts ont été réalisés en relation directe avec les variations cinétiques et les études de compositions de la phase gazeuse sur le réacteur expérimental du LCTS. A la suite du travail de [H.Le Poche et al. 2004] et de [A. Mouchon 2004], nous voulons *établir le lien entre les mécanismes de croissance proposés et les structures des différents pyrocarbones du laboratoire dans la logique de la classification établie au chapitre 1.*

### 2.1 Introduction : rappels bibliographiques

Suivant les conditions de dépôt, la structure et la texture des pyrocarbones déposés évoluent. De nombreux auteurs ont cherché à corréler la texture aux mécanismes de croissance depuis le travail précurseur de Bokros en 1969.

La compréhension de la complexité des processus réside à l'interface entre génie chimique, étude structurale et modélisation. La difficulté est de rendre un maximum de variables indépendantes sur le plan expérimental. Pour ce faire, un réacteur piston instrumenté, qui possède l'avantage d'avoir une zone chaude limitée [O. Féron et al. 1999a], est utilisé. On peut y produire de la CVD, mesurer la cinétique des dépôts, ou étudier les relations entre CVD et CVI, en introduisant dans la zone chaude des substrats avec des rapports S/V croissant. L'instrumentation consiste en une micro-balance pour mesurer les prises de masse, une mesure en infra rouge à transformée de Fourier (IRTF) pour l'analyse qualitative de la phase gazeuse [O. Féron et al. 1999b et O. Féron et al. 1999c] et une spectroscopie de masse en sortie de réacteur pour mesurer la composition.

*Maturation de la phase gazeuse et contrôle des mécanismes de croissance (laminaires régénératifs).* Grâce à une étude couplée de cinétique et d'analyse de la phase gazeuse, O. Féron et al. 1999b ont montré qu'il existe une transition entre deux mécanismes de croissance différents, le long de la courbe à 2kPa de la Fig.2.1, entre 0,5s et 3s de temps de séjour. L'un des deux se produit aux faibles temps de séjour avec une cinétique lente, tandis que l'autre se produit aux forts temps de séjour avec une croissance rapide (Fig.2.1). Cette transition est liée au degré d'avancement des réactions homogènes (maturation de la phase gazeuse). P. Dupel et al. 1994 ont montré qu'au delà d'un certain temps de résidence, la phase gazeuse s'appauvrit et la cinétique de dépôt redevient lente.

Par la suite, Bouchard et al. 2001 ont étudié par AFM, le long de la courbe à 2kPa de la Fig.2.1, entre 0,5s et 3s de temps de séjour, la nucléation du pyrocarbone sur un substrat de HOPG (graphite "monocristallin" de synthèse) pauvre en sites actifs. Ils ont montré qu'il s'agit

en fait d'une compétition entre un mécanisme hétérogène qui nécessite la présence de sites de croissance de surface (cinétique lente) avec un mécanisme complètement indépendant de l'existence de sites (cinétique rapide). Lavenac et al. 2001 montrent dans ce cas que la phase gazeuse s'enrichit en espèces lourdes, molécules HAP (hydrocarbon aromatic polycyclic), qui se déposent par physisorption et diffusent difficilement en surface. Ces HAP réagissent ensemble en piégeant de nombreux défauts de réseaux et de l'hydrogène.

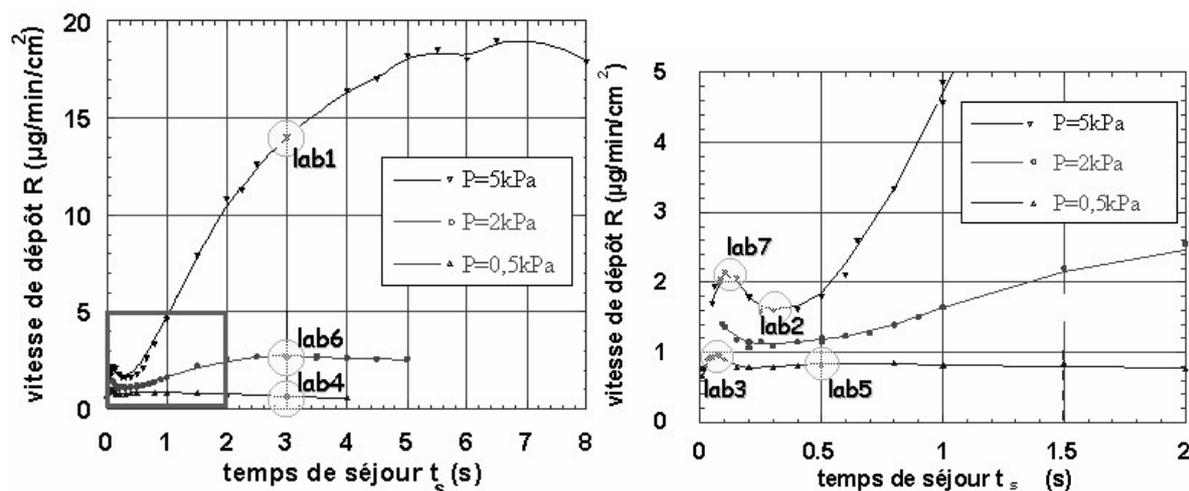
Bourrat et al. 2001 ont étudié dans les mêmes conditions, la structure des dépôts in-situ obtenus sur des grilles de MET (technique de préparation d'échantillon permettant d'observer les couches de carbone telles que déposées). A faible temps de séjour, on observe en haute résolution des couches longues, continues et riches en courbures conchoïdales qui sont typiques de la présence de pentagones ou d'heptagones : le dépôt peut perdre toute anisotropie. Pour des temps de séjour longs, le pyrocarbone est très anisotrope. Les couches sont alors de taille plus faible et les défauts de réseau sont de tailles nanométriques (ondulations). Ainsi, dans cette expérience, plus le temps de séjour augmente, plus la proportion de couches longues et courbes diminue, et plus l'anisotropie augmente.

La compétition "cinétique" étant très en faveur du processus de dépôt par physisorption, on peut se demander pourquoi l'on n'observe non pas deux pyrocarbones distincts mais plutôt une transition progressive le long de la courbe à 2kPa. Depuis Coffin 1964, il est connu que la présence de couches courbes, même isolées, provoque des défauts (porosité structurelle) qui génèrent des cônes de croissance larges (défauts décanométriques). Ainsi, il suffit de peu de défauts déposés par chimisorption pour perturber l'anisotropie du pyrocarbone, et la transition entre ces deux mécanismes est progressive. Cette transition progressive donne naissance à une vaste famille de pyrocarbones appelée **laminaires lisses**. Fillion 2000 après Bru 1997, a montré que le mécanisme homogène nécessitant une forte maturation de la phase gazeuse conduit à un pyrocarbone très anisotrope qu'ils appellent **Laminaire régénéré**. Ce pyrocarbone a été obtenu par CVI-pulsé [Goujard et al. 1993], dans différents systèmes : benzène pur [Féron et al. 1998], propane pur, toluène etc... Le laminaire régénéré a une forte densité (2,05 à 2,15). Il est très anisotrope avec des angles d'extinction classiques de 20° et se différencie du laminaire rugueux par une régénérescence de cônes très fins, liés à ses défauts nanométriques qui lui confèrent une croix de Malte lisse [Bourrat et al. 2002].

En 2003, H. Le Poche a montré qu'une transition équivalente se produit le long de la courbe à 5kPa, entre 0,5 et 3s de temps de séjour (Fig.2.1). L'échantillon Lab2 serait donc

caractéristique d'un dépôt de type laminaire lisse, et Lab 1 de type laminaire régénéré, ce qui confirmerait les résultats obtenus dans le Chapitre 1.

En résumé, lorsque le temps de séjour (maturation de la phase gazeuse) augmente, il est maintenant bien établi qu'une transition se forme entre deux mécanismes. A maturation faible, un processus hétérogène de surface donne naissance au laminaire sombre, de faible densité (1,6 à 1,8). A maturation forte, lorsque le dépôt est exclusivement produit par physisorption de HAP, se forme le laminaire régénéré, dense et anisotrope. Entre les deux, la croissance résiduelle de type hétérogène (structure "omega") au sein du dépôt de HAP, entraîne la régénération de cônes de croissance qui font chuter l'anisotropie et la densité (1,8 à 2). Il se forme alors la grande famille des laminaires lisses, dont la densité chute avec l'anisotropie.



**Figure 2.1** Vitesse de dépôt (prise de masse) en fonction du temps de séjour pour différentes valeurs de pression de propane pur à température constante  $T=950^{\circ}\text{C}$ . Valeurs de Pression, temps de séjour et prise de masse des pyrocarbones étudiés dans ce chapitre : Lab1 à 7

**La transition entre laminaires rugueux et granulaires.** H. Le Poche a par la suite montré qu'un troisième domaine cinétique apparaît pour des temps de séjour très faibles si la pression n'est pas trop élevée (Fig.2.1, Lab3). Les études structurales et l'observation des dépôts en cours de croissance ont mis en évidence qu'il s'agit de couches très bien formées avec peu de défauts de réseau. Ce mécanisme se caractérise par une forte cohérence  $L_c$ . En CVD ce mécanisme produit un pyrocarbone granulaire. H. Le Poche montre qu'en CVI, simultanément le dépôt évolue à cœur de préforme pour donner à la suite de la texture granulaire, une texture colonnaire qui serait celle du laminaire rugueux.

**L'objectif de ce chapitre est de faire le lien entre les mécanismes de croissance et la classification. La réalisation de cet objectif passe par l'étude des échantillons de**

laboratoire. Nous allons tout d'abord rappeler les conditions d'élaboration et les résultats concernant la modélisation de la phase gazeuse. Ensuite nous regarderons où se situent dans la classification les échantillons de la transition entre maturation faible et forte: laminaires lisses et régénérés. Enfin, nous aborderons la formation du laminaire rugueux.

## 2.2 Conditions d'élaboration et modélisation du réacteur de CVD/CVI du laboratoire

### 2.2.1 Conditions d'élaboration

Les échantillons qui sont analysés ici sont réalisés dans un réacteur à piston [O.Féron et al. 1999a], à 950°C, à partir de différentes pressions totales de propane pur et pour différents temps de séjour (variation du débit). Ces conditions sont repérées dans les diagrammes cinétiques de la Fig.2.1 ainsi que dans le Tab. 2.1.

Tableau 2. 1 Conditions d'élaboration de la série de laboratoire (propane pur à  $T=cste=950^{\circ}$ )

	Temps de séjour (s)	Pression ( kPa)
<b>Lab1</b>	3	5
<b>Lab2</b>	0,35	5
<b>Lab3</b>	0,065	0,5
<b>Lab4</b>	3	0,5
<b>Lab5</b>	0,5	0,5
<b>Lab6</b>	3	2
<b>Lab7</b>	0,1	5

Les échantillons de laboratoire sont déposés au sein de préformes. L'échantillon dans les condition Lab3 a été refait par A. Mouchon afin de confirmer les premières observations de H. Le Poche. Pour diminuer les temps d'infiltration, les dépôts sont réalisés sur une préforme consolidée avec un pré-dépôt.

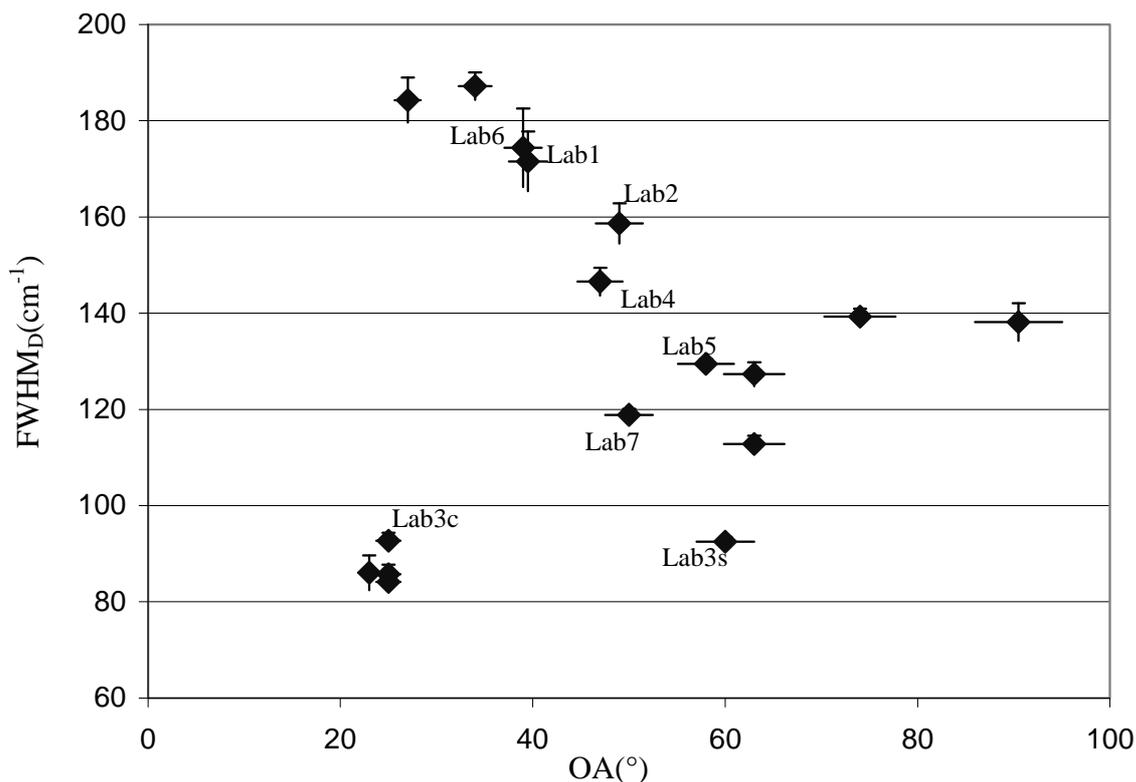


Figure 2.2 Position des pyrocarbones de la série Lab1 à Lab7 du laboratoire dans le diagramme de classification

Dans la classification, Fig.2.2, les échantillons étudiés se répartissent dans les différentes zones du diagramme, ce qui confirme que les conditions de dépôts vont jouer un rôle fondamental dans le contrôle de la texture et de la structure du pyrocarbone.

### 2.2.2 Modélisation du réacteur, espèces majoritaires participant au dépôt

La modélisation de la décomposition du propane pur dans le réacteur de laboratoire a été menée par A. Mouchon 2004, à la suite des travaux de C. Descamps 1999 et N. Reuge 2002.

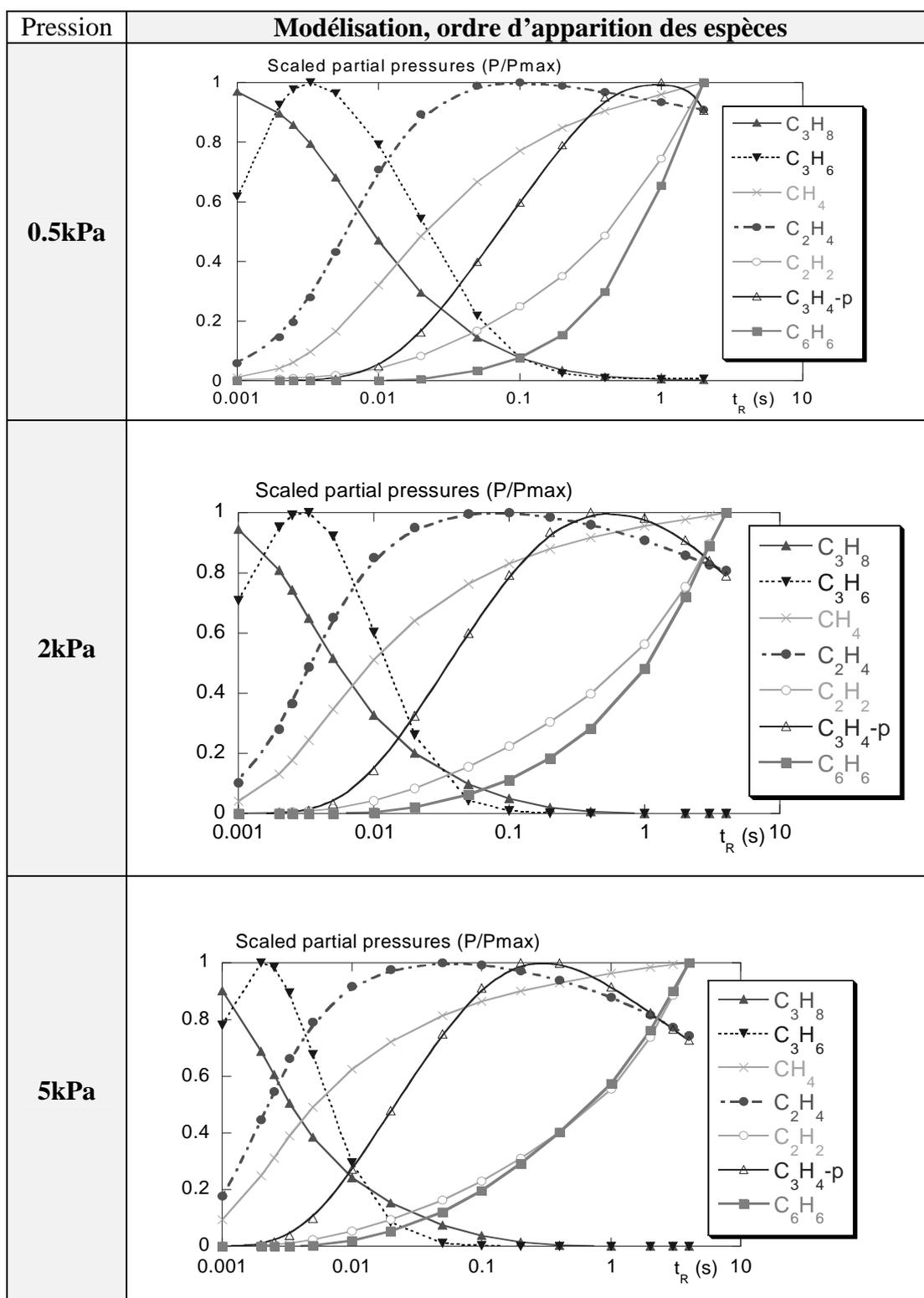


Figure 2.3 Modélisation globale pour trois pressions de l'ordre d'apparition des espèces dans la phase gazeuse en fonction du temps de séjour  $t_R$

Comme le montre la Fig. 2.3, les espèces majoritaires dans la phase gazeuse en contact avec la préforme varient suivant les conditions de dépôt. Ces calculs sont en très bon accord avec les données expérimentales de H. Le Poche et de A. Mouchon par FTIR [A. Mouchon et al. 2004].

Plus précisément, ces modèles montrent qu'aux trois pressions de travail, les espèces aromatiques n'apparaissent qu'à des temps de séjour élevés (supérieurs à 1s). De plus, les conditions de dépôts correspondant au pyrocarbone Lab3, qui sera considéré dans la suite, sont marquées par un maximum relatif de l'espèce C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> dans la phase gazeuse.

## 2.3 Conditions de dépôt et évolution des structures et textures

### 2.3.1 La formation du laminaire régénéré (Lab1 et Lab6)

L'analyse structurale de l'échantillon obtenu dans les conditions Lab6 est résumée à la Fig. 2.4. Le cliché a) est obtenu entre Nicols croisés sur une section transverse polie. La présence de la croix de Malte très régulière ainsi que la très forte réflectance à 45° sont les caractéristiques en microscopie optique du laminaire régénéré.

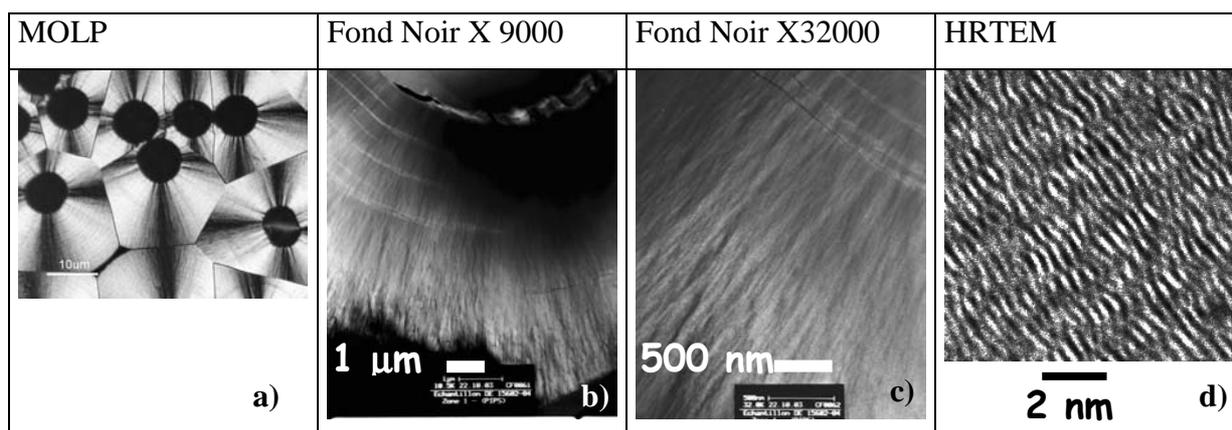
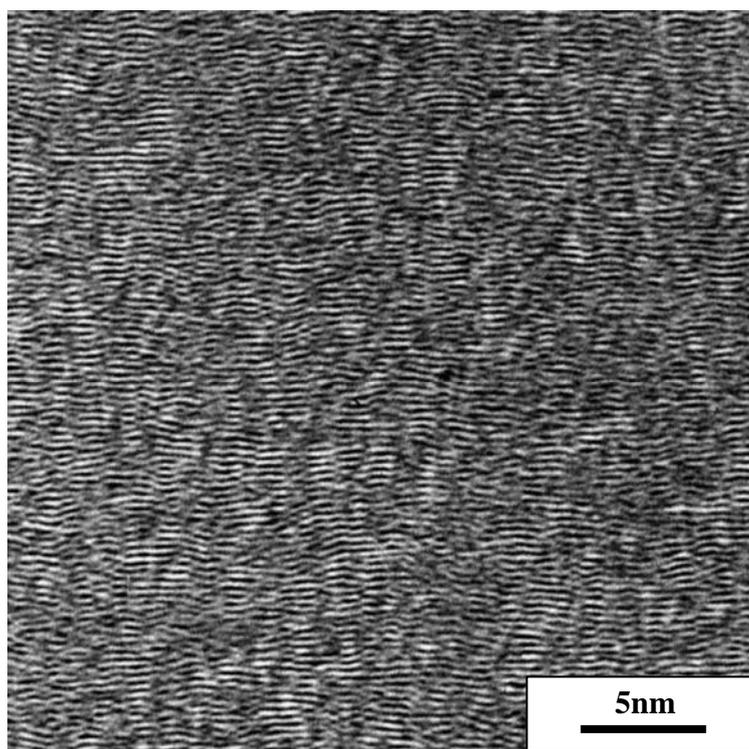


Figure 2.4 Microscopies appliquées au pyrocarbone de type Lab6

Le fond noir à faible (b) et fort grandissement (c) montre que sa texture est parcourue de cônes de régénérescence très fins dans l'axe de la croissance. Ces cônes sont également visibles à forte résolution en microscopie optique. Cette texture régénérée le différencie des autres pyrocarbures anisotropes, notamment de la texture colonnaire ou "block-like" du laminaire rugueux.

La Fig.2.4d est obtenue en MET haute résolution. Un champ plus important est reproduit à la Fig.2.5. On observe tout d'abord que l'anisotropie est conservée de l'échelle du nanomètre jusqu'à celle de la centaine de nanomètre. La deuxième caractéristique que présentent les franges de réseau 002 concerne la grande quantité d'ondulations du réseau qui font perdre la cohérence  $L_c$  d'empilement des couches. La microscopie électronique confirme

ici les mesures de DRX. Les échantillons Lab1 et Lab6 ont ainsi des longueurs de cohérence perpendiculairement aux plans faibles ( $L_c=2,8$  et  $3,9\text{nm}$ ).



*Figure 2.5 Franges de réseau 002 du pyrocarbone LRe, de type laminaire régénéré*

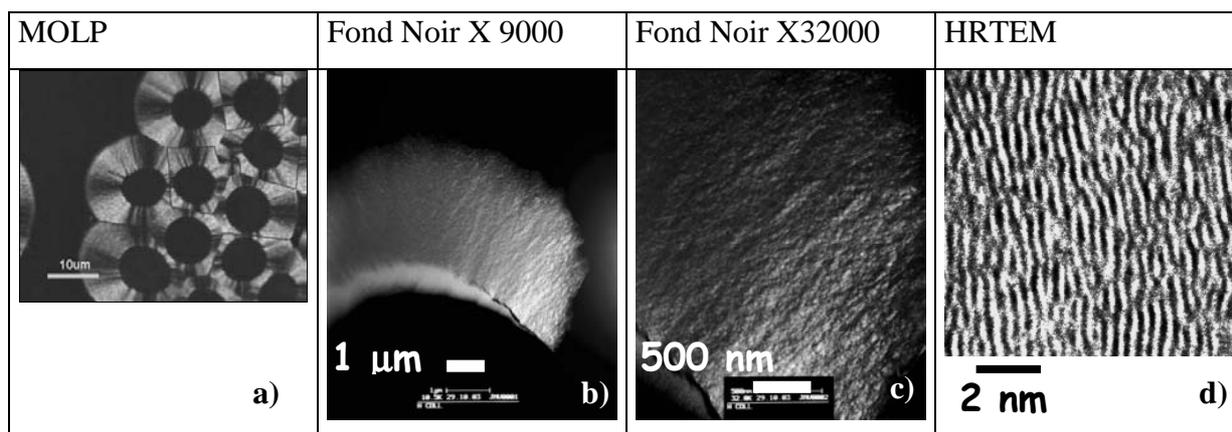
Les cônes de croissance de ce pyrocarbone, visibles en fond noir (Fig.2.4c) n'apparaissent pas sur les clichés de haute résolution, alors que leur largeur est de quelques dizaines de nanomètres. Leur faible ouverture peut-être directement liée à la taille du défaut qui leur donne naissance. Il s'agit de défauts de réseau nanométriques. Par ailleurs, l'impossibilité de les mettre en évidence en frange de réseau indique que les joints entre les cônes sont diffus, c'est-à-dire qu'ils ont des frontières mal définies. Ceci est prévu par Coffin qui montre qu'en dessous d'un angle d'ouverture  $\alpha$  (défini Fig.2.9) suffisant, le joint entre deux cônes ne peut plus se matérialiser.

La Fig.2.2. montre que Lab6 et Lab1 se situent très nettement dans le groupe des pyrocarbones très anisotropes comportant une très forte valeur  $\text{FWHM}_D$ . Ils se trouvent bien dans le groupe des pyrocarbones régénérés.

Peut-on relier les mécanismes de croissance avec les défauts mesurés par Raman ( $\text{FWHM}_D$ ) et DRX, ou MET? Les faibles longueurs de cohérences obtenues en DRX ou diffraction électronique sont en cohérence avec le mécanisme de croissance qui est avancé par Lavenac et al. 2001. En effet, la taille des polyaromatiques qui recouvrent la surface rend difficile, par diffusion, leur réarrangement à des températures aussi basses pour former des

empilement cohérents. De plus, les réactions de "polymérisation" entre HAP en surface étant difficiles, une grande quantité d'hydrogène et de nombreuses lacunes sont piégées. Enfin, si l'on peut avancer que les ondulations visibles en frange de réseau sont celles responsables de l'élargissement des bandes du spectre Raman du premier ordre de ce type de pyrocarbone, la taille de ces défauts laisse à penser qu'il s'agit de défauts d'ondulations se propageant le long des axes de symétrie [210] et [100] des plans de graphène, (Chapitre 3).

### 2.3.2 Formation des laminaires lisses (Lab2, 4, 5, 7)



*Figure 2.6 Microscopies appliquées aux pyrocarbones laminaires lisses*

Les laminaires lisses forment la transition entre les laminaires régénérés étudiés au paragraphe précédent et les sombres.

Les pyrocarbones Lab2, 4 et 5 représentent typiquement les dépôts lisses que Lavenac et al. décrivent comme se formant par nucléation sur le support, par un mécanisme hétérogène de surface, lorsque la phase gazeuse reste très proche de la molécule source (ici le propane). Dans la classification  $FWHM_D = f(R_A \text{ ou } OA)$ , Fig.2.2, ces échantillons se situent bien en position intermédiaire entre les régénérés et le laminaire sombre.

L'échantillon Lab7 est particulier puisqu'il marque un pic cinétique singulier (Fig.2.1). Paradoxalement ce maximum se produit plus tard (0,1s) sur la courbe P=5kPa que sur la courbe P=0,5kPa (0,065s). Les courbes de modélisation de la phase gazeuse (Fig.2.3) montrent cependant que dans ces conditions de pression et de temps de séjour, la composition est très comparable à celle de l'échantillon Lab5.

On peut formuler l'hypothèse selon laquelle le pic cinétique de Lab7 marquerait un maximum reflétant les conditions optimales entre une maturation suffisante de la phase gazeuse produisant déjà du benzène et de l'acétylène grâce à la forte pression (Fig.2.3) et un temps de séjour suffisamment faible dans la préforme pour conserver un mécanisme de dépôt

hétérogène de type granulaire/rugueux (Lab3) (cf paragraphe suivant). Ce type de pyrocarbone aurait alors à la fois une cinétique de dépôt rapide et un réseau relativement peu fauté. De cette manière on peut expliquer pourquoi Lab7 et toute une série de pyrocarbones laminaires lisses possèdent des valeurs de  $FWHM_D$  plus faibles que les laminaires sombres.

### 2.3.3 La formation du laminaire rugueux (Lab3)

Les conditions de dépôt de l'échantillon Lab3 sont marquées par un maximum cinétique à un temps de séjour très faible (Fig. 2.1). Dans ces conditions, la composition de la phase gazeuse est caractérisée par un maximum de concentration en  $C_3H_6$  et déjà une concentration non négligeable en  $C_2H_4$  (il n'y a par ailleurs aucune trace de benzène ni d'acétylène), Fig.2.3. Ce dépôt présente une différence de texture très marquée entre la surface de la préforme et l'intérieur ou cœur. Autrement dit, deux comportements sont observés, suivant que l'on se trouve dans des conditions de CVD (en surface) ou de CVI (au sein de la préforme). Nous appellerons Lab3s et Lab3c les dépôts se formant respectivement en surface et à coeur de la préforme.

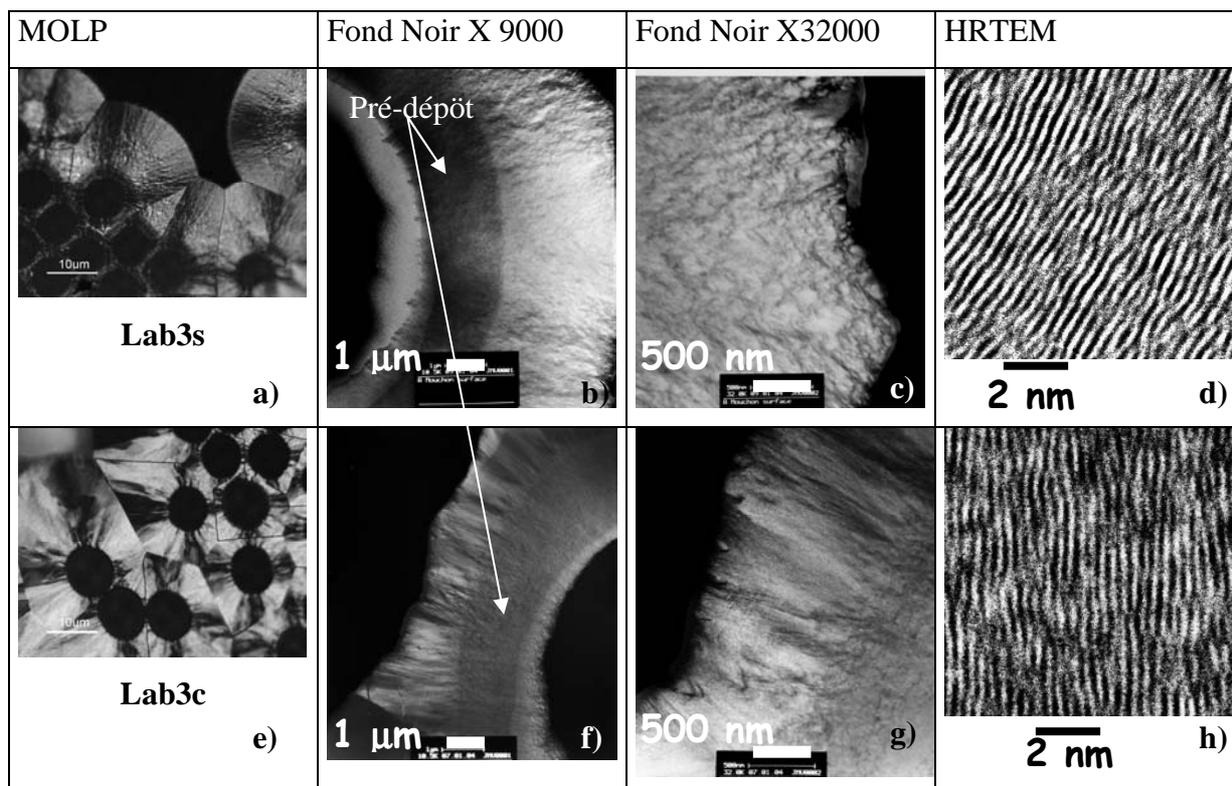


Figure 2.7 Microscopies appliquées au pyrocarbone Lab3

Dans la classification (Fig.2.2) les deux pyrocarbones Lab3 sont dans la zone où se situent les meilleures structures ( $FWHM_D$  très faible). Lab3c possède une anisotropie élevée

et se situe très nettement parmi les échantillons industriels de type laminaire rugueux. Par contre, le dépôt de surface, qui possède la même valeur en  $FWHM_D$ , c'est à dire a priori la même structure, a une texture différente (son anisotropie chute). H. Le Poche a distingué Lab3s de tous les autres et l'a nommé "granulaire". Son hypothèse est confirmée ici par la classification, puisque Lab3s occupe en effet une place unique.

L'analyse structurale a été résumée à la Fig.2.7.

*En surface (Lab3s)*, l'aspect granulaire des dépôts en microscopie optique est confirmé en FN002 (Fig. 2.7c). Ceci veut dire que des cônes de croissance se forment avec une ouverture  $\alpha$  importante et qu'il n'y a pas une régénérescence très fréquente. Leur taille dépasse facilement le pouvoir séparateur en optique, comme le confirme le cliché Fig.2.7.a. Les images de haute résolution montrent des franges très bien formées et ordonnées localement avec une très forte anisotropie.

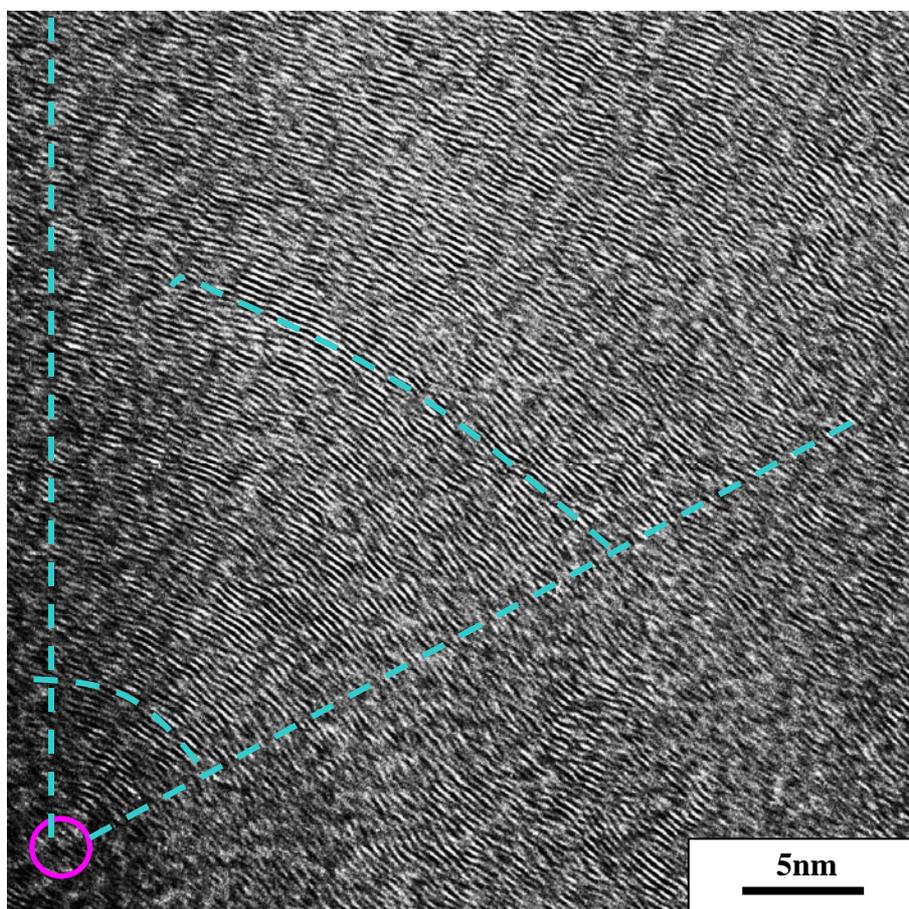


Figure 2.8 Franges de réseau 002 du pyrocarbone Lab3s, de type laminaire lisse

La Fig. 2.8 est un cliché en haute résolution du même dépôt (Lab3s). Il illustre la dualité qui caractérise cette croissance. D'une part il est localement très anisotrope, et d'autre part il perd cette orientation à plus grande échelle.

Un défaut de taille importante, à l'origine d'un cône de croissance est présent (cercle) sur le cliché, bien qu'il soit difficilement identifiable. Le mécanisme de croissance étant hétérogène, ce défaut crée une aspérité à la surface, il est progressivement recouvert, ce qui forme un cône d'une taille d'environ 50nm, Fig.2.8. Ces cônes forment des domaines ou des pseudograins parfaitement mis en contraste par la technique du FN002. Les désorientations qu'ils entraînent sont responsables de la faible anisotropie mesurée.

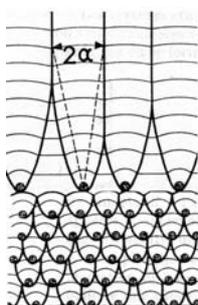


Figure 2.9 Schéma théorique inspiré du modèle de Coffin : l'arrêt de la régénérescence produit la texture typique colonnaire du laminaire rugueux

A cœur, le dépôt Lab3c est un dépôt de forte anisotropie. Dans le premier micromètre, on voit, comme pour Lab3s, la régénérescence des cônes. Celle-ci s'arrête pour laisser place à la croissance colonnaire de la dernière rangée de cônes, traversant toute l'épaisseur du dépôt (Fig.2.7g). Cette texture peut être schématisée en s'inspirant du modèle de Coffin, en supposant que la régénérescence s'arrête au cœur d'un dépôt très anisotrope (Fig.2.9). On explique ainsi la texture colonnaire ou block-like décrite par Granoff 1974. L'arrêt de la régénérescence, au profit d'un régime stationnaire, est sans aucun doute l'étape critique qui différencie les conditions de CVI des conditions de CVD.

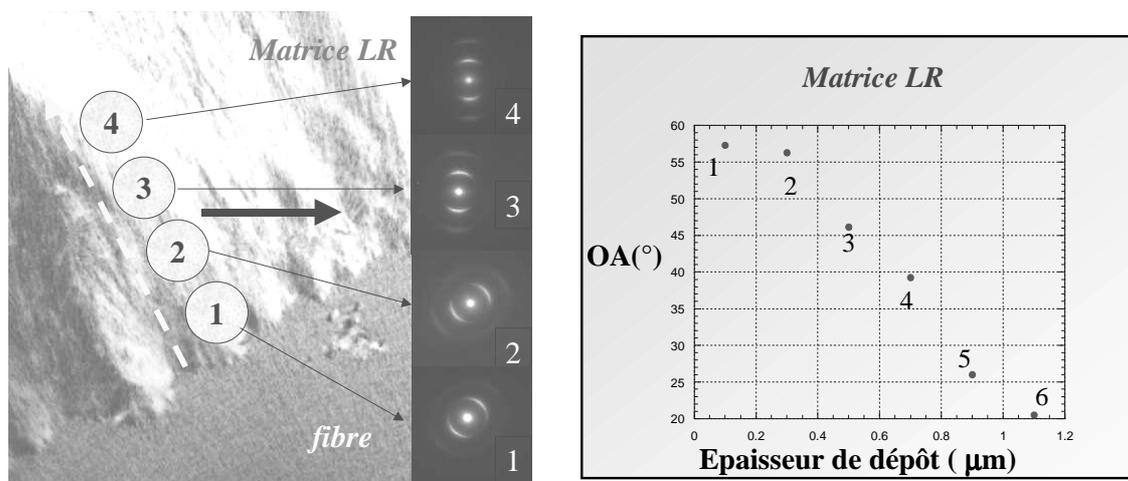


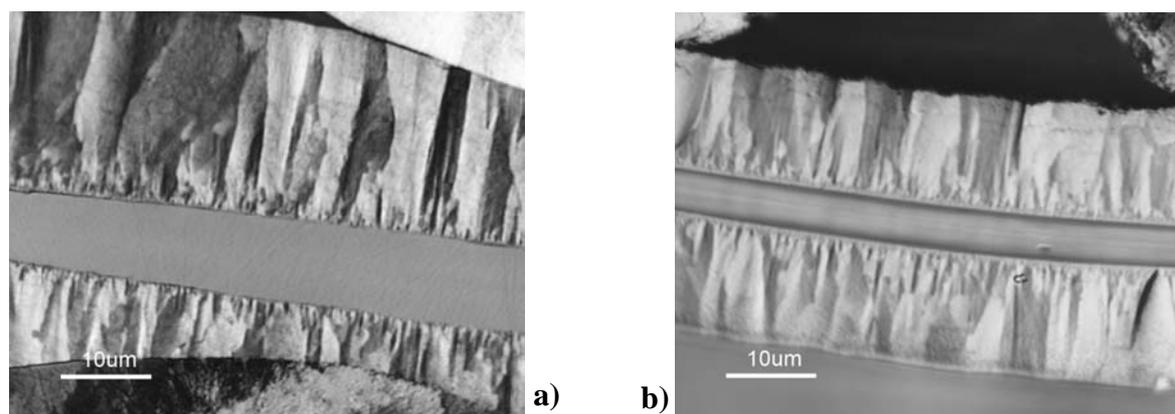
Figure 2.10 Organisation progressive de la matrice LR. Le diaphragme de sélection en position 1 (représenté par un cercle plein sur la photo) conduit à un OA de 58°, tandis que celui en position 6, (à un peu plus d'un micron de l'interface) conduit à 20.5°

Afin de visualiser l'orientation progressive des plans parallèlement à la surface de dépôt, on a réalisé une série continue de diffraction à aire sélectionnée, à l'aide du diaphragme de  $0,1\mu\text{m}$ , en allant de l'interface fibre/matrice vers l'extérieur du dépôt, Fig.2.10. La zone de faible anisotropie correspondant au régime hétérogène avec régénération apparaît aux positions 1 et 2 sur la Fig.2.10. Elle est caractérisée par des valeurs de OA de plus de  $55^\circ$ , puis évolue pour atteindre un régime stationnaire à partir de 6 ( $\text{OA}=20^\circ$ ).

Cet examen a été conduit sur une lame amincie par Focus Ion Beam, FIB, pour limiter les artefacts liés aux variations d'épaisseur de l'échantillon lors de l'étude par microscopie électronique [H. François-Saint-Cyr, K. Richardson, J.M. Vallerot, X. Bourrat, Carbon J. submitted].

Ce type d'évolution fait fortement penser aux croissances cristallines (SiC, diamant...) avec orientation préférentielle progressive des plans parallèlement au substrat.

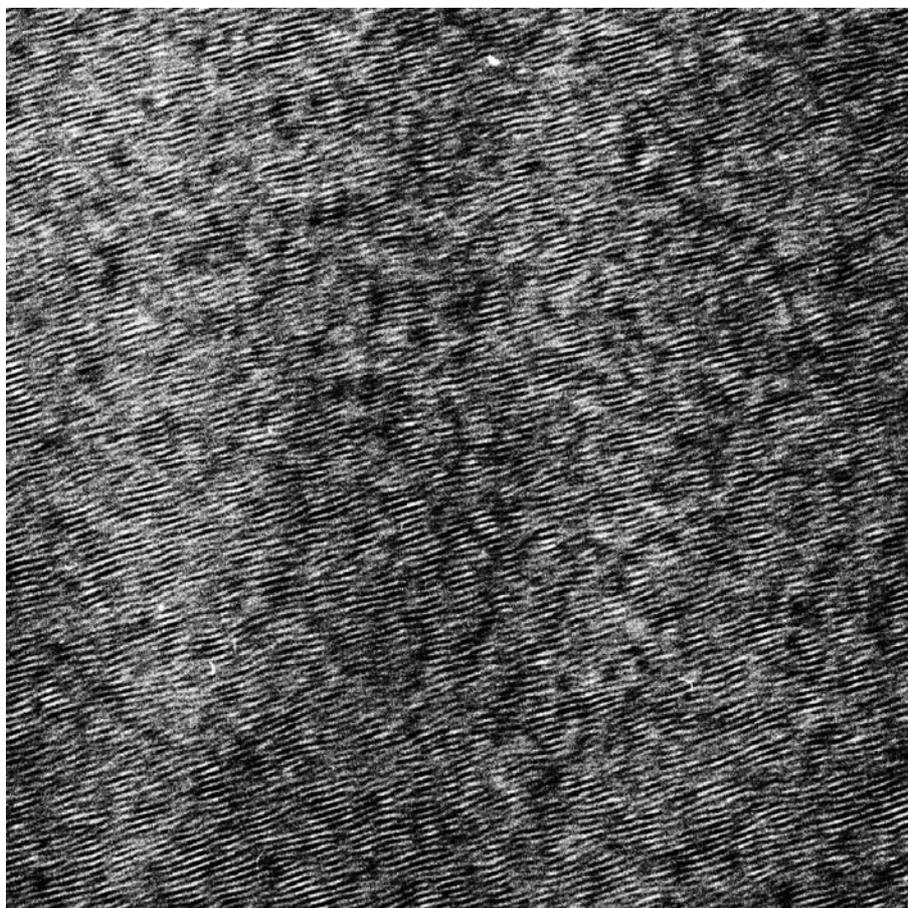
Dans [Bourrat et al. 2001, Fillion 2000, Le Poche 2003], les auteurs décrivent les cônes de croissance composant la matrice de pyrocarbone rugueux comme étant des figures primaires générées à la surface de la fibre et se propageant dans l'épaisseur du dépôt.



*Figure 2.11 MOLA d'un même pyrocarbone enrobant deux fibres de rugosités de surface différentes, a) fibre de carbone, b) fibre d'alumine*

Les cônes de croissance visibles par Fond Noir ou en MOLA ne sont pas pour ce pyrocarbone, et comme écrit précédemment, issus de défauts de surface de la fibre se propageant au cœur de la matrice, mais sont induits par le mécanisme de dépôt hétérogène avec orientation préférentielle des plans. En effet, deux pyrocarbones infiltrés dans les mêmes conditions dans une préforme composée de fibres d'alumine Fig.2.6 b) (avec peu de rugosité de surface) et de carbone Fig.2.6 a) (avec une rugosité élevée) vont présenter les mêmes figures de croissance.

Etant donné qu'il n'a jamais été observé de laminaire rugueux sans zone de régénérescence, et que cette zone ne peut être attribuée à la rugosité ou nature chimique de la fibre, on peut émettre l'hypothèse selon laquelle **le laminaire de type rugueux a un mode de croissance de 'type polycristallin' avec orientation préférentielle des plans 002** parallèlement au substrat.



*Figure 2.12 Franges de réseau 002 du pyrocarbone Lab3c, de type laminaire rugueux*

Localement, et tout comme le pyrocarbone de surface, le dépôt présente peu de défauts de structure (les plans de graphènes apparaissent droits), expliquant la faible  $FWHM_D$  mesurée. Passé le premier micron, l'anisotropie est nettement mieux conservée à grande échelle pour ce pyrocarbone que pour son homologue de surface.

*En résumé, il est tout à fait logique de formuler l'hypothèse selon laquelle il n'existe qu'un seul et même mécanisme de croissance pour le laminaire rugueux (dans la préforme) et pour le granulaire à l'extérieur. Il s'agit d'un deuxième mécanisme hétérogène de surface, (le premier concernant les laminaires lisses) déjà postulé par H. Le Poche. Contrairement à la surface de la préforme, l'établissement d'un régime de croissance stationnaire à cœur permet l'orientation préférentielle des plans parallèlement au substrat.*

## 2.4 Discussion et conclusions

Grâce au diagramme  $FWHMD = f(R_A)$  nous avons pu relier les grandes familles de pyrocarbones aux conditions de dépôt du propane en laboratoire.

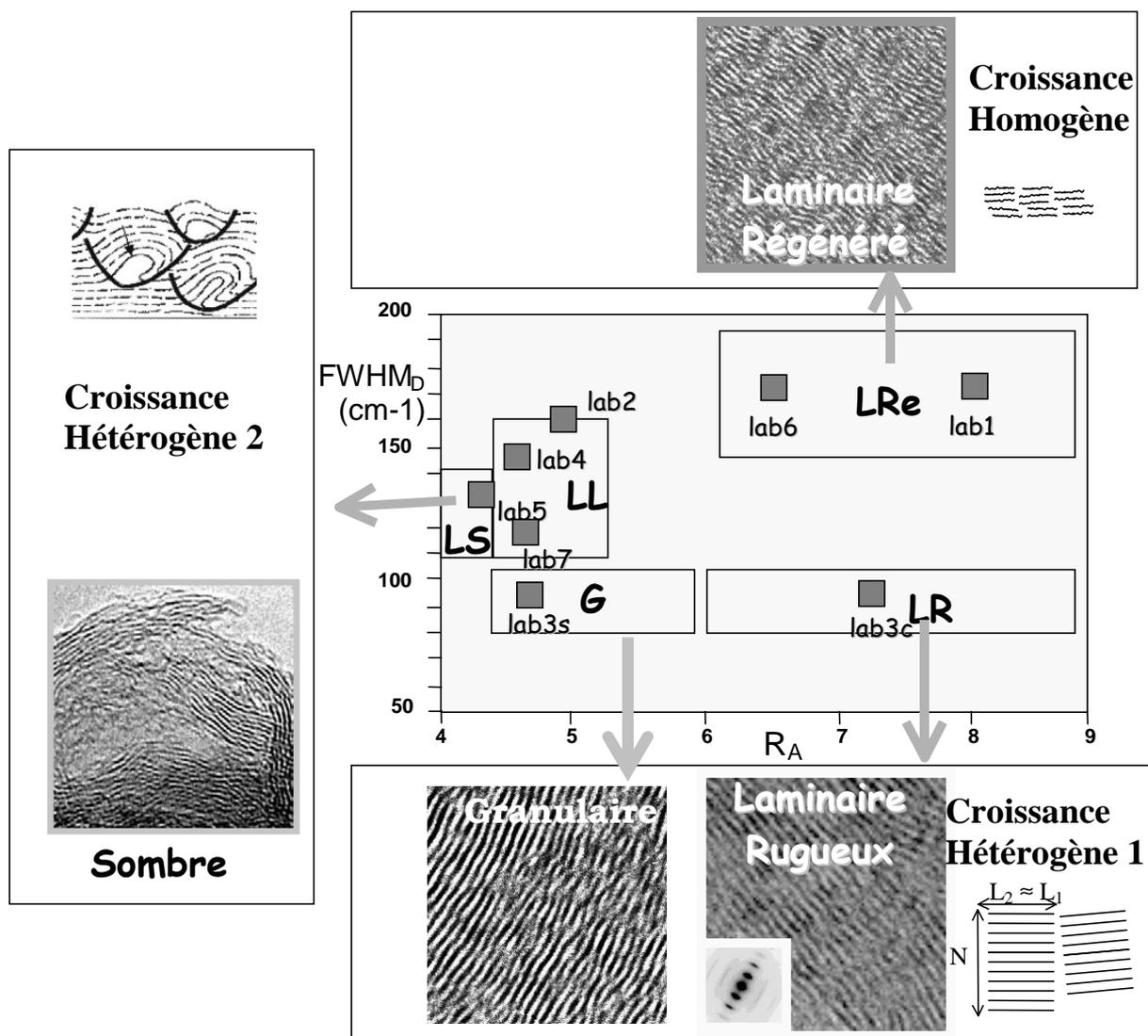


Figure 2.13 Les trois principaux mécanismes de croissance des pyrocarbones de basse température

On peut résumer nos conclusions en 5 points.

1. Une logique de répartition des différents pyrocarbones apparaît dans le diagramme  $FWHMD = f(R_A)$ . Les différentes familles de pyrocarbones qui correspondent aux **3 mécanismes de croissance identifiés**, i.e. les laminaire rugueux, lisses et laminaire régénérés se disposent chacun dans un espace bien défini du diagramme. Ils sont reliés entre eux par la logique de la maturation de la phase gazeuse, Fig.2.13. En effet, la flèche

- part du mécanisme hétérogène 1, pour un temps de séjour et une pression très faibles, qui donne une structure avec peu de défauts, passe par le mécanisme hétérogène 2, pour lequel la maturation de la phase gazeuse est plus avancée (bien que dépourvue d'HAP) et mène au mécanisme homogène dès que (et tant que) les HAP sont en quantité importante.
2. La classification fait apparaître la transition qui existe entre les sombres et les laminaires régénérés, lorsque, à pression équivalente, le temps de séjour augmente. Cette transition coïncide avec l'augmentation de la concentration en HAP dans la phase gazeuse (maturation). Elle se caractérise par le paradoxe suivant : ***la texture s'améliore alors que les défauts de structure augmentent***. La classification confirme les résultats de Lavenac *et al.* 2001 et Bourrat *et al.* 2001: il y aurait compétition entre le mécanisme hétérogène 2 et le mécanisme de dépôt par physisorption qui est favorisé par la cinétique.
  3. Nous avons confirmé ensuite qu'il existe bien ***un deuxième mécanisme hétérogène (Laminaire rugueux)*** qui se distingue par l'absence de défauts de réseau. Ce mécanisme fonctionne en CVD et en CVI, puisqu'il n'y a aucune différence structurale entre les dépôts de surface et les dépôt à cœur en MET et en Raman. Il se caractérise comme le montre la Fig.2.13 par des couches longues, bien formées et peu de défauts (faible valeur de FWHM<sub>D</sub>).
  4. Une deuxième ***transition existe entre les laminaires rugueux et les granulaires***. Cette transition apparaît systématiquement entre la surface et le cœur des préformes si la pression, ainsi que le temps de résidence dans le milieu libre sont faibles. A coeur, un régime de croissance stationnaire s'établit après une première étape de régénérescence des grains, ce qui conduit à la texture de type rugueuse. En surface, la régénérescence des grains se poursuit dans toute l'épaisseur du dépôt (pyrocarbone granulaire).
  5. Enfin, nous avons été amenés à penser qu'une transition existe également entre les granulaires et la grande famille des laminaires lisses. Elle est composée de dépôts réalisés dans des conditions pour lesquelles la maturation de la phase gazeuse est suffisante pour laisser apparaître une quantité non négligeable de benzène et/ou d'acétylène (cas de Lab7). Ainsi, dans des conditions industrielles où les tailles de préforme sont beaucoup plus grandes, on pourrait assister à un dépôt de laminaire lisse de type Lab7 en surface, de granulaire lorsque la phase gazeuse est appauvrie en aromatiques, puis de laminaire rugueux.



## Chapitre 3

# Relations structure/texture-propriétés

## Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Introduction</b> . . . . .	<b>.60</b>
<b>3.2</b>	<b>Propriétés optiques et électroniques</b> . . . . .	<b>61</b>
3.2.1	Détermination des indices de réfraction et d'absorption dans le visible . .	61
3.2.2	Détermination des constantes diélectriques locales à haute énergie par EELS résolus angulairement. . . . .	65
<b>3.3</b>	<b>Propriétés vibratoires par diffusion Raman</b> . . . . .	<b>.67</b>
3.3.1	Courbes de dispersion des phonons par diffusion Raman. . . . .	67
3.3.2	Application aux pyrocarbones : propriétés électroniques et vibratoires. .	70
<b>3.4</b>	<b>Hybridation des pyrocarbones par EELS résolus angulairement.</b> . . . . .	<b>.73</b>
<b>3.5</b>	<b>Energies plasmon et modules d'élasticité en traction</b> . . . . .	<b>.79</b>
3.5.1	Introduction. . . . .	79
3.5.2	Mesure des énergies plasmons. . . . .	79
3.5.3	Relation module d'élasticité/énergie plasmon. . . . .	80
3.5.4	Conclusion. . . . .	.81
<b>3.6</b>	<b>Propriétés élastiques locales en compression par nanoindentation</b> . . . . .	<b>82</b>
<b>3.7</b>	<b>Propriétés de transport, diffusivité thermique</b> . . . . .	<b>.85</b>
<b>3.8</b>	<b>Conclusions.</b> . . . . .	<b>87</b>

---

### 3.1 Introduction

L'objet de ce chapitre est d'établir les relations entre les propriétés physiques des différents pyrocarbones et la classification à deux dimensions que nous avons introduite. Il s'agit de s'interroger sur le sens des différenciations établies vis-à-vis des propriétés électroniques, optiques, vibratoires, thermiques ou mécaniques. Il sera déterminé si les variations continues des deux paramètres de texture et de structure proposés permettent de rendre compte de l'ensemble des différences de comportement.

Dans une première partie, nous nous intéresserons aux propriétés optiques et électroniques des pyrocarbones. La caractérisation par microscopie optique en réflexion des pyrocarbones est à l'origine de la principale nomenclature utilisée jusque-là pour différencier les pyrocarbones : les phénomènes d'extinction en lumière polarisée et analysée, et la mesure de la biréflexance, c'est à dire des coefficients de réflexion de la lumière parallèlement et perpendiculairement au plan d'anisotropie. La grande question qui se pose dans ce domaine est de déterminer si les différences de propriétés optiques observées sont dues à des indices optiques intrinsèques à chaque pyrocarbone, ou d'avantage aux variations introduites par le désordre de texture, les indices étant équivalent à ceux du graphite. Cette deuxième hypothèse sera ensuite confortée par la mesure des constantes diélectriques à haute énergie parallèlement et perpendiculairement aux plans de graphène par spectroscopie en perte d'énergie électronique (EELS) résolu angulairement. Cette technique va permettre de discuter les structures électroniques au-dessus du niveau de Fermi.

Dans une deuxième partie, nous allons présenter les récents travaux liés au phénomène de double résonance dans les carbones graphitiques. Le modèle proposé peut être appliqué aux pyrocarbones, et permet de décrire, en fonction de la longueur d'onde du laser incident, les courbes de dispersion des phonons dans une grande partie de la zone de Brillouin des pyrocarbones. Les points placés sur les courbes de dispersion, qui auraient pu auparavant n'être déterminées que par diffusion des neutrons, nous permettrons de statuer sur les propriétés vibratoires des différents pyrocarbones.

Dans la partie suivante, nous nous intéresserons au taux d'hybridation. Il sera démontré en particulier que la variation par rapport au carbone totalement hybridé  $sp^2$  est vraisemblablement liée à la présence d'hybridation de type  $sp^{2+\epsilon}$ , plutôt qu'à la présence de carbones hybridés  $sp^3$ . De même la présence de pentagones dans la matrice sera discutée.

Dans la quatrième partie, nous développerons les relations entre l'énergie plasmon des pyrocarbones et leurs propriétés élastiques en traction sur trois microcomposites [Sauder 2001].

Le cinquième paragraphe sera consacré à l'études des courbes de charge-décharge réalisées par nanoindentation sur les matrices de pyrocarbones. Nous verrons en particulier le rôle de la dissipation de l'énergie par les frottements internes sur la mesure du module d'élasticité.

Enfin, nous discuterons des propriétés de transport mesurées à l'échelle micrométrique par la technique de micro-diffusivité circonférentielle [Jumel et al. 2003] en relation avec la structure et la texture des pyrocarbones.

## 3.2 Propriétés optiques et électroniques

### 3.2.1 Détermination des indices de réfraction et des coefficients d'absorption dans le visible

La microscopie optique est une méthode largement répandue pour différencier les pyrocarbones. On utilise la microscopie optique en réflexion car, à l'instar du graphite, les pyrocarbones possèdent un coefficient d'absorption élevé parallèlement aux couches de graphène dont ils sont constitués.

Le graphite possède deux coefficients de réflexion très différents. Un *coefficient de réflectance ordinaire*  $R_o$ , parallèlement au plan, et un *coefficient extraordinaire*  $R_e$  perpendiculairement à ce plan. La détermination des indices de réfraction et d'absorption du matériau nécessite la mesure de la réflectance dans deux milieux incidents d'indices différents (ici l'air et l'eau). Les principaux comportements des pyrocarbones en lumière polarisée/polarisée et analysée sont décrits en Annexe F par le calcul des propriétés d'un graphite 'théoriquement' déposé autour d'une fibre.

Soient  $n_i$  l'indice de réfraction du milieu incident,  $n_o$  et  $n_e$  les indices de réfraction ordinaire et extraordinaire,  $k_o$  et  $k_e$  les coefficients d'absorption ordinaire et extraordinaire, il a été établi (Annexe F) que :

$$R_o = \frac{(n_i - n_o)^2 + k_o^2}{(n_i + n_o)^2 + k_o^2} \quad R_e = \frac{(n_i - n_e)^2 + k_e^2}{(n_i + n_e)^2 + k_e^2} \quad (1)$$

Les indices et coefficients ont été déterminés à 550nm grâce à un spectrophotomètre couplé à un microscope optique ; la zone mesurée est un pixel de taille micrométrique. Les résultats sont donnés avec leurs écarts types sur la base de dix mesures.

Tableau 3.1 Réflectances ordinaires et extraordinaires mesurées à 550nm dans l'air et dans l'eau des échantillons non traités

Echantillon	$R_o(\%)$ air		$R_o(\%)$ eau		$R_e(\%)$ air		$R_e(\%)$ eau	
Lab1	27,8	0,5	19,4	0,4	9,3	0,3	3,7	0,1
Lab2	21,0	0,7	15,5	0,3	12,6	0,7	5,8	0,2
Lab3s	19,0	0,7	13,1	0,6	11,0	0,4	5,5	0,1
Lab3c	25,0	0,5	17,4	0,3	9,3	0,3	3,7	0,1
Lab4	21,8	0,4	14,6	0,2	12,6	0,3	5,8	0,2
Lab5	21,7	0,4	13,9	0,2	12,4	0,4	5,6	0,1
Lab6	25,7	0,4	18,6	0,6	8,0	0,3	2,9	0,1
Lab7	22,4	0,4	14,6	0,3	12,2	0,3	5,6	0,2
LRé	28,5	1,6	22,6	0,9	9,5	0,7	3,4	0,2
LR1	23,4	0,8	15,7	0,3	8,3	0,3	2,7	0,1
LR2	24,8	1,1	16,9	0,7	7,5	0,3	2,5	0,2
LR3	23,5	0,7	15,7	0,5	8,0	0,3	2,6	0,2
LL1	19,1	0,4	12,5	0,3	11,2	0,4	5,3	0,2
LL2	21,4	0,3	14,5	0,2	12,2	0,3	6,0	0,2
LL3	20,4	0,3	12,8	0,1	11,8	0,2	5,5	0,2
LS	20,8	0,3	13,5	0,2	15,1	0,3	8,0	0,2
CEA	27,5	0,8	18,4	0,6	9,4	0,5	3,4	0,2
B1	32,1	0,5	22,6	0,3	9,5	0,3	3,5	0,1
graphite	32,7		22,7		2,3		0,08	

Les réflectances extraordinaires et ordinaires déterminées par réflexion sont très proches de celles issues de la technique des courbes d'extinction (cf Tab1.4).

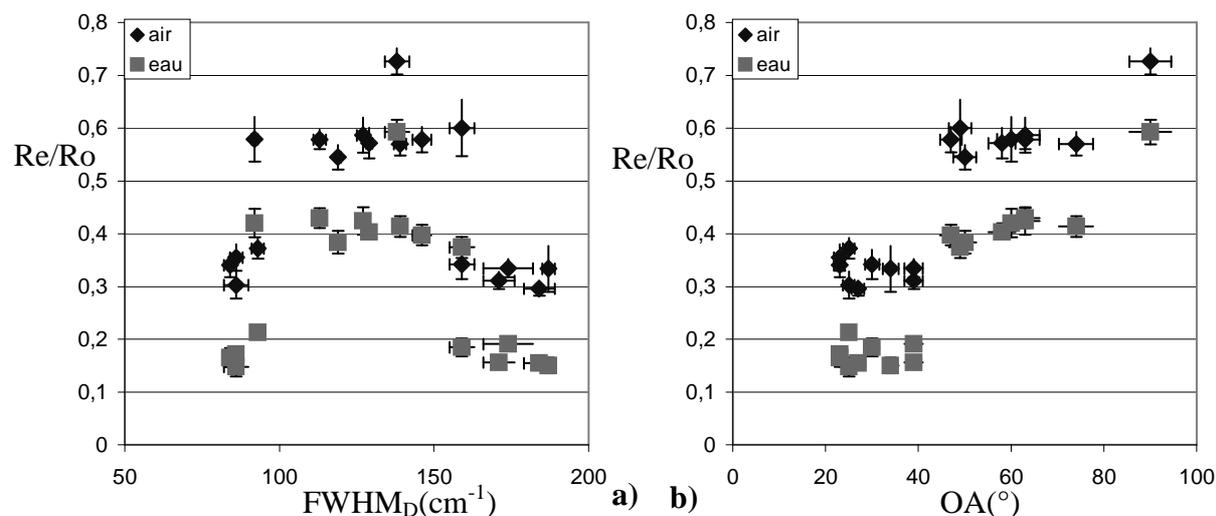


Figure 3.1 Variations des rapports d'anisotropie  $R_e/R_o$  à 550nm dans l'air et dans l'eau, en fonction a) de  $FWHM_D$  et b) OA

Les évolutions des rapports d'anisotropie,  $Re/Ro$ , calculés à partir des réflectances déterminées dans l'air et dans l'eau suivent des courbes similaires mais décalées, Fig.3.1 a) et b). Ces paramètres sont liés au paramètre d'anisotropie, comme le montre la Fig.3.1b. Fig.3.1.a), on peut distinguer deux groupes, l'un constitué des pyrocarbones aux extrêmes, et l'autre de ceux qui possèdent une  $FWHM_D$  intermédiaire. Au contraire, on s'aperçoit Fig.3.1 b) de l'évolution linéaire des rapports d'anisotropie en fonction de l'ouverture angulaire. Cette dépendance indique bien que les paramètres optiques sont principalement dictés par l'anisotropie du pyrocarbone étudié.

Par ailleurs, le rapport d'anisotropie, tout comme l'angle d'extinction ou le déphasage optique, Tab.1.4, a une valeur différente suivant l'indice de réfraction du milieu incident. Il est donc primordial d'associer à ces mesures les conditions expérimentales. Les indices d'absorption et de réfraction sont déduits des coefficients de réflexion donnés dans le Tab.3.1.

**Tableau 3.2 Indices de réfractons et d'absorptions ordinaires et extraordinaires déduits des mesures de réflectances à 550nm**

<i>Echantillon</i>	$n_o$		$k_o$		$n_e$		$k_e$	
Lab1	<b>1,90</b>	0,08	<b>1,46</b>	0,05	<b>1,69</b>	0,04	<b>0,47</b>	0,02
Lab2	<b>1,35</b>	0,07	<b>1,15</b>	0,07	<b>1,84</b>	0,07	<b>0,59</b>	0,05
Lab3s	<b>1,46</b>	0,12	<b>1,08</b>	0,09	<b>1,61</b>	0,05	<b>0,65</b>	0,02
Lab3c	<b>1,70</b>	0,09	<b>1,33</b>	0,05	<b>1,69</b>	0,04	<b>0,47</b>	0,02
Lab4	<b>1,70</b>	0,07	<b>1,19</b>	0,03	<b>1,87</b>	0,05	<b>0,56</b>	0,04
Lab5	<b>1,85</b>	0,11	<b>1,15</b>	0,05	<b>1,85</b>	0,05	<b>0,56</b>	0,04
Lab6	<b>1,55</b>	0,15	<b>1,36</b>	0,14	<b>1,61</b>	0,03	<b>0,43</b>	0,02
Lab7	<b>1,86</b>	0,09	<b>1,19</b>	0,04	<b>1,82</b>	0,05	<b>0,58</b>	0,04
LR <sub>e</sub>	<b>1,23</b>	0,18	<b>1,38</b>	0,34	<b>1,79</b>	0,08	<b>0,36</b>	0,06
LR1	<b>1,78</b>	0,11	<b>1,25</b>	0,04	<b>1,72</b>	0,04	<b>0,33</b>	0,03
LR2	<b>1,79</b>	0,25	<b>1,32</b>	0,11	<b>1,62</b>	0,05	<b>0,37</b>	0,03
LR3	<b>1,81</b>	0,17	<b>1,25</b>	0,07	<b>1,68</b>	0,04	<b>0,35</b>	0,03
LL1	<b>1,60</b>	0,07	<b>1,07</b>	0,03	<b>1,70</b>	0,05	<b>0,61</b>	0,03
LL2	<b>1,62</b>	0,06	<b>1,17</b>	0,03	<b>1,71</b>	0,05	<b>0,67</b>	0,03
LL3	<b>1,83</b>	0,05	<b>1,09</b>	0,02	<b>1,78</b>	0,05	<b>0,59</b>	0,03
LS	<b>1,76</b>	0,06	<b>1,13</b>	0,02	<b>1,85</b>	0,07	<b>0,77</b>	0,05
CEA	<b>2,23</b>	0,39	<b>1,37</b>	0,27	<b>1,77</b>	0,06	<b>0,37</b>	0,05
B1	<b>2,33</b>	0,18	<b>1,62</b>	0,10	<b>1,76</b>	0,03	<b>0,41</b>	0,02
<i>graphite</i>	<b>2,70</b>		<b>1,35</b>		<b>1,54</b>		<b>0,00</b>	

L'évolution des indices de réfraction et d'absorption ordinaires et extraordinaires en fonction des deux paramètres de la classification est donnée dans la Fig.3.2. Tous les échantillons pour lesquels les incertitudes sur les réflectances étaient déjà élevées présentent des valeurs d'indices très indicatives.

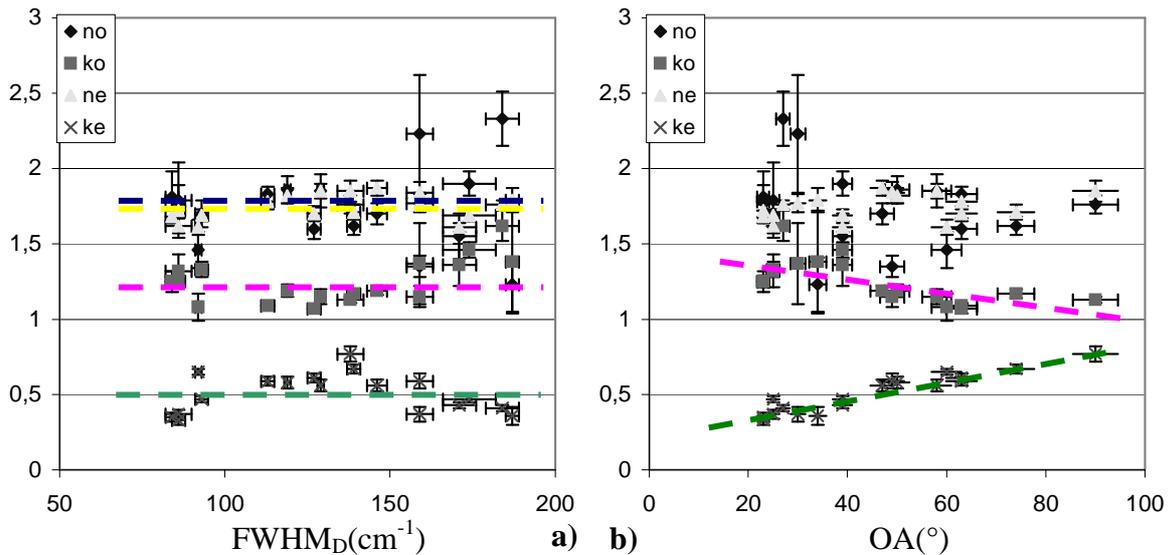


Figure 3.2 Indices optiques des pyrocarbones en fonction des paramètres structuraux et texturaux

Alors que l'on peut s'apercevoir de l'indépendance des indices par rapport au paramètre  $FWHM_D$ , il existe clairement sur la Fig.3.2.b) une corrélation entre les valeurs des indices d'absorption mesurés et l'anisotropie du matériau. Lorsque la désorientation moyenne augmente (jusqu'à l'isotropie), des plans d'orientations différentes vont participer à la mesure à la fois des indices ordinaires (pour laquelle l'axe c doit être perpendiculaire au faisceau incident) et extraordinaires. En conséquence, l'indice d'absorption extraordinaire mesuré n'est plus égal à zéro comme il le devrait, mais augmente à mesure que l'anisotropie diminue.

On remarquera que pour le graphite, le coefficient d'absorption extraordinaire est nul dans le visible. C'est la traduction de l'absence de transitions électroniques pour des énergies inférieures à 5eV lorsque la polarisation incidente est parallèle à l'axe c [Greenaway et al. 1969]. Il est donc surprenant de trouver des valeurs de coefficient d'absorption extraordinaire non nulles pour les pyrocarbones. Deux explications sont possibles :

- les défauts de texture (chute d'anisotropie) des pyrocarbones entraînent la participation au signal mesuré de plans non perpendiculaires au signal incident,
- les propriétés électroniques sont différentes de celles du graphite, en raison des défauts de structure.

Même si la corrélation entre les propriétés optiques et l'anisotropie des pyrocarbones semble évidente, elle peut être trompeuse si les propriétés optiques locales sont affectées par les défauts structuraux. Afin de le vérifier, plusieurs pyrocarbones (LR1, LR2, LRe, LL1, LL2) d'anisotropie, de  $FWHM_D$  et d'indices différents, ont été étudiés par EELS.

### 3.2.2 Détermination des constantes diélectriques locales à haute énergie par EELS résolu angulairement

Les propriétés électroniques des pyrocarbones ont été mesurées par EELS résolu angulairement, Annexe C. La méthode développée dans ce paragraphe, ainsi que pour les mesures d'énergie plasmon, est donnée plus en détail dans [Laffont 2002]. Les expériences sont menées à 100keV afin de ne pas dénaturer le matériau lors de l'étude (le travail s'effectue principalement en faisceau convergent). Il a donc été nécessaire de recalculer et recalibrer les grossissements ainsi que les angles de convergence, d'acceptance et de collection du microscope CM30 à cette tension d'accélération. La procédure de détermination de ces paramètres est donnée en annexe D.

Il est fondamental, lorsque l'on étudie des matériaux anisotropes, de contrôler l'orientation du faisceau incident par rapport aux plans. En effet, le signal récolté est la somme des moments diffusés parallèlement et perpendiculairement au faisceau. Si l'on connaît l'orientation des plans par rapport au faisceau, il est possible, en faisant varier l'angle d'incidence, de déconvoluer les signaux appartenant aux couches, des signaux perpendiculaires aux couches [Browning et al. 1991]. Les pyrocarbones ont donc été broyés et les plaquettes obtenues déposées sur des grilles à trous. L'axe c moyen est alors parallèle au faisceau incident.

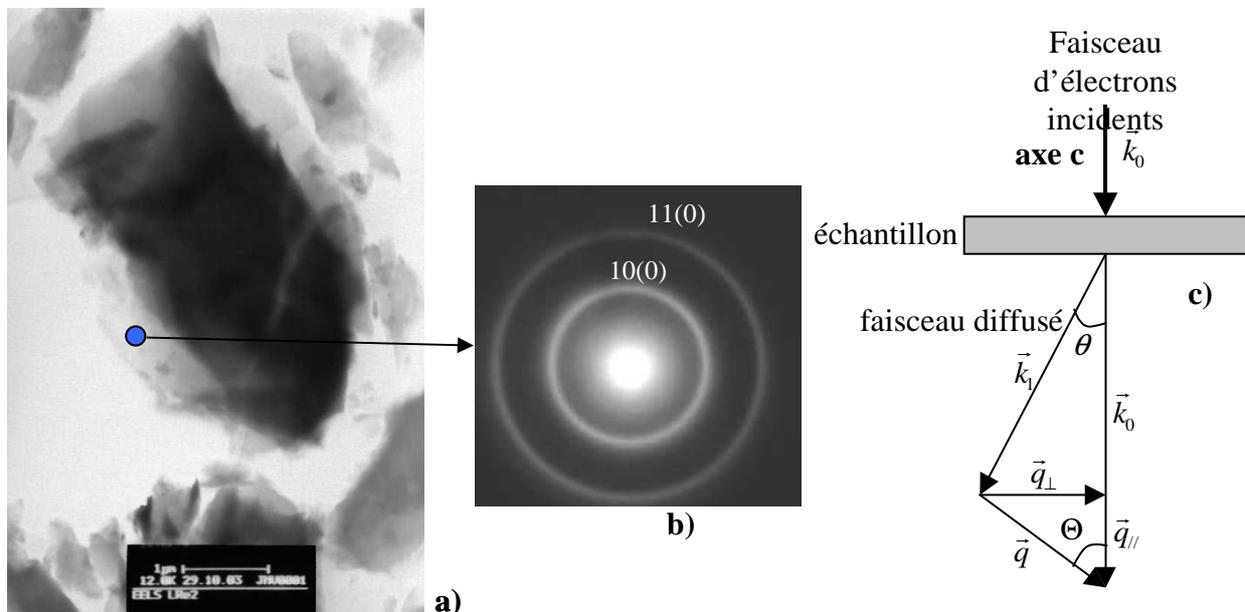


Figure 3.3 Géométrie d'acquisition des EELS résolu angulairement, a) cliché de la zone étudiée dans la plaquette en fond clair contrasté, b) diagramme de diffraction électronique correspondant et c) schéma de la géométrie de l'expérience

Le cliché de diffraction obtenu, Fig.3.3b), montre les seules réflexions 10(0) et 11(0), et donc (malgré la tolérance à l'angle de Bragg [Oberlin 1989]) la bonne orientation de la zone analysée, Fig.3.3.a), avec l'axe c parallèle au faisceau d'électrons incident, Fig.3.3.c). Le signal au seuil K du carbone est analysé pour différents angles de collection. Les composantes parallèles et perpendiculaires sont déconvoluées suivant la méthode décrite dans l'annexe C pour les pyrocarbones LL1, LL2, LRe, LR1, LR2 et comparées au graphite (graphite de Ceylan)\*.

\*On remercie ici le Pr Touzain du LEPMI de l'Institut Polytechnique de Grenoble pour les échantillons de graphite naturel très pur.

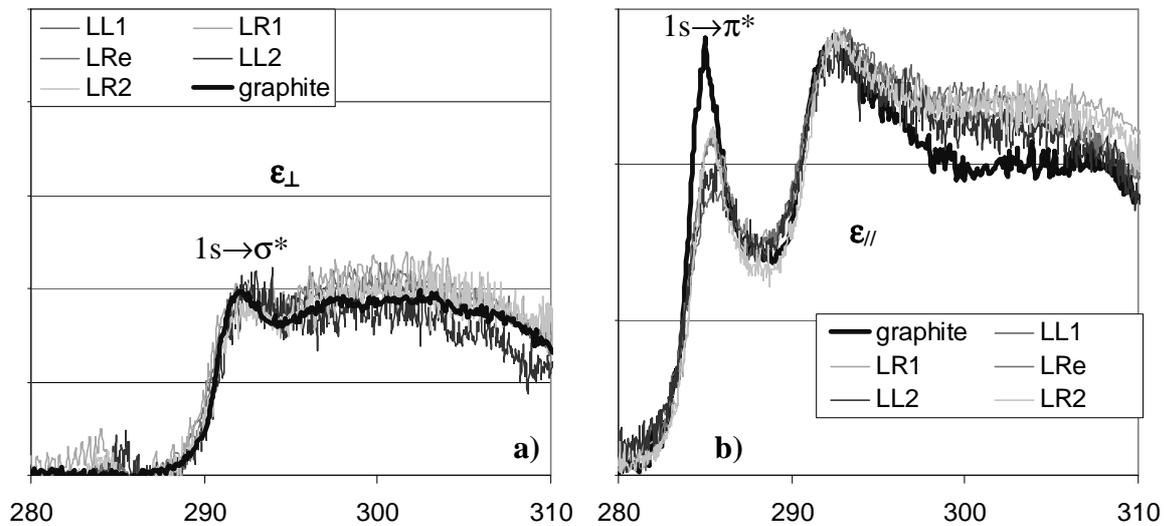


Figure 3.4 Constantes diélectriques a) perpendiculairement et b) parallèlement à l'axe c des plans de pyrocarbones, comparées au graphite

Un indice de satisfaction de la déconvolution est la quasi absence de signal correspondant aux transitions de type  $1s \rightarrow \pi^*$  dans les spectres parallèles aux couches, Fig.3.4.a). Cette déconvolution permet en particulier de soustraire l'effet de l'anisotropie (tout défaut d'orientation se traduirait par un pic à 285eV sur la Fig.3.4.a). Ainsi, seuls les défauts de structure vont jouer.

Les spectres obtenus pour le graphite sont conformes à ceux que l'on retrouve dans la littérature, par exemple par EXAFS, [Lossy et al. 1995]. Les spectres dans les deux directions sont très proches de ceux du graphite, quel que soit le pyrocarbone étudié. Par ailleurs, pour tous les spectres, la largeur du pic à 285 eV est semblable à celle du graphite. Autrement dit, la densité de niveaux libres au dessus du niveau de Fermi, dans le domaine d'énergie correspondant aux transitions de type  $1s \rightarrow \pi^*$ , est identique, que l'on s'intéresse au graphite ou à un pyrocarbone. Cette information est capitale pour comprendre les propriétés optiques

et la double résonance Raman qui vont faire intervenir des transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$ , lorsque l'énergie d'excitation sera dans le visible,

De plus, on peut comparer les spectres obtenus Fig.3.4.a) avec ceux d'un  $C_{60}$  [Suenaga et al. 2001]. Dans ce dernier, la présence de pentagones (50%) dans la structure provoque un dédoublement du pic correspondant aux transitions  $1s \rightarrow \pi^*$ , ainsi qu'un pic aux alentours de 300eV. Ces deux témoins sont absents des spectres des pyrocarbones. La quantité de pentagones présents dans la structure, et responsables selon [Bourrat et al. 2001] des structures  $\Omega$  (chapitre 2) au sein des pyrocarbones de faible anisotropie, est par conséquent trop faible pour être mesurable par cette technique.

### 3.3 Propriétés vibratoires par diffusion Raman

La double résonance Raman a été récemment [Thomsen et Reich 1999], [Saito et al. 1999], [Dresselhaus et al. 2002] [Saito et al. 2002] introduite dans la littérature pour expliquer la présence et le comportement de certaines bandes des carbones poly ou paracristallins. La description proposée ci-dessous des phénomènes qui se produisent lors de la double résonance reprend en grande partie les travaux de [Saito et al. 2003].

#### 3.3.1 Courbes de dispersion des phonons par diffusion Raman

Les phénomènes observés en Raman font intervenir des transitions électroniques, dont la position dans la zone de Brillouin est fixée par l'énergie du laser incident utilisé. Classiquement, ces lasers ont des énergies inférieures à 3eV, et les transitions électroniques permises pour ces énergies ont lieu autour du point K, en bord de zone de Brillouin, où les bandes de valence et de conduction se coupent à 0 eV.

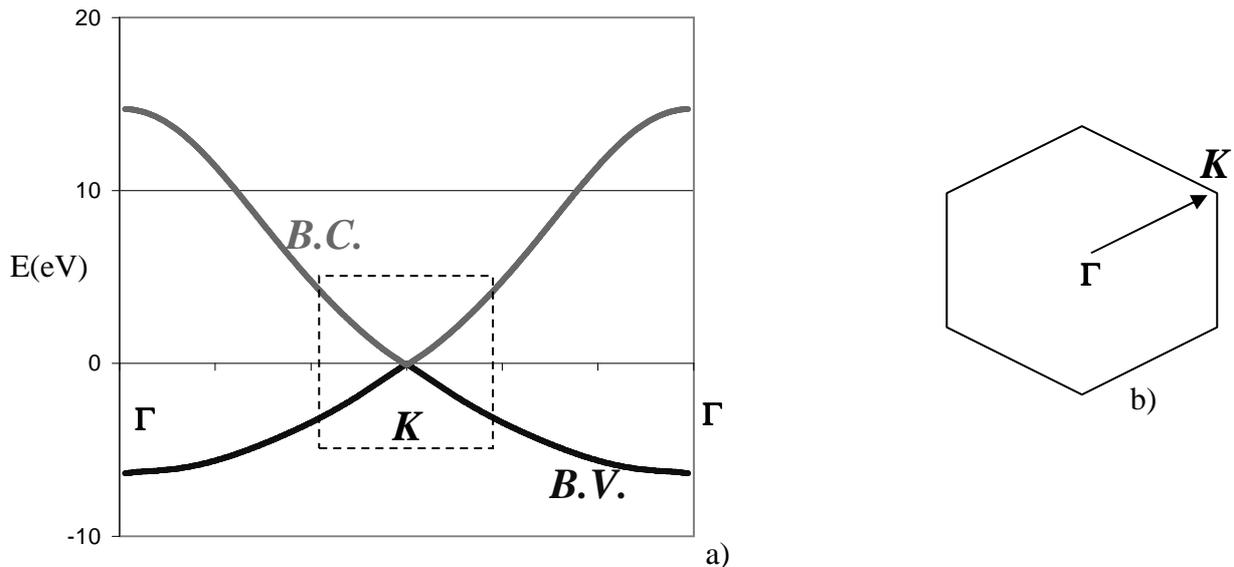


Figure 3.5 a) bandes de valence et de conduction du graphite autour du point K en bord de zone de Brillouin, b)

Pour expliquer les phénomènes liés à la double résonance, les bandes de valence et de conduction autour de K seront en première approximation considérées comme linéaires (cadre dans la figure 3.5.a)).

Lors d'une diffusion Raman, un électron est excité par un photon incident (dont l'énergie dépend de la longueur d'onde du laser), et diffusé par un phonon de vecteur d'onde  $q$  avant de se recombiner avec le trou créé dans la bande de valence. Le vecteur d'onde électronique  $k$  est diffusé en  $k-q$  (émission d'un phonon) ou  $k+q$  (absorption), et l'énergie de l'électron est respectivement diminuée ou augmentée de  $\hbar\omega_q$ , qui est donnée par l'observation de la lumière diffusée et connue comme déplacement Raman Stokes ou Anti Stokes.

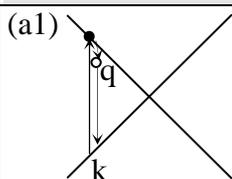
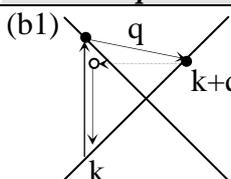
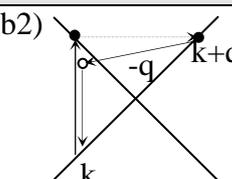
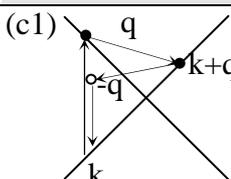
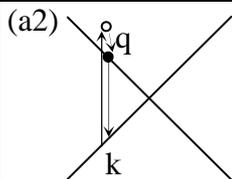
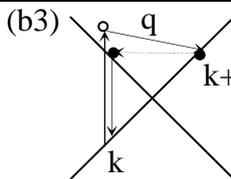
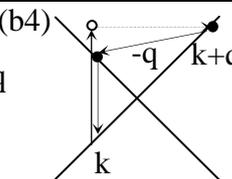
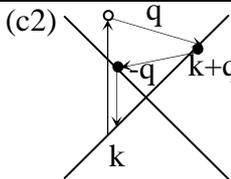
Le spectre Raman du premier ordre concerne une diffusion par un seul phonon. Si le niveau électronique initial  $k$ , ou diffusé  $k\pm q$  correspond à un niveau électronique existant, l'intensité diffusée augmente; c'est le **phénomène de résonance**. Ce procédé est schématisé dans le Tab.3.3, où les points noirs représentent l'intersection du vecteur d'onde avec un état électronique existant : a1) le niveau électronique initial  $k$  correspond à un niveau électronique existant ; a2) le niveau électronique diffusé correspond à un niveau électronique existant.

Un aspect fondamental de la diffusion Raman dans un cristal est que l'électron photo-excité doit revenir à son état initial  $k$  pour combiner avec le trou au niveau  $k$ . Ainsi, dans le Raman du premier ordre, où seul un phonon est mis en jeu, le vecteur d'onde  $q$  doit être proche de 0 pour satisfaire cette condition. C'est l'origine de la règle de sélection, selon laquelle seuls les modes de centre de zone ( $q=0$ ) en  $\Gamma$  sont observables [Tuinstra et Koenig 1970], [Saito et al. 2002].

La diffusion Raman du deuxième ordre (c1, c2) fait intervenir deux phonons de même fréquence (harmonique) ou de fréquences différentes (combinaisons). Une autre diffusion du deuxième ordre intervient également (b1-b4), avec une diffusion par un phonon et une diffusion élastique par un défaut (en pointillés dans le tableau).

Les diffusions du deuxième ordre font intervenir des phonons non nuls et permettent donc d'observer des modes dans la zone de Brillouin, ailleurs qu'en  $\Gamma$ . Cependant, la probabilité pour un électron d'être diffusé par interaction avec un phonon étant faible, la probabilité pour que cet événement se reproduise une deuxième fois l'est encore d'avantage. L'intensité observée est donc faible et la **double résonance** est nécessaire à ces modes de diffusion du deuxième ordre. Dans ce cas, l'intensité observée est alors du même ordre que celle de la résonance du premier ordre. Les conditions nécessaires à la double résonance (deux intersections avec des niveaux d'énergie existant) sélectionnent les phonons  $q$ .

Tableau 3.3 Procédés de résonance Raman d'après [Saito et al. 2003], [Dresselhaus et al. 2002]

	1 <sup>er</sup> ordre	1-phonon 2 <sup>nd</sup> Ordre		2 <sup>nd</sup> ordre
Résonance avant diffusion	(a1) 	(b1) 	(b2) 	(c1) 
Résonance après diffusion	(a2) 	(b3) 	(b4) 	(c2) 

[Saito et al. 2002], [Cançado et al. 2002 ] ont montré qu'il existe deux types de double résonance, intra-vallée (autour de  $\Gamma$ ) et inter-vallée (autour de K). Dans les deux cas, les conditions de double résonance sont remplies pour  $q \sim 0$  et  $q \sim 2k$ ,  $k$  étant déterminé par la transition électronique correspondant à l'énergie du laser incident. Ainsi, en plus des modes de centre de zone observés sur les spectres de diffusion Raman du premier ordre, la double résonance permet l'émergence de modes situés à  $2k$  de  $\Gamma$ , ainsi qu'en K et à  $2k$  de K.

Ce résultat est particulièrement intéressant puisqu'en changeant l'énergie du laser incident, on sélectionne un  $k$  différent. Il suffit alors pour chaque longueur d'onde du laser, de noter les fréquences des pics observés, et les variations de ces fréquences en fonction de  $k$  (et donc de  $q$ ) décrivent les courbes de dispersion des phonons autour de  $\Gamma$  et de K, jusqu'ici uniquement accessibles par diffusion des neutrons.

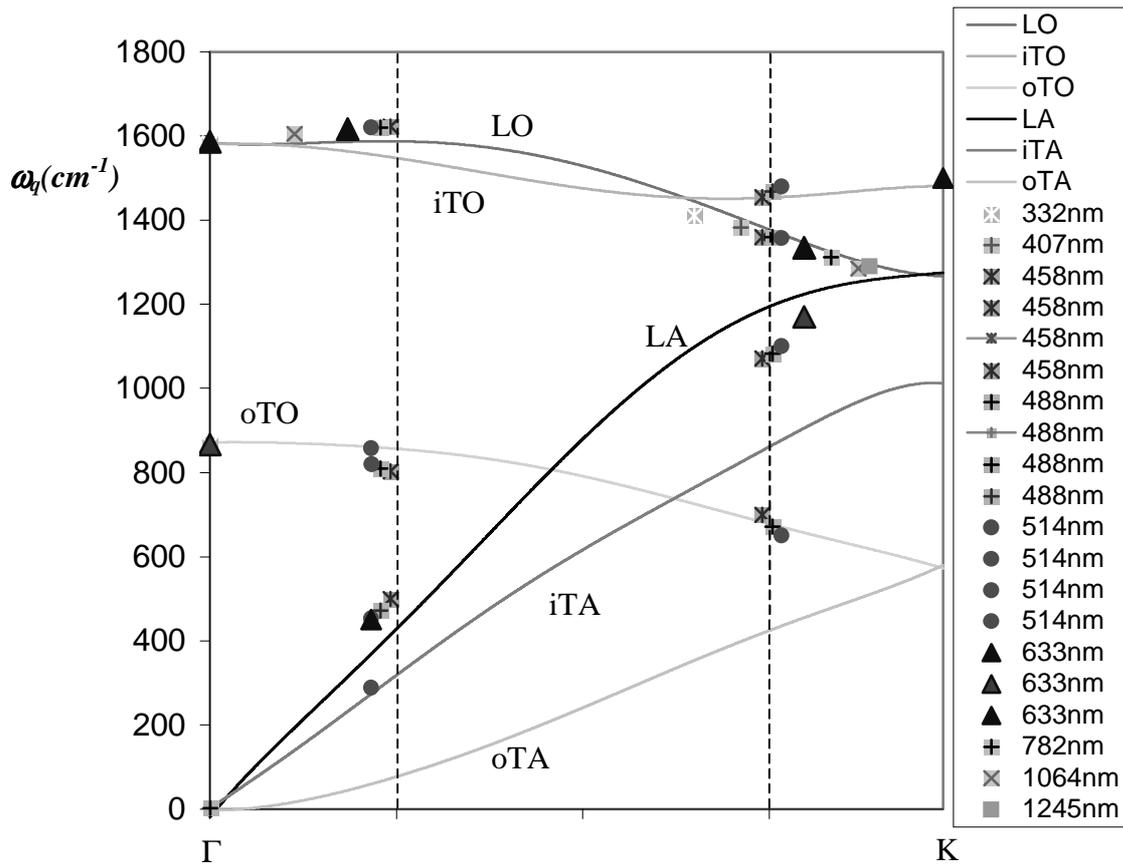


Figure 3.6 Courbes de dispersion du graphite, issues de calculs *ab initio*, des phonons entre  $\Gamma$  et K. Les points expérimentaux correspondent aux fréquences des pics Raman observés pour différentes longueurs d'onde de laser incident. Ils sont placés grâce aux règles de sélection de la double résonance.

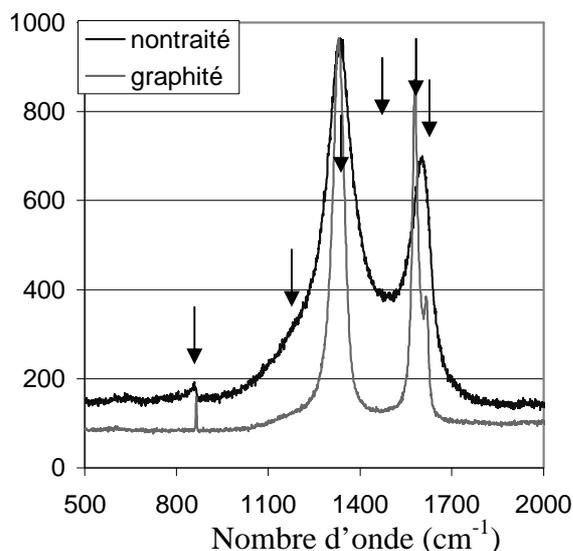
Les points expérimentaux replacés grâce à la théorie de la double résonance proviennent de différents auteurs, cités dans [Saito et al. 2003], ayant étudié une multitude de matériaux carbonés hybridés  $sp^2$ , allant des nanotubes, pour lesquels on peut également citer [Lamy de La Chapelle et al. 1997] au graphite, en passant par des noirs de carbone.

Qu'en est-il des pyrocarbones ? Observe-t-on par exemple une évolution des fréquences des bandes de double résonance au cours de la graphitisation ?

### 3.3.2 Application aux pyrocarbones : propriétés électroniques et vibratoires

Le laboratoire étant équipé d'un spectromètre Raman Jobin-Yvon avec un laser fonctionnant à 632,8nm, cette longueur d'onde a été conservée pour comparer les différents pyrocarbones. Les valeurs des fréquences et largeurs à mi-hauteur des bandes lors de la déconvolution des spectres des pyrocarbones non traités sont données en annexe E. Lors de

ces déconvolutions, toutes les bandes sont fittées avec des lorentziennes, exceptées les bandes I et D'' qui sont des gaussiennes.



Localisation	Fréquence (cm <sup>-1</sup> )	Nom
oTO/Γ, q=0	860/867	A
LA/K, q=2k	1170/1170	I
LO/K, q=2k	1333/1333	D
iTO/K, q=0	1500/1500	D''
iTO/LO Γ, q=0	1589/1582	G
LO/Γ, q=2k	1617/1617	D'

Figure 3.7 et Tableau 3.4, spectres Raman du premier ordre de RL1 non traité et graphité à 3000°C, désignation des bandes et localisation des modes correspondant dans la zone de Brillouin sur la base du modèle de double résonance

L'ensemble des bandes observées sur le spectre Raman du premier ordre de LR1 et LR1 traité à 3000°C peuvent être assignées à des modes de vibration correspondant à des phonons de la courbe de dispersion. Les différences de fréquences observées ne concernent que les modes de vibration pour lesquels le vecteur d'onde est nul. Pour les autres, les vecteurs d'onde q sont sélectionnés par les vecteurs k des transitions électroniques. Que les fréquences des bandes avec q non nul ne varient pas indiquerait donc que les transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et par conséquent les structures de bandes autour de K seraient semblables pour ces deux pyrocarbones. Si elle est exacte, cette interprétation devrait être valable pour tous les pyrocarbones, traités ou non, puisqu'aucune variation de la fréquence de la bande D n'a été observée. Elle est toutefois à nuancer puisque, et comme on l'a déjà vu, les largeurs à mi-hauteur de ces bandes varient. L'ensemble des fréquences et largeurs à mi-hauteur des bandes obtenu lors de la déconvolution des spectres Raman du premier ordre des pyrocarbones étudiés est reporté en annexe E.

En  $q=0$ , les fréquences des bandes A et G varient. Cette variation est connue pour la bande G, dont la fréquence passe d'environ 1590 à 1580  $\text{cm}^{-1}$ , à mesure que le matériau acquiert un ordre tridimensionnel, c'est-à-dire que sa symétrie évolue de celle d'un empilement de plans de graphène,  $D_{6h}^4$ , à celle du graphite,  $D_{6h}^4$ . Il en va sans doute de même pour la bande A.

A une longueur d'onde donnée (ici, 632,8nm), nous pouvons replacer sur les courbes de dispersion des phonons les points correspondant aux fréquences des bandes observées dans le spectre du premier ordre des deux pyrocarbones, LR1 et LRe, dont les largeurs à mi-hauteur sont respectivement les plus faibles et les plus fortes de la série. Si l'on suppose les transitions électroniques équivalentes, paragraphe 3.2, la position donnée par  $k$  dans la zone de Brillouin est bien définie, et les points sur les courbes de dispersion des phonons pour les deux pyrocarbones sont reportés avec en ordonnée plus ou moins FWHM/2.

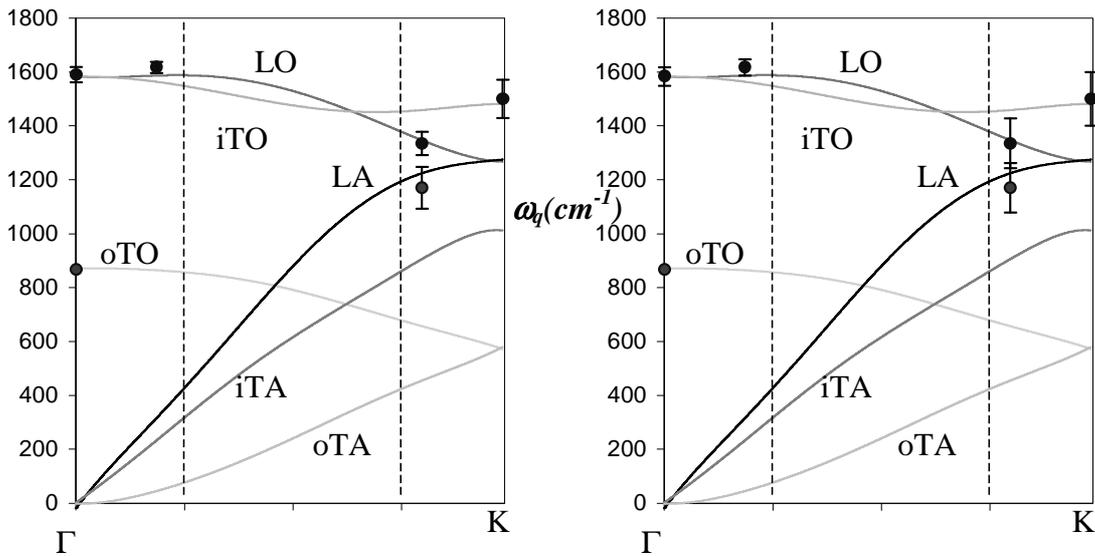


Figure 3.8 Points de la courbe de dispersion obtenus à 632,8nm pour a) LR1 et b) LRe

D'une manière générale, les largeurs à mi-hauteur des bandes augmentent lorsque les phonons mis en jeu sont situés autour du point K, c'est-à-dire en bord de zone de Brillouin. Par ailleurs, les valeurs trouvées pour les pyrocarbones suivent les courbes de dispersion calculées pour le graphite. L'élargissement des bandes indique qu'il existe non pas des valeurs discrètes d'énergie pouvant être absorbées ou émises via les vibrations du réseau des pyrocarbones non traités, mais des bandes d'énergie, de plus en plus étalées à mesure que la densité de défauts de structure des matériaux étudiés augmente.

La diffusion Raman est un outil puissant pour déterminer les courbes de dispersion des phonons des pyrocarbones. Sur la base du modèle de double résonance, l'évolution des spectres Raman du premier ordre des pyrocarbones au cours de la graphitisation est interprétée. Ainsi, la fréquence des modes de vecteur d'onde nul varie d'un pyrocarbone à l'autre ou au cours de la graphitisation. L'évolution en fréquence est attribuée à la symétrie des pyrocarbones, qui passe au cours de la graphitisation de  $D_{6h}$  (plan de graphène) à  $D^4_{6h}$  (ordre tridimensionnel du graphite). L'immobilité des fréquences des autres bandes, situées en  $q=2k$ , est expliquée par la sélection des vecteurs d'onde  $q$  par les vecteurs  $k$  des transitions

électroniques (la symétrie n'est plus la seule règle de sélection). L'élargissement des bandes du spectre Raman des pyrocarbones est quant à lui relié à la présence de défauts de structure dans les plans, qui font évoluer les courbes de dispersion des phonons de valeurs discrètes, dans le cas du graphite, à des bandes d'énergies de vibrations pouvant être absorbées ou émises par le réseau.

### 3.4 Hybridation des carbones par EELS résolu angulairement

La détermination du taux de carbones  $sp^2$  et  $sp^3$  se fait par diffusion inélastique des électrons de haute énergie (spectroscopie en perte d'énergie électronique). On utilise le rapport des pics correspondant aux transitions  $1s \rightarrow \pi^*$  et  $\sigma^*$  des spectres C-K, puis en comparant ce rapport avec celui du spectre C-K d'un matériau complètement hybridé  $sp^2$ , enregistré dans les mêmes conditions. Browning et al. 1991, ont mis au point une technique pour obtenir le taux de  $sp^2$  des carbones amorphes. Il s'agit d'utiliser les mesures de l'intensité diffusée par le graphite monocristallin dont l'orientation est parfaitement connue, puis de déterminer l'évolution de l'intensité diffusée suivant l'orientation de l'axe c par rapport au faisceau incident, et enfin de calculer une intensité diffusée théoriquement par un « matériau graphitique isotrope » par la formule :

$$I_{avg} = \frac{\int I(\alpha)g(\alpha)d\alpha}{\int g(\alpha)d\alpha}$$

où  $g(\alpha)=4\pi \sin\alpha$  pour l'angle solide sous-tendu par  $d\alpha$  pour  $0 < \alpha < \pi/2$ .

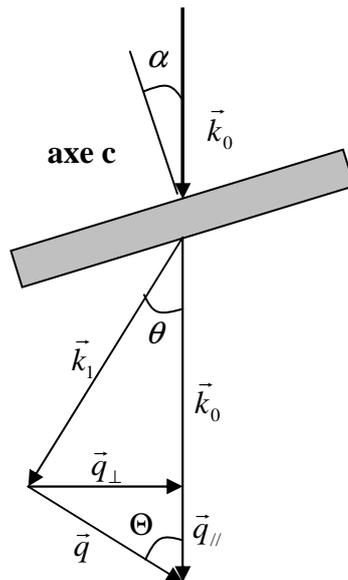


Figure 3.9 Définition de l'angle  $\alpha$  entre l'axe c et le faisceau d'électrons incidents

A haute énergie, l'intensité diffusée peut s'écrire [Browning et al. 1991] comme une combinaison linéaire des composantes du tenseur diélectrique perpendiculairement et parallèlement à l'axe c.

$$I(\Delta E) = a.\varepsilon_2^\perp + b.\varepsilon_2^{\parallel}$$

où a et b sont des coefficients qui dépendent à la fois des angles de convergence  $\alpha$  et de collection  $\beta$ . Browning et al. 1991, ont montré que pour un diaphragme objectif donné ( $\beta$  fixé), les variations selon  $\alpha$  des coefficients a et b ont les formes suivantes :

$$a(\Delta E, \alpha) = x_1 + x_2\alpha + x_3\alpha^3 + x_4 \cos(\alpha - x_5),$$

$$b(\Delta E, \alpha) = y_1 + y_2\alpha + y_3\alpha^3 + y_4 \cos(\alpha - y_5).$$

Les valeurs des constantes pour trois diaphragmes objectifs sont données, Tab.3.5.

**Tableau 3.5 Constantes utilisées pour la simulation de la dépendance des coefficients a et b en fonction de l'angle entre le faisceau d'électrons incidents et l'axe c, selon [Browning et al. 1991]**

Constantes	Angles de collection (mrad)		
	4	8	32
$x_1$	0.020	0.073	0.154
$x_2$	-0.003	0.004	0.008
$x_3$	0.004	-0.003	-0.013
$x_4$	0.024	-0.027	-0.095
$x_5$	0	0.40	0
$y_1$	0.082	0.099	0.148
$y_2$	0.004	-0.001	-0.008
$y_3$	-0.004	0.002	0.013
$y_4$	-0.023	0.02	0.095
$y_5$	0	0.35	0

A partir de ces constantes et des paramètres mesurés  $\varepsilon_2^\perp$  et  $\varepsilon_2^{\parallel}$ , on peut donc calculer l'intensité diffusée I par le graphite pour chaque orientation  $\alpha$ , puis remonter à  $I_{\text{avg}}$  : l'intensité diffusée par un « graphite isotrope », c'est-à-dire un matériau dont les plans seraient désorientés de manière uniforme dans toutes les directions de l'espace. Le spectre théorique ainsi obtenu est celui qui va servir de référence pour le calcul du taux de  $\text{sp}^2$ .

Dans le cas des pyrocarbones, les paramètres mesurés dans le paragraphe 3.2.2,  $\varepsilon_2^\perp$  et  $\varepsilon_2^{\parallel}$  sont utilisés pour calculer de la même manière  $I_{\text{pyc}}$ , l'intensité diffusée moyenne par le pyrocarbone. On normalise ensuite les deux spectres,  $I_{\text{avg}}$  et  $I_{\text{pyc}}$ , de telle sorte que l'intensité des pics  $\sigma^*$  soient égales, Fig.3.10.

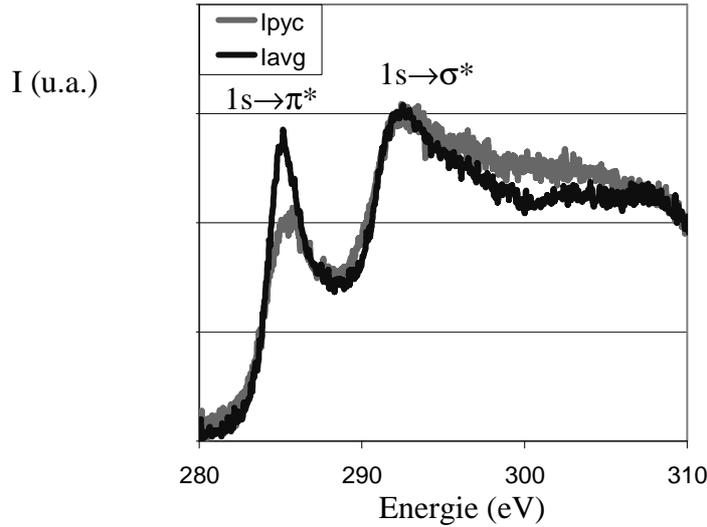


Figure 3.10 Normalisation des pics  $1s \rightarrow \pi^*$  des intensités diffusées  $-I_{avg}-$  pour un graphite isotrope, et  $-I_{pyc}-$  pour l'échantillon LRe moyenné pour un angle de collection  $\beta=4mrad$

Le déficit en intensité du pic  $1s \rightarrow \pi^*$  du pyrocarbone  $I_{pyc}$  est alors proportionnel au taux de carbone hybridés  $sp^3$ . Soit  $X$  le taux de carbone hybridés  $sp^2$ , soit  $\Delta E_1$  l'intervalle de mesure de l'intensité du pic  $1s \rightarrow \pi^*$  et  $\Delta E_2$  l'intervalle de mesure de l'intensité du pic  $1s \rightarrow \sigma^*$ , on montre que :

$$\frac{I_{pyc}(\pi, \Delta E_1)}{I_{pyc}(\sigma, \Delta E_2)} = \frac{X}{3.X + 4(1-X)} = \frac{X}{4-X}$$

$$\frac{I_{avg}(\pi, \Delta E_1)}{I_{avg}(\sigma, \Delta E_2)} = \frac{1}{3}$$

Comme les intensités des pics  $\sigma^*$  sont normalisées, on a finalement :

$$\frac{I_{pyc}(\pi, \Delta E_1)}{I_{avg}(\pi, \Delta E_1)} = \frac{3X}{4-X}$$

$$X = \frac{4 \frac{I_{pyc}(\pi, \Delta E_1)}{I_{avg}(\pi, \Delta E_1)}}{3 + \frac{I_{pyc}(\pi, \Delta E_1)}{I_{avg}(\pi, \Delta E_1)}}$$

En prenant  $\Delta E_1=4eV$  [284-287eV], on trouve pour l'échantillon LRe un taux de  $sp^2$   $X=83,3\%$ . Les taux d'hybridation mesurés sur les pyrocarbones sont donnés au Tab.3.6 :

Tableau 3.6 Taux de carbone hybridé  $sp^2$  dans les pyrocarbones étudiés,  $\Delta E_1=[284-287]$

Pyrocarbone	Taux de $sp^2$ (%)
Graphite	100

LR1	82,5
LL1	79,5
LR2	87,6
LL2	71,4
LRe	83,3

Le taux de  $sp^2$  déterminé dans ces matrices de pyrocarbones est compris entre 70 et 90%. Le déficit en carbone  $sp^2$  est normalement lié à la présence de carbones hybridés  $sp^3$  dans la matrice.

Considérons les pyrocarbones LRe et LL1. Les taux d'hydrogène de ces pyrocarbones étant de 6% et 2%, il y aurait donc au moins 10,5% et 18,5% de carbones reliés à quatre autres carbones. La densité du diamant et du graphite étant respectivement de  $3,51 \text{ g.cm}^{-3}$  et  $2,26 \text{ g.cm}^{-3}$ , les densités obtenues après les expériences de EELS de ces pyrocarbones seraient d'environ  $2,23 \text{ g.cm}^{-3}$  pour LRe et  $2,45 \text{ g.cm}^{-3}$  pour LL1. Ainsi, sachant que les densités mesurées par la méthode des liquides denses sont de  $2,09$  et  $1,89 \text{ g.cm}^{-3}$ , il y aurait donc respectivement 7% et 23% de porosité locale (submicrométrique) dans ces deux pyrocarbones. Ce résultat est peu vraisemblable pour ces pyrocarbones au vu des clichés en franges de réseau de ces mêmes matériaux.

En conséquence, le déficit en liaisons  $sp^2$  est plus vraisemblablement lié à une hybridation  $sp^{2+\epsilon}$  induite par l'ondulation des couches de graphènes [Hiura et al. 1994, Ebbesen et Hiura 1995]. L'ondulation de la couche de graphène est provoquée localement par l'apparition d'une ligne de défauts de **type  $sp^3$**  dans le plan de graphène, selon des directions bien déterminées correspondant aux axes de symétrie [100] et [210].

D'après [Hiura et al. 1994], les calculs ab initio menés sur un graphène de 60 atomes de carbones ont montré qu'il peut exister 7 différentes configurations pour la ligne de défauts de type  $sp^3$ , en gris sur la Fig.3.11, dans le réseau  $sp^2$ , en noir. Etant donné que ce sont les liaisons  $\pi$  qui sont en jeu, les défauts créés au sein du graphène impliquent automatiquement des paires d'atomes. Ces lignes de défauts se propageant très facilement dans les plans de graphène, la taille de ces défauts, qui peuvent être apparentés à des joints, les rend aisément visibles par microscopie électronique en transmission.

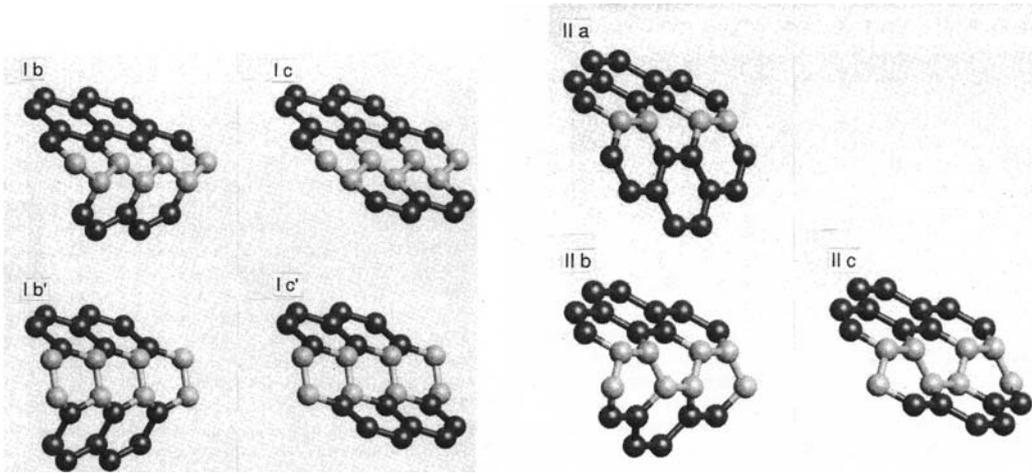


Figure 3.11 Illustrations des lignes de défauts « de type  $sp^3$  » dans le réseau  $sp^2$  d'après les calculs *ab initio* de [Hiura et al. 1994]. I et II indiquent que les lignes de défauts appartiennent respectivement aux axes de symétrie [100] et [210]

Les courbures provoquées par ce type de défauts sont à une échelle d'environ 1nm, ce qui est consistant avec les perturbations de réseau observées dans les pyrocarbones, Fig.3.12.

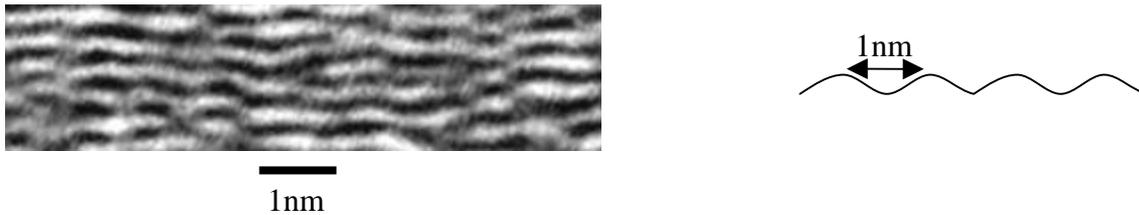


Figure.3.12 Périodicité des ondulations au sein du pyrocarbone LRe, et représentation schématique de l'échelle des ondulations provoquées par les défauts de type  $sp^3$

Dans cette hypothèse, la réhybridation locale des carbones entraînerait l'apparition de dipôles dus au déplacement du barycentre des charges, qui permettraient, de proche en proche, la stabilisation de la structure par la formation de pseudo-joints, en renforçant l'effet des forces d'interaction interplans, de type Van Der Waals.

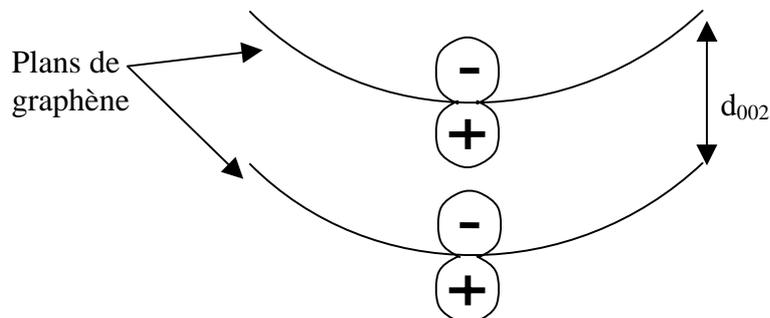
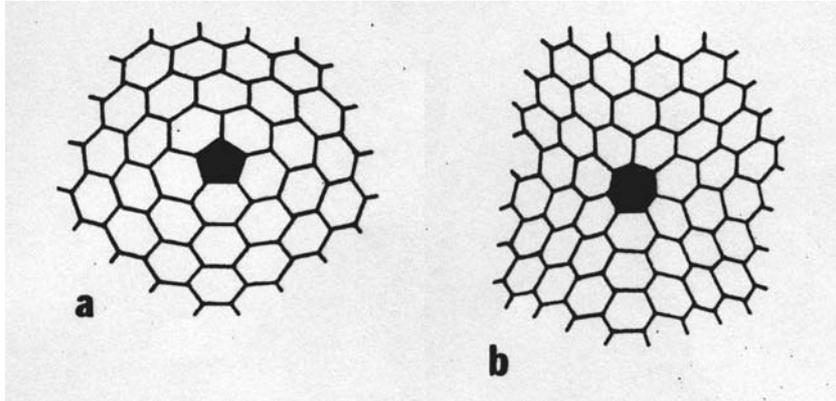


Figure 3.13 Représentation schématique de la formation de dipôles induits par le déplacement du barycentre des charges suite à l'ondulation du plan de graphène

Ce mécanisme permettrait d'expliquer pourquoi les ondulations se propagent d'un plan à l'autre dans les pyrocarbones. Ces discontinuités des liaisons  $\pi$  devraient également perturber les propriétés de transport le long des plans de graphène.

L'hybridation  $sp^{2+\epsilon}$  pourrait également être liée à la présence de pentagones ou d'heptagones dans la structure.



*Figure 3.14 Déformation du plan de graphène suite à la présence a) d'un pentagone et b) d'un heptagone d'après [Ebbesen et Hiura 1995]*

Un pentagone ou un heptagone n'entraîne pas une ondulation du plan de graphène mais une perturbation locale (un puits). Ces perturbations ont été identifiées par [Bourrat et al. 2001] au sein de matrices de pyrocarbone de faible anisotropie. Il s'agit donc d'un deuxième type de défauts, susceptible de diminuer le taux d'hybridation des pyrocarbones LL. En outre, il doit y avoir davantage de ces défauts dans la matrice LL2 que dans la matrice LL1. Ce type de défauts étant en trois dimensions, et la localisation des pentagones dans les graphènes étant a priori aléatoire, ces défauts sont les candidats idéaux pour expliquer la nucléation des cônes observés dans les LL1 ou LL2, Fig.2.4. En effet, les plans de graphène sans pentagones vont recouvrir ces défauts et former les cônes de large ouverture caractéristiques de ces pyrocarbones.

En conclusion, l'étude de l'hybridation des pyrocarbones nous apprend que :

- Il n'y aurait pas ou peu de carbones hybridés  $sp^3$  au sein des matrices.
- Les pentagones ou heptagones sont principalement présents dans les matrices de type laminaire lisse élaborées à temps de séjour intermédiaire.
- Les ondulations observées dans les pyrocarbones anisotropes, ainsi que la diminution de l'hybridation  $sp^2$  peuvent être dues à des lignes de défauts **de type**  $sp^3$  (chaque atome de carbone n'est toujours relié qu'à trois autres) qui se propagent le long des axes de symétrie [100] et [210] des plans de graphène.

## 3.5 Energies plasmon et modules d'élasticité en traction

### 3.5.1 Introduction

Dans leur étude de matériaux carbonés issus de précurseurs thermoplastiques, [Laffont et al. 2002] ont proposé des relations permettant de déduire des énergies plasmons les propriétés physiques (modules élastiques, résistivité thermique...). L'objet de ce paragraphe est de déterminer si ces relations peuvent être appliquées aux pyrocarbones, qui sont eux issus de procédés CVD/CVI.

### 3.5.2 Mesure des énergies plasmons

La mesure de l'énergie plasmon se fait également par EELS, mais dans le domaine des faibles pertes d'énergie. Pour les matériaux anisotropes, le moment transféré  $q$ , dans la géométrie de la Fig.3.9, est donné par :

$$q^2 = q_{\perp}^2 + q_{\parallel}^2 \quad \text{où} \quad \left\{ \begin{array}{l} q_{\perp} = k_0 \theta \\ q_{\parallel} = k_0 \theta_{\Delta E} = k_0 \frac{\Delta E}{2E_0} \end{array} \right\}$$

Dans le cadre de la mesure de l'énergie plasmon, l'angle caractéristique  $\theta_{\Delta E}$  vaut 0.15mrad pour  $\Delta E=30\text{eV}$  et  $E_0=100\text{kV}$ . Par conséquent, pour des valeurs de  $\theta$  supérieures à 0.15mrad, la contribution  $q_{\perp}$  est privilégiée. La mesure plasmon que l'on va effectuer, en mode diffraction, avec une taille de sonde de 100nm, est une moyenne de l'ensemble des moments transférés, de  $q=0.025 \text{ \AA}^{-1}$  à  $q$  correspondant aux angles de convergence  $\alpha$  et de collection  $\beta$  fixés pour la mesure [Laffont 2002] [Laffont et al. 2002]. En prenant  $\alpha=4.5\text{mrad}$  et  $\beta=0.47\text{mrad}$ , soit  $\theta=(\alpha^2+\beta^2)^{1/2}=4.52\text{mrad}$ , on recueille donc la somme des contributions des moments diffusés, de  $q=0.025$  à  $0.750\text{ \AA}^{-1}$ . Autrement dit, on moyenne l'influence des orientations, ce qui permet de pouvoir comparer les mesures pour les différents pyrocarbones. Cette énergie plasmon est en pratique le maximum du pic des plasmons. Les valeurs trouvées sont regroupées dans le tableau 3.7.

Tableau 3.7 Energies plasmons des pyrocarbones

Pyrocarbone	$E_p$ ( eV)
Graphite	27,7
LR1	$26,3 \pm 0,3$
LL1	$25,2 \pm 0,6$
LR2	$26,4 \pm 0,1$

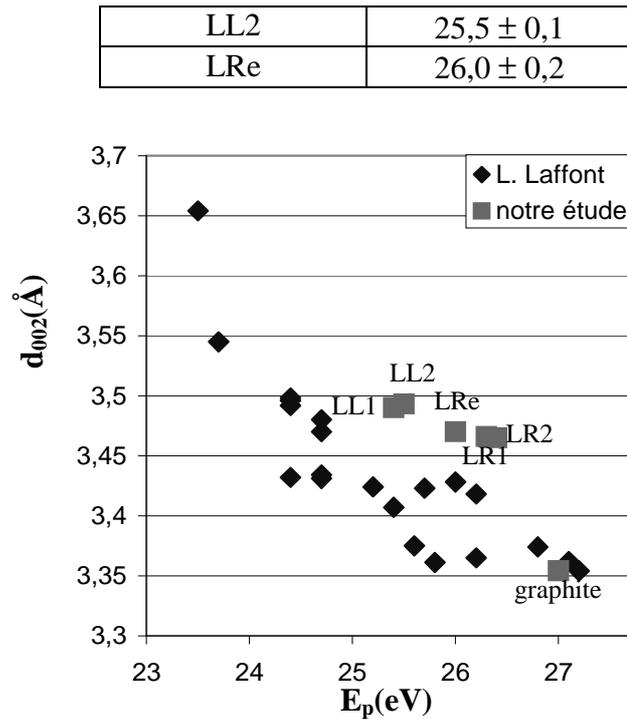


Figure 3.15 Energie plasmon en fonction de  $d_{002}$ , les points rouges correspondent à notre étude, les bleus aux travaux de Laffont

Les résultats obtenus sont en bon accord, malgré un léger décalage, avec la relation proposée par Laffont pour des carbones polyaromatiques. Selon l’auteur, l’augmentation de l’énergie plasmon est due à un accroissement de la densité électronique allant de pair avec une diminution de l’espace interplan ou  $d_{002}$ .

### 3.5.3 Relation module d’élasticité/énergie plasmon

Les principales matrices (i.e. laminaire lisse, laminaire rugueux et laminaire régénéré) sont déposées autour d’un monofilament, on parle alors de microcomposites [Sauder 2001]. Un test de traction sur une famille de microcomposites permet de déduire les modules d’Young et autres propriétés élastiques. Sauder (2001) a réalisé ces essais en traction sur trois familles de microcomposites ; les résultats sont regroupés dans le Tab.3.8.

Tableau 3.8 Modules d’élasticité obtenus en traction sur minicomposites par [Sauder 2001]

Pyrocarbone	Module d’Young en traction (GPa)
LR	115
LRe	205
LL	59

Les propriétés élastiques mesurées peuvent être replacées sur les diagrammes proposés par [Laffont et al. 2002].

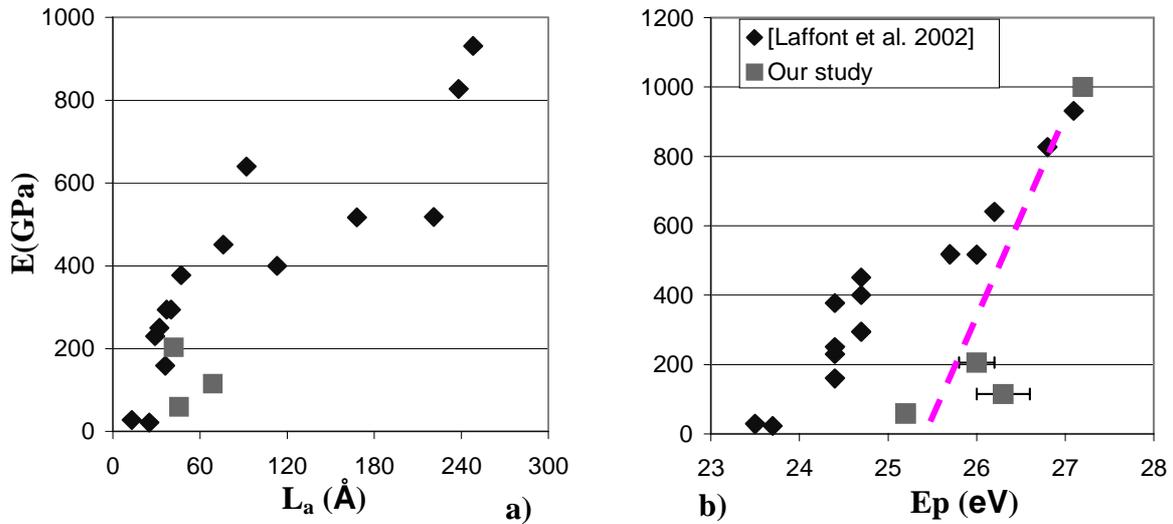


Figure 3.16 Modules en traction en fonction de a)  $L_a$ , et b) l'énergie plasmon, les points rouges correspondent à notre étude, les bleus aux travaux de Laffont et al. 2002

Les trois pyrocarbones se placent correctement dans l'évolution observée, Fig.3.16.a), entre les carbones vitreux (faible module et faible  $L_a$ ) et les premières fibres étudiées par l'auteur, ex-brai (P25) et ex-Pan (T300). Un décalage apparaît cependant Fig. 3.16.b).

La valeur de  $E_p$  est indépendante de l'anisotropie du matériau, tandis que le module d'élasticité varie grandement suivant l'orientation des plans par rapport à l'axe de sollicitation. Le décalage est donc dû à une différence fondamentale entre les fibres (monolithiques, peu de défauts d'orientation en tilt) et les matrices de pyrocarbones, dont on a supposé que la désorientation en tilt était équivalente à celle mesurée en twist, paragraphe 1.3.2.

### 3.5.4 Conclusion

Les propriétés élastiques déterminées en traction peuvent être reliées aux énergies plasmons. Globalement, plus l'énergie plasmon augmente et plus le module d'élasticité se rapproche de la valeur du graphite. La relation, bien qu'existante, est néanmoins indirecte, et sans doute entachée d'erreurs pour les pyrocarbones, puisque l'énergie plasmon est à relier à l'espacement interplans tandis que le module en traction va également dépendre de l'orientation des plans par rapport à la sollicitation. Notons que ce type de corrélations ouvre la voie aux sondes locales et aux cartographies à l'échelle nanoscopique [Daniels et al. 2004].

### 3.6 Propriétés élastiques locales en compression par nanoindentation

Les conditions expérimentales sont identiques à celles utilisées par [Diss et al. 2002]. Six matrices ont été indentées, ayant des propriétés différentes : LL1, LL2, LR1, LR2, LRe. La géométrie de l'expérience est décrite par la Fig.3.17.

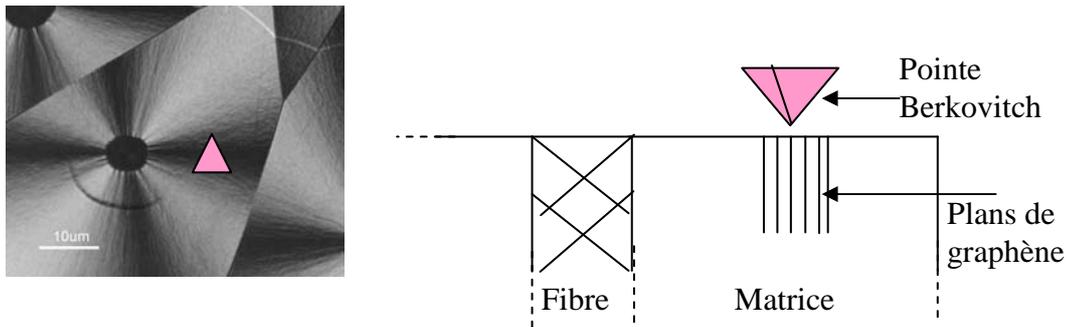


Figure 3.17 Géométrie de la nanoindentation

La réponse du matériau étant a priori considérée élastique (pas d'endommagement), le module a été calculé à partir de la loi de Sneddon [Diss et al. 2002], lors de l'indentation :

$$P = \frac{E}{1-\nu^2} \frac{2 \tan \theta}{\pi} h^2$$

Où E est le module d'Young, h la profondeur de pénétration, P la force de pénétration correspondante,  $\nu$  le coefficient de Poisson et  $\theta$  l'angle caractéristique de la pointe Berkovitch.

Une caractéristique de la courbe charge-décharge des pyrocarbones est l'aire sous-tendue. Elle traduit une dissipation de l'énergie par des frottements intergrains, ou interplans [Field et Swain 1996]. L'énergie correspondante est notée  $U_h$ .  $U_{\text{Décharge}}$  correspond à l'énergie élastique stockée lors de la charge et restituée lors de la décharge. Un schéma du cycle d'hystérésis lors de la courbe charge-décharge est donné Fig.3.18.

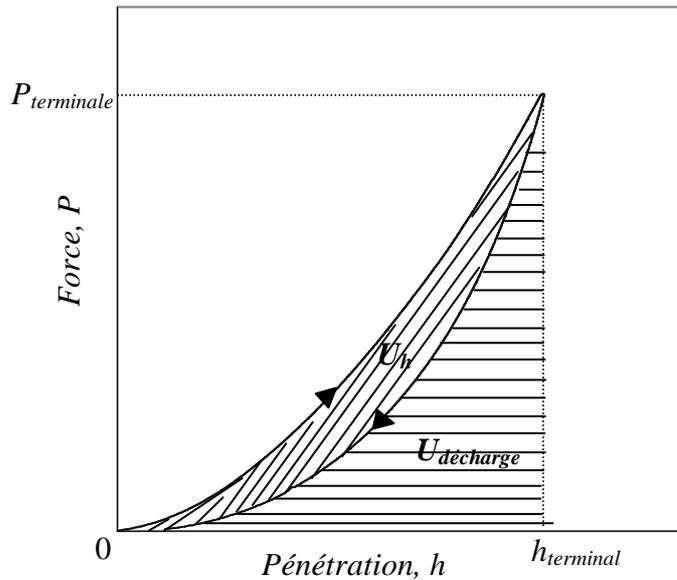


Figure 3.18 Le cycle d'hystérésis  $U_h$  et l'énergie de décharge  $U_{décharge}$ . L'énergie totale  $U_{Charge}$  pour créer une empreinte d'indentation à  $P_{terminale}$  est donnée par  $U_h + U_{décharge}$

Nous avons remarqué lors des expérimentations que cette énergie variait grandement d'un échantillon à l'autre. On définit un indice de « ductilité »  $D$  [Iwashita et al. 2000].

$$D = \frac{U_h}{U_{Charge}}$$

où  $U_{Charge}$  est l'énergie totale, qui est la somme de  $U_h$  et  $U_{Décharge}$  comme indiqué sur la Fig.3.18. Le mot ductilité est à mettre entre guillemets car il n'y a pas de déformation résiduelle après l'indentation.

Tableau 3.9 Module d'Young déterminé pendant la charge en compression par nanoindentation et indice de « ductilité »

Pyrocarbone	$E(\text{GPa}) ; \sigma$	$D$
LR1	16 ; 3	0,35
LL1	23 ; 2	0,11
LR2	11 ; 2	0,46
LL2	29 ; 3	0,13
LS	33 ; 3	0,06
LRe	24 ; 2	0,22

Le module déterminé dans ces conditions est faible comparé aux propriétés élastiques connues par ailleurs et déterminées en traction sur des microcomposites (3.4.3). En fait, lors des expériences de nanoindentation, on observe soit, la capacité des plans de graphène à flamber, soit leur tendance à s'écarter les uns des autres.

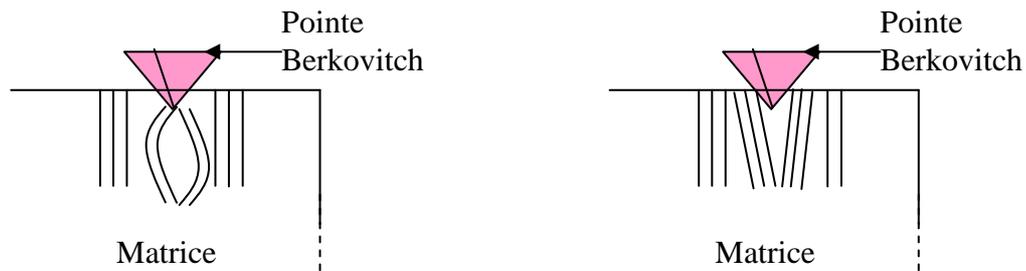


Figure 3.19 Sous l'action de la pointe de l'indenteur, les plans peuvent avoir tendance à a) flamber, ou à b) s'écarter

Dans le cas de la Fig.3.19 b), le module devrait diminuer à mesure que l'anisotropie diminue. En effet, l'écartement des plans est facilité lorsque leur orientation est parfaite (les liaisons interplans sont très faibles, de type Van Der Waals). Cette évolution, linéaire, est observée Fig.3.20.a). Ce ne peut être la seule explication puisque l'échantillon LRe, dont l'anisotropie est équivalente à celle des échantillons LR1 et LR2, a un module beaucoup plus grand, Fig.3.20.a). Il semble donc que la présence de défauts intraplans participe également à l'augmentation du module. Les deux phénomènes (flambage, écartement) doivent se produire et, à anisotropie équivalente, la présence de défauts va déterminer les propriétés élastiques en compression.

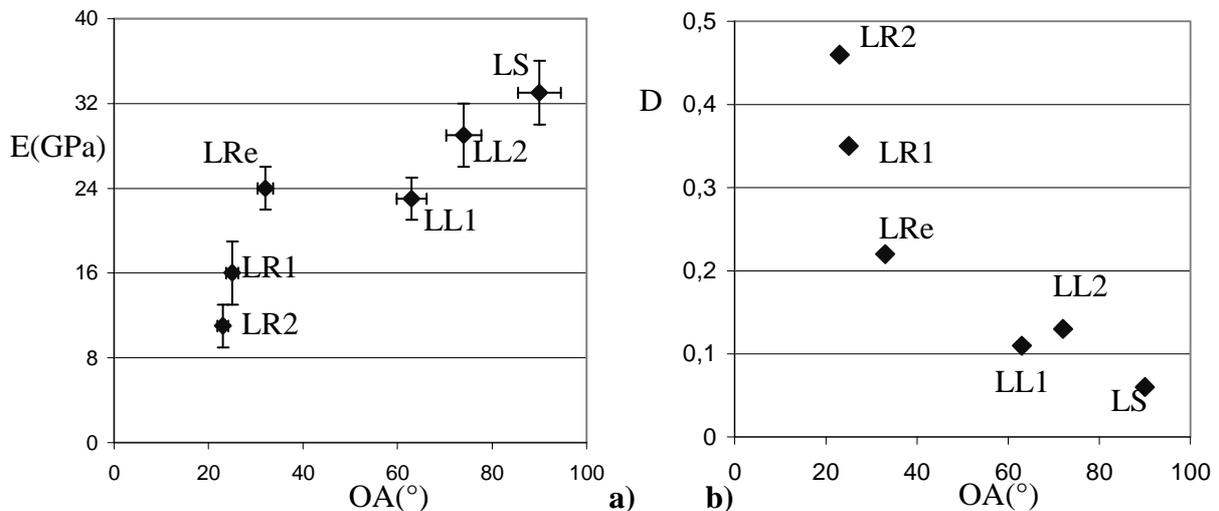


Figure 3.20 Relations entre l'ouverture angulaire et a) le module en compression, b) l'indice de « ductilité »

La Fig.3.20.b) indique que l'énergie dissipée par frottement interne augmente avec l'anisotropie. Il faut donc être particulièrement vigilant sur la manière dont est calculé le module ; autrement dit, il y aura une différence entre le module déterminé pendant la charge et celui pendant la décharge, Fig.3.21. En conclusion, le module déterminé par nanoindentation sur les matrices de pyrocarbones dépend de l'énergie dissipée par frottement lors de l'indentation, la relation est donnée Fig.3.21.

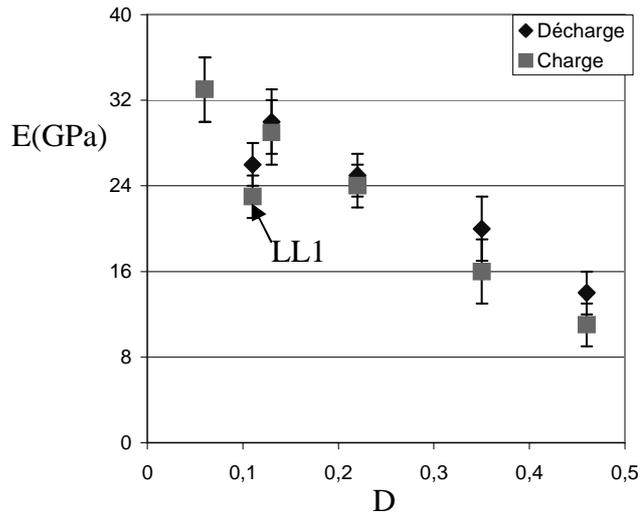


Figure 3.21 Relation entre le module réduit déterminé en compression par nanoindentation, lors de la charge et lors de la décharge, et l'indice de « ductilité »

Le module de nanoindentation est déterminé en grande partie par la texture du matériau, c'est-à-dire par l'organisation des graphènes autour du plan d'anisotropie. En conséquence, ce module est également relié à l'indice de « ductilité », puisque plus la matrice sera anisotrope, et plus elle aura la capacité de dissiper de l'énergie par frottements inter plans. Il est à noter que cette capacité (à anisotropie équivalente) diminue avec les défauts de réseau : LRe versus LR1 et LR2.

### 3.7 Propriétés de transport, diffusivité thermique

Les diffusivités thermiques données dans ce paragraphe ont été mesurées par [Jumel et al. 2002] sur des coupes transverses de composites C/C. Les résultats sont donnés dans le Tab.3.10.

Tableau 3.10 Microdiffusivités thermiques basales (le long de la direction d'anisotropie) des pyrocarbones tels que déposés et traités à 2200°C

Pyrocarbone	$\kappa$ (mm <sup>2</sup> /s)	$\kappa$ traité (mm <sup>2</sup> /s)
LR1	42	230
LR2	32	210
LRe	13	362
LL1	8	48
LL2	8	75
LL3	14	48
LS	7	54
CEA	9	?
B1	9	?

Les interprétations des phénomènes de transport à partir des valeurs de diffusivités thermiques reposent sur l'hypothèse que les valeurs de capacité thermique et de densité varient peu d'un pyrocarbone à l'autre à l'échelle des mesures. Les variations de la diffusivité seraient alors reliées à des variations de conductivité.

De la même manière, les variations observées après traitement thermique à 2200°C des matériaux sont certainement en partie dues à la variation de la capacité thermique. Cependant, la valeur de capacité peut passer du simple au double voire triple, et l'amplitude des variations de diffusivité (X30 pour certains) peut donc être reliée à l'augmentation de la conductivité.

En conséquence, les propriétés de transport seront directement interprétées sur la base des valeurs de microdiffusivité.

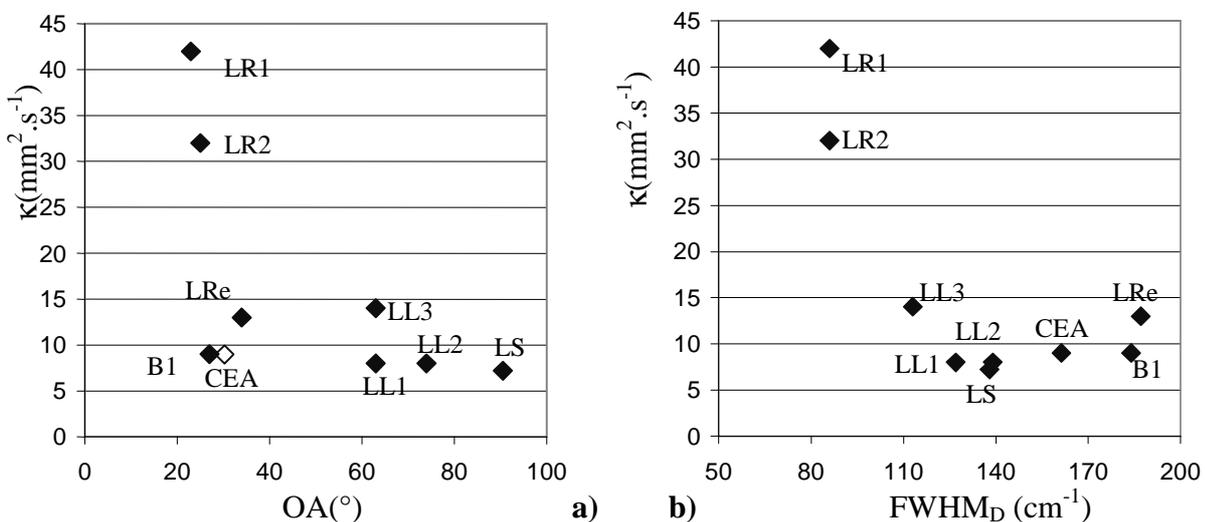


Figure 3.19 Variation de la microdiffusivité thermique basale en fonction a) des défauts de texture et b) de structure

Les défauts de texture et de structure sont encore nécessaires pour expliquer les différences de propriétés observées. Ainsi, les échantillons B1, CEA et LRe, dont l'anisotropie est forte, ont malgré tout une faible diffusivité thermique en raison de leurs nombreux défauts intraplans. Le point CEA est en transparence sur la Fig.3.19a) car sa valeur d'OA est déduite de la relation  $R_A=f(OA)$  (Par 1.3.4.a). On s'aperçoit sur les graphiques que les propriétés de transport scindent les pyrocarbones en deux groupes :

- les laminaires de type rugueux qui ont le moins de défauts de structure et de texture, et par conséquent une diffusivité thermique importante,

- les autres pyrocarbones, dont les propriétés de transport dans le plan sont limitées soit en raison d'une chute d'anisotropie, soit d'une grande quantité de défauts intra plans.

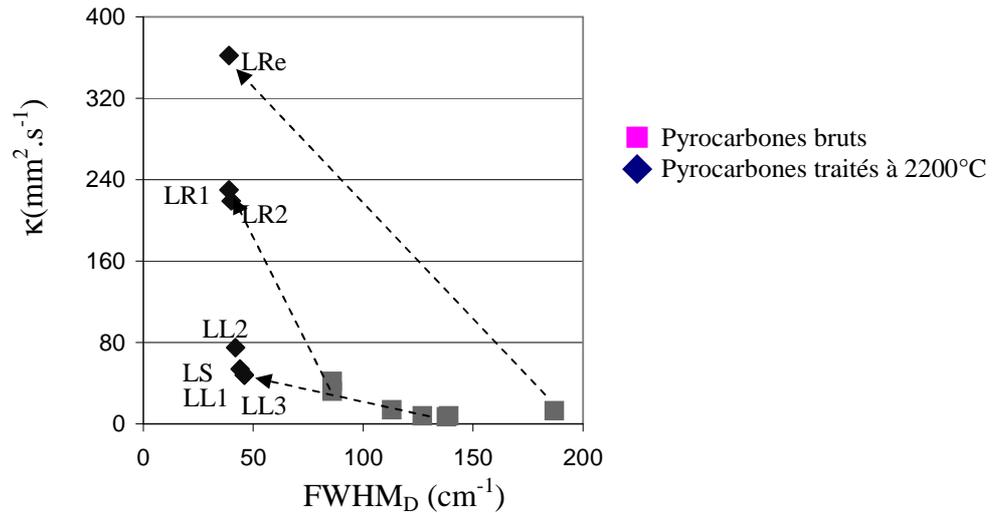


Figure 3.20 Evolution de la relation texture-microdiffusivité thermique basale en fonction du traitement thermique

Après traitement thermique à 2200°C, les défauts de structure peu énergétiques mesurables par  $FWHM_D$  ont disparu, et la microdiffusivité thermique basale est alors fonction de la largeur des grains. Par exemple, l'échantillon LRe, dont l'anisotropie était forte mais les défauts de structure nombreux, voit sa microdiffusivité passer d'une valeur faible à la valeur la plus élevée après traitement thermique à 2200°C. Cette évolution suit celle de la longueur de cohérence  $L_a$ , puisque cet échantillon est également celui dont la longueur de cohérence dans le plan est la plus élevée après traitement thermique. Pour les autres échantillons, la relation est également valable. Les pyrocarbones de type lisse ou sombre (i.e. de faible anisotropie), voient l'extension latérale de leurs couches arrêtée par des désorientations importantes, et donc la valeur de microdiffusivité n'augmente pas spectaculairement après traitement thermique, au contraire des laminaires de type rugueux, dont la valeur de  $L_a$  croît, tout en demeurant inférieure à celle de l'échantillon LRe.

### 3.8 Conclusions

Les relations structure/texture-propriétés sont illustrées avec succès par les paramètres du diagramme de classification.

Le chapitre 1 a mis en évidence la dépendance de l'anisotropie optique vis-à-vis des défauts texturaux. La densité de niveaux libres au dessus du niveau de Fermi, dans le domaine d'énergie correspondant aux transitions de type  $1s \rightarrow \pi^*$ , est semblable que l'on s'intéresse au graphite ou à un pyrocarbone, et ce quelle que soit sa densité de défauts structuraux. Ainsi, **les défauts d'orientation vont principalement gouverner les propriétés optiques des pyrocarbones.**

La théorie de la double résonance Raman appliquée aux pyrocarbones permet de retracer les courbes de dispersion des phonons dans une grande partie de la zone de Brillouin. Ces informations, autrefois uniquement disponibles par diffusion des neutrons, sont capitales puisque les phonons vont déterminer les propriétés vibratoires des pyrocarbones, ainsi que leurs propriétés de transport à basse température. Or, *les fréquences des bandes mesurées pour les pyrocarbones suivent les courbes de dispersion calculées pour le graphite*. Seules les largeurs à mi-hauteur des bandes varient grandement d'un pyrocarbone à l'autre et augmentent lorsque les phonons mis en jeu sont situés autour du point K, c'est-à-dire en bord de zone de Brillouin. Cet élargissement des bandes indique qu'il existe non pas des valeurs discrètes d'énergie (cas du graphite) pouvant être absorbées ou émises via les vibrations du réseau des pyrocarbones non traités, mais des bandes d'énergie, de plus en plus étalées à mesure que la densité de défauts de structure des matériaux étudiés augmente.

De plus, la fréquence des modes de vecteur d'onde nul varie, d'un pyrocarbone à l'autre ou au cours de la graphitisation. Cette évolution en fréquence est attribuée à la symétrie des pyrocarbones, qui passe au cours de la graphitisation de  $D_{6h}$  (plan de graphène) à  $D_{6h}^4$  (ordre tridimensionnel du graphite). L'immobilité des fréquences des autres bandes, situées en  $q=2k$ , est expliquée par la sélection des vecteurs d'onde  $q$  par les vecteurs  $k$  des transitions électroniques, qui sous-entend que la symétrie n'est plus la seule règle de sélection. Les valeurs des fréquences des bandes mesurées pour chaque pyrocarbone pourraient servir à fitter les paramètres lors de calculs ab initio par exemple.

L'étude de l'hybridation des pyrocarbones nous apprend que :

- Il n'y a pas ou peu de carbones hybridés  $sp^3$  au sein des matrices.
- Les pentagones ou heptagones sont principalement présents dans les matrices de type laminaire lisse élaborées à temps de séjour intermédiaire.
- Les ondulations observées, ainsi que le déficit d'hybridation  $sp^2$  peut être attribué à des lignes de défauts **de type**  $sp^3$  (chaque atome de carbone n'est toujours relié qu'à trois autres) qui se propagent le long des axes de symétrie [100] et [210] des plans de graphène.

La propagation de ces défauts le long des axes de symétrie explique les nombreuses ondulations des plans visibles sur les clichés haute résolution. A contrario, les déformations des plans provoquées par des pentagones ou des heptagones sont locales (semblables à des puits). Les défauts **de type**  $sp^3$  participent certainement à l'élargissement des bandes Raman, et doivent également limiter les phénomènes de transport dus aux électrons  $\pi$  délocalisés. Ils

sont identifiés comme faisant partie des défauts de structure peu énergétiques mesurés par le paramètre  $FWHM_D$ . Enfin, les courbures locales des plans entraînent forcément une relocalisation des charges au niveau de la courbure, et donc la formation de dipôles qui, en renforçant les forces de Van Der Waals entre plans, pourraient expliquer la propagation des ondulations d'un plan de graphène à l'autre, formant des pseudo joints et des pseudo grains.

Les propriétés élastiques déterminées en traction peuvent être reliées aux énergies plasmons. Ainsi plus l'énergie plasmon augmente et plus le module d'élasticité se rapproche de la valeur du graphite. La relation, bien qu'existante, est néanmoins indirecte, puisque l'énergie plasmon est à relier à l'espacement interplans tandis que le module en traction va également dépendre de l'orientation des plans par rapport à la sollicitation, c'est-à-dire de l'anisotropie.

Le module de nanoindentation rend compte de la capacité des plans à s'écarter ou à flamber. En conséquence, il est déterminé en grande partie par la texture du matériau, c'est-à-dire par l'organisation des plans autour du plan d'anisotropie. Par ailleurs, l'aire sous-tendue par la courbe de charge-décharge augmente à mesure que le module diminue. Ce module est donc également relié à l'indice de « ductilité » ; plus la matrice sera anisotrope, et plus elle aura la capacité de dissiper de l'énergie par frottements inter plans. Par contre, à anisotropie équivalente, les défauts structuraux augmentent la valeur du module déterminé par nanoindentation.

Les défauts de texture et de structure sont encore nécessaires pour expliquer les différences de propriétés de transport observées. A anisotropie équivalente, les défauts intraplans font considérablement baisser la valeur de la diffusivité thermique le long des plans. A qualité de réseau local identique, une chute d'anisotropie entraîne également une chute de la diffusivité. Après traitement thermique, la plupart des défauts intraplans peu énergétiques qui limitaient les propriétés de transport sont évacués, et les valeurs de diffusivité thermique dans le plan augmentent considérablement pour les pyrocarbones anisotropes, mais restent faibles si les défauts de texture sont trop prononcés et limitent l'extension des grains.



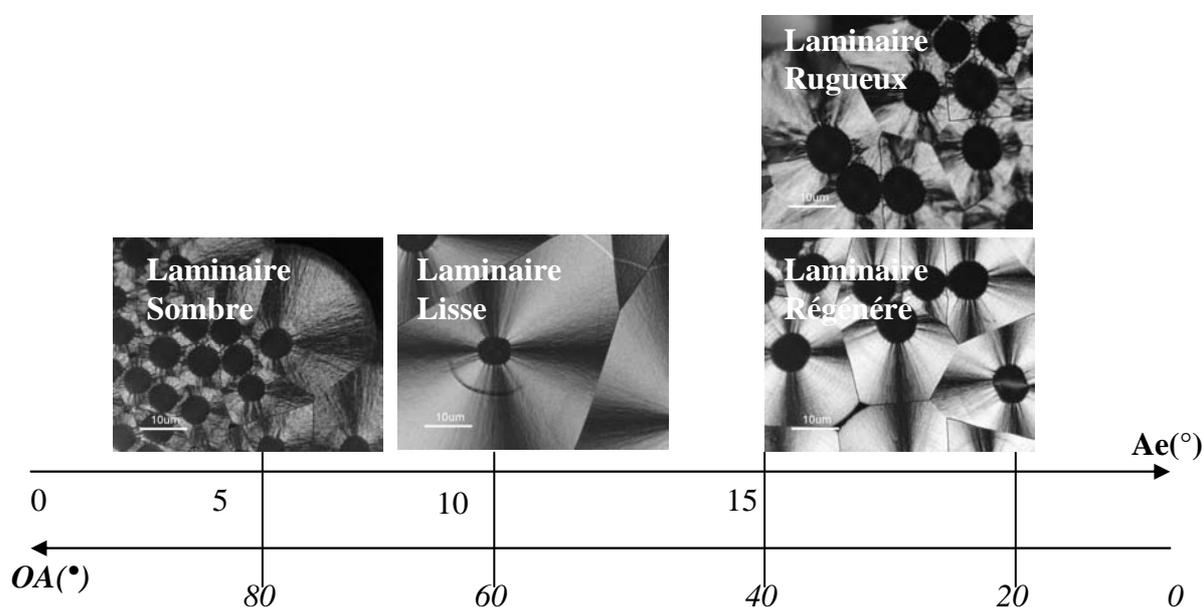
# **CONCLUSION GENERALE**



## Synthèse et conclusions

Les pyrocarbones que nous avons étudiés sont les pyrocarbones de basses températures. Ils sont constitués d'atomes de carbone (en majorité) et d'hydrogène. Malgré cette composition assez simple, ils forment un ensemble de matériaux qui possèdent des densités assez différentes (de 1.8 à 2.13), des compositions en hydrogène jusqu'à 7% et des propriétés optiques, élastiques, tribologiques ou encore de transport très variées.

Jusqu'alors, on ne pouvait distinguer les pyrocarbones laminaires qu'en faisant une analyse détaillée de leur densité, de leur composition en hydrogène, de leur graphitabilité *etc...* On utilisait une technique de métallographie pour déterminer leur anisotropie optique, l'angle d'extinction,  $A_e$ , de façon à les identifier rapidement, ou l'angle d'orientation, par microscopie électronique, afin de quantifier leur anisotropie. Cette classification, uniquement basée sur l'anisotropie, s'est avérée de moins en moins discriminante avec l'arrivée des nouveaux procédés de densification comme la CVI-pulsée, le 'film-boiling', le couplage direct, *etc...* et se devait d'être complétée par des considérations subjectives liées à l'aspect de la matrice en microscopie optique en lumière polarisée. Aujourd'hui, d'autres critères doivent être trouvés pour rendre compte des nuances de propriétés des pyrocarbones.



**Figure C.1** Les quatre grands types de pyrocarbones répartis suivant les deux échelles courantes de détermination de l'anisotropie de texture. Ce seul critère ne permet pas de différencier les pyrocarbones (exemple des laminaires rugueux et régénérés)

La question qui se posait au début de cette thèse était de comprendre les différents niveaux de structure et de texture de ces matériaux et, si possible, de mettre au point une

technique de mesure rapide pour accéder à une classification cohérente vis-à-vis de leurs propriétés et de leurs mécanismes de croissance.

Puisqu'on ne peut différencier les pyrocarbones de propriétés différentes à partir de considérations exclusivement texturales, comme le montre la Fig.C1, une nouvelle classification est proposée, en ajoutant une deuxième dimension. Les matrices étudiées se répartissent par familles suivant les deux dimensions du diagramme établi. Les paramètres retenus, sensibles respectivement à la texture et à la structure du carbone pyrolytique, sont respectivement l'angle d'orientation OA, déterminé par diffraction électronique, et la largeur à mi-hauteur de la bande D en Raman.

Nous avons montré que les pyrocarbones sont des matériaux multiéchelles dont les différences de propriétés (optique, électronique, mécanique ou thermique) peuvent être expliquées voire prédites en considérant et l'anisotropie de leur texture et leurs défauts de réseau.

### **1. Structure turbostratique**

La nature turbostratique des pyrocarbones, liée à une forte proportion de carbones hybridés  $sp^2$  est directement identifiée par diffraction des rayons-X ou diffraction électronique (absence de raies à 3 indices avec h et k non tous les deux nuls) ainsi qu'en imagerie par microscopie électronique. Les pyrocarbones sont bien constitués de couches de graphène ou motifs aromatiques de taille très variable qui tendent à s'organiser parallèlement à un plan d'anisotropie commun. Les couches de graphène sont plus ou moins saturées d'hydrogènes suivant le mécanisme de dépôt (homogène ou hétérogène). Nous avons essayé de relier le taux d'hydrogène aux mesures de longueurs de franges de réseau ( $L_2$ ) mesurées par analyse d'image [Da Costa 2001]. La microscopie en haute résolution montre qu'il s'agit en fait, comme pour d'autres matériaux carbonés [Rouzaud et Clinard 2002], de distributions de tailles de couches [Fillion 2000, Da Costa 2001, Le Poche 2003]. Ces distributions semblent différentes suivant que le mécanisme est hétérogène ou homogène mais ce critère est difficilement quantifiable pour des raisons liées à la technique de haute résolution (superpositions de franges). Par ailleurs, si l'on essaye de modéliser la taille des couches en faisant l'hypothèse d'une structure polyaromatique saturée d'hydrogène, on montre que la taille réelle est systématiquement inférieures à ce modèle. Les couches sont donc plus ou

moins reliées par des liaisons déformées. Les bords de couches contiennent tout l'hydrogène mais aussi des lacunes *etc...*

## **2. L'anisotropie des pyrocarbones à toutes les échelles**

*L'anisotropie* se mesure de façon précise aux échelles comprises entre 100nm et 2 $\mu$ m par la mesure de l'angle d'orientation, OA, par diffraction électronique. Nous avons amélioré le traitement des données (Annexe B) afin d'accéder aux mesures des pyrocarbones les plus isotropes (laminaire sombre OA = 90°). La mesure OA constitue une référence de l'anisotropie pour toutes les corrélations.

Les propriétés optiques des pyrocarbones sont principalement gouvernées par leur anisotropie. *En général, les indices optiques du graphite, mesurées par Greenaway et al. (1969) sont toujours plus en accord que ceux de Ergun et al. (1967), en ce qui concerne les corrélations que nous avons effectuées.*

Au cours de ce travail, la mesure classique de *l'angle d'extinction, Ae*, introduite par Diefendorf (1972) a été complètement revisitée et modélisée (Vallerot & Bourrat 2003, Publication1). Cette technique constituait la mesure la plus ancienne pour distinguer rapidement les pyrocarbones grâce à leur anisotropie. Il s'agit d'une méthode de polarimétrie (sur section polie du matériau) qui consiste à mesurer l'intensité réfléchie par le pyrocarbone en section transverse avec son plan d'anisotropie à 45° du polariseur et de l'analyseur, lorsque l'on décroise l'analyseur. Cette mesure permet de déterminer l'angle d'extinction (mesure rapide de l'anisotropie) ainsi que les valeurs des pouvoirs réflecteurs apparents Ro et Re et le retard optique, delta. Les variations de toutes ces grandeurs d'un pyrocarbone à l'autre sont essentiellement reliées aux variations d'anisotropie qui caractérisent ces pyrocarbones. Cette mesure peut se faire désormais de façon quantitative sur un simple microscope polarisant sans photomultiplicateur et conserver toute sa fiabilité.

Récemment des pyrocarbones anisotropes ayant le même Ae, la même densité mais des propriétés différentes ont été identifiés. La seule anisotropie optique ne pouvant plus suffire pour différencier les pyrocarbones, nous nous sommes intéressés, via la spectroscopie Raman, aux défauts de réseau.

### 3 Les défauts de réseau dans les pyrocarbones

La théorie de la double résonance Raman appliquée aux pyrocarbones permet de retracer les courbes de dispersion des phonons dans une grande partie de la zone de Brillouin. Ces informations, autrefois uniquement disponibles par diffusion des neutrons, sont capitales puisque les phonons vont déterminer les propriétés vibratoires des pyrocarbones, ainsi que leurs propriétés de transport à basse température. Or, *les fréquences des bandes mesurées pour les pyrocarbones suivent les courbes de dispersion calculées pour le graphite*. Seules les largeurs à mi-hauteur des bandes varient grandement d'un pyrocarbone à l'autre. Cet élargissement des bandes indique qu'il existe non pas des valeurs discrètes d'énergie (cas du graphite) pouvant être absorbées ou émises via les vibrations du réseau des pyrocarbones non traités, mais des bandes d'énergie, de plus en plus étalées à mesure que la densité de défauts de structure des matériaux étudiés augmente. *L'élargissement des bandes Raman peut donc servir de marqueur des défauts de réseau*.

Le paramètre  $FWHM_D$ , *la largeur à mi-hauteur de la bande D mesurée ici à 632,8nm*, va s'avérer être un paramètre discriminant pour la structure des pyrocarbones, et ce indépendamment de l'anisotropie.

Dans la littérature, la longueur de cohérence parallèlement aux plans  $L_a$  a été reliée par Tuinstra & Koenig (1970) au rapport d'intensité entre la bande de 'désordre D' et la bande G correspondant au mode normal de vibration des plans de graphène. Cette relation, qui a ensuite été affinée en fonction de l'énergie du laser incident du spectromètre Raman, a été utilisée avec succès pour suivre l'évolution des matériaux carbonés lors de la graphitisation [Lespade et al. 1984]. Cependant, elle se s'est avérée inadaptée à notre étude des pyrocarbones tels que déposés, pour lesquels les longueurs de cohérence par Rayons X sont proches. La figure 1.26 montre que contrairement à  $L_a$ , le paramètre  $FWHM_D$  varie grandement d'un pyrocarbone à l'autre et dans le domaine des faibles températures de traitements thermiques. En outre, les défauts mesurés par  $FWHM_D$  sont en grande partie guéris par un recuit à 2200°C. On les a qualifiés de défauts de "basse énergie", par opposition aux torsions des couches qui font chuter l'anisotropie (défauts de haute énergie contrôlant la texture du matériau) et persistent malgré un traitement à 3000°C.

Mais que sont les défauts de basse énergie mesurés par diffusion Raman?

Les différents types de défauts du réseau aromatique des pyrocarbones sont relativement limités puisque ces structures sont composées soit de carbone soit d'hydrogène (en faible quantité). Le premier défaut est donc *la présence d'hétéro-éléments : i.e.*

*exclusivement de l'hydrogène*. Ce taux d'hydrogène tend à diminuer après traitement thermique, et varie d'un pyrocarbone à l'autre. Cependant, d'après [Fillion 2000 et Sauder 2001], il y a deux fois plus d'hydrogène dans la matrice LR que dans celle de LL, alors que la largeur de la bande D est plus faible pour LR que pour LL.  $FWHM_D$  ne semble donc pas être un indicateur de la présence d'hydrogène. Un deuxième type correspond aux défauts de disinclinaison du réseau. Enfin, on peut penser aux lacunes, aux liaisons déformées ou tétraédriques, *etc...*

Au cours de ce travail nous avons *mesuré le taux de carbones hybridés  $sp^2$*  en perte d'énergie électronique (EELS), en adaptant aux pyrocarbones la méthode de Browning *et al.* (1991). Nous avons ainsi tenu compte pour chaque échantillon des fluctuations de signal liées aux différences d'anisotropie. Le déficit en atomes  $sp^2$  dans les pyrocarbones varie de 12% à près de 30%. Nous avons interprété ces variations de différentes manières en fonction de critères complémentaires obtenus par microscopie électronique :

- Il n'y aurait pas ou il y aurait peu de carbone hybridé  $sp^3$  (liaison tétraédrique vraie).
- Les déficits les plus élevés se rencontrent dans les Laminaires Lisses où ont été identifiés des défauts de disinclinaison (pentagone, heptagone [Bourrat *et al.* 2001]) qui créent des re-localisation d'électrons  $\pi$  ( $sp^{2+\epsilon}$ ). Ces défauts entraînent une chute d'anisotropie qui n'est jamais guérie par recuit, même à 3000°C.
- On propose également de décrire les ondulations nanométriques de réseau (typique du Laminaire Régénéré) comme des lignes de défaut "de type  $sp^3$ ". Il s'agit de lignes qui se propagent le long des axes [100] et/ou [210] où chaque atome reste lié à 3 voisins. Dans ce cas, la torsion forte crée également une re-localisation et un déficit en  $sp^2$ . La concentration de ces défauts particuliers donne une structure intermédiaire entre  $sp^2$  et  $sp^3$  qui expliquerait les propriétés élastiques remarquables et exclusives de ce pyrocarbone (module d'Young 2 fois supérieur du LRe comparé au LR) ou encore des comportements plus isotropes lors des tests d'indentation (module en compression).

Malgré nos tentatives nous n'avons pas obtenu de résultats en **RMN** pour confirmer certaines hypothèses que l'on peut formuler sur les reconstructions aux joints de grains entre les cônes de croissance ( $sp^3$  ou autre).

Cependant, on notera que d'autres travaux, pour la plupart concernant les films minces de 'diamond-like', se sont intéressés à l'influence de la présence d'hydrogène et de

l'hybridation des carbones sur le spectre Raman [Robertson 2002]. La signature Raman des carbones  $sp^3$ , en proportion plus importante dans ces matériaux que dans les pyrocarbones, est exaltée dans l'ultraviolet. Les expériences que nous avons pu mener au LPCM en collaboration avec M. Couzi corroborent l'hypothèse de faible quantité de carbone  $sp^3$  dans les pyrocarbones.

Finalement, on peut considérer que l'élargissement des raies du premier ordre en Raman est en grande partie lié à la non-planéité locale des plans de graphène constitutifs des pyrocarbones, et en particulier à la présence de ces lignes de défauts de 'type  $sp^3$ ' le long des axes de symétrie,

#### **4 Cohérence avec les mécanisme de croissance**

Nous avons pu rattacher cette étude structurale aux travaux expérimentaux portant sur les mécanismes de croissance et aux études de modélisation poursuivies au LCTS. Ces travaux sont menés essentiellement dans le système  $C_3H_8$  (propane) à basse pression. Rappelons que les échantillons de couplage direct, de "film-boiling", ou encore les échantillons isotropes denses sont produits par des procédés tous différents. Notre stratégie a consisté à comparer systématiquement des échantillons de laboratoire réalisés par H. LePoche [2003] et A. Mouchon [2004] avec les échantillons industriels.

Nous avons vu au chapitre 2 que *la classification structure/texture distingue les 3 mécanismes principaux*. Chacun d'eux conduit à la formation d'une classe, comme le montre le schéma de la Fig.C.2 : laminaire rugueux, sombre et laminaire régénéré. Nous avons également mis en évidence que la classification permet de situer les transitions entre ces mécanismes : les laminaires lisses et peut-être les laminaires granulaires moins bien connus en laboratoire.

Le premier résultat que nous avons obtenu concerne la croissance complexe du *laminaire rugueux*. Nous avons montré la logique qui existe entre les mécanismes se produisant en surface de préforme et ceux qui se produisent dès les premiers millimètres à l'intérieur de la préforme. Pour des temps de séjour en milieu libre très faible, à partir de propane pur à basse pression, deux pyrocarbones d'anisotropie très différente se déposent en même temps à l'extérieur ( $Ae_{550}=8,2^\circ$ ) et à l'intérieur de la préforme ( $Ae_{550}=17^\circ$ ). Ces deux pyrocarbones sont respectivement un granulaire très peu fauté et le laminaire rugueux. Ce dernier n'est pas homogène. Il démarre par un transitoire caractérisé par une régénérescence des cônes qui s'interrompt au bout de quelques centaines de nanomètres, pour former sa

structure caractéristique en cône traversant (ou "block-like" texture). A ce moment-là seulement, le laminaire rugueux devient très anisotrope. Nous avons montré que ***quel que soit le type de dépôt, granulaire à l'extérieur, transitoire ou rugueux à l'intérieur, le réseau a une très faible concentration de défauts*** ( $\text{FWHM}_D @ 632,8 < 100\text{cm}^{-1}$ ). Les laminaires rugueux constituent une classe à part, avec des propriétés exclusives, de friction, de graphitisabilité, de forte conductivité, *etc...* Les granulaires associés se différencient par la persistance de la régénération, et donc une moins bonne anisotropie.

Un deuxième résultat concerne la ***transition entre les laminaires sombres et le laminaire régénéré***. Lorsque le temps de séjour, la pression ou la température augmente et que la phase gazeuse est d'avantage "maturée", ***la quantité de défauts de réseau augmente dans le pyrocarbone alors que paradoxalement l'anisotropie augmente elle aussi***. Cette transition, découverte par O. Féron *et al.* (1999b) puis correctement attribuée par H. LePoche *et al.* (2004), se caractérise par une augmentation du taux d'hydrogène (de 2 jusqu'à plus de 6% en nombre d'atomes), de la densité et de l'anisotropie. Cette transition progressive entre deux mécanismes fait apparaître artificiellement une série homogène de matériaux, issus de 2 mécanismes en compétition (croissance hétérogène pour le laminaire lisse et homogène pour le laminaire régénéré) qui ont en commun d'être tous ***régénératifs***. On notera que la nouvelle classification proposée permet de retrouver la transition des régénératifs.

## **5 La classification des pyrocarbones**

Le diagramme texture/structure que nous proposons pour rendre compte de la classification des pyrocarbones permet de différencier les pyrocarbones connus et notamment les laminaires rugueux et régénérés par une mesure unique réalisée par spectroscopie Raman en polarisation. ***Nous avons ainsi développé une mesure directe de l'anisotropie par une étude en polarisation du spectre Raman du premier ordre des pyrocarbones qui a conduit à un nouveau paramètre : le facteur d'anisotropie Raman  $R_A$*** . Les modes de vibrations les plus intenses comme le mode  $E_{2g}$  ou le mode D sont polarisés parallèlement aux plans de graphène. Le faisceau incident est lui même polarisé. De cette manière nous en ***tirons un indice  $R_A$  d'anisotropie*** qui est une mesure alternative intéressante à l'angle d'extinction  $A_e$  puisque obtenue sur un seul et même appareil. Par contre, le facteur  $R_A$ , comme l'angle d'extinction  $A_e$ , n'est pas continu en fonction de l'anisotropie réelle des plans de graphène (OA). Ce comportement traduit sans doute une différence entre les échelles de mesure de ces trois techniques. Nous avons ainsi proposé 2 versions de la classification, suivant que l'on

s'appuie sur la mesure par diffraction électronique à aire sélectionnée (angle d'orientation  $OA(^{\circ})$ ) ou sur l'anisotropie par spectroscopie Raman ( $R_A$ ).

Grâce à la caractérisation très rapide de cette classification  $FWHM_D = f(R_A)$  nous avons pu inclure il y a peu dans le diagramme la famille des *pyrocarbonnes isotropes denses* obtenus en lit fluidisé (développés dans le domaine des biomatériaux et du nucléaire). Cette catégorie s'étale à gauche du diagramme avec différentes valeurs de  $FWHM_D$ , et permet de définir la valeur d'isotropie du paramètre  $R_A$  (~3,6).

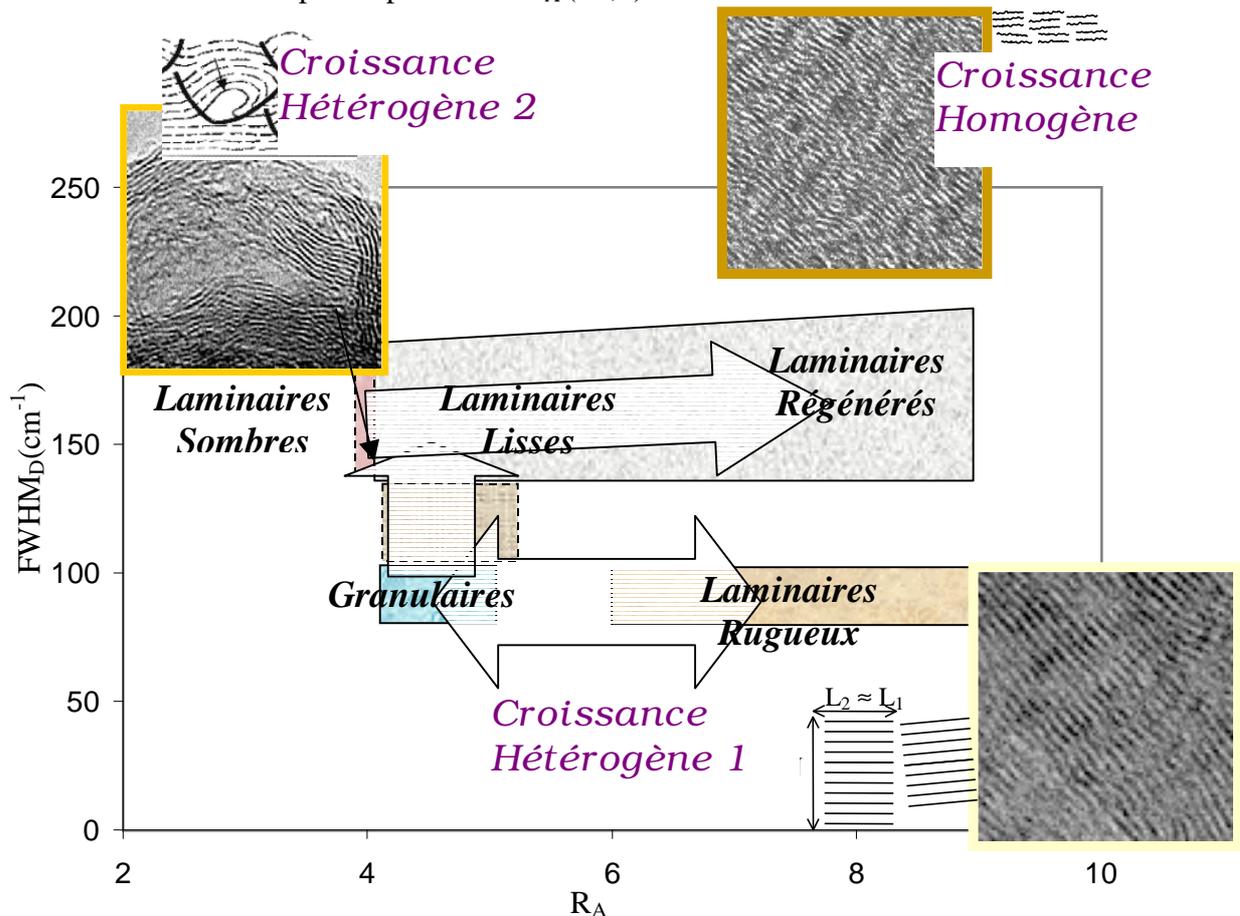


Figure C.2 Les 3 principaux mécanismes de croissance et leur signature dans le diagramme structure/texture de la classification (les flèches au centre suggèrent l'ordre d'apparition des mécanismes en fonction de la maturation de la phase gazeuse). Les différentes textures de pyrocarbonnes telles qu'elles apparaissent en MOLP et leur localisation dans le diagramme.

## 6 Les propriétés mécaniques et de diffusivité thermique

Les fortes variations de propriétés mécaniques, en traction ou en nano-indentation trouvent une explication physique à la suite de ce travail. En ce qui concerne les expériences de traction à température ambiante sur micro-composites, les modèles classiques qui relient le

module au degré d'anisotropie Reynolds [1973] s'avéraient trop rustiques. Deux pyrocarbones de même densité et de même anisotropie peuvent posséder des modules élastiques très différents : le laminaire rugueux a un module d'Young de 115GPa tandis que le laminaire régénéré un module de 205GPa [Sauder et al. 2003]. Pour nous, cette différence s'explique par la présence d'une très forte concentration de défauts de réseau dans le cas du laminaire régénéré. Il s'agit d'ondulations nanométriques des couches qui pourraient entraîner un assouplissement du module et un renforcement de l'empilement, grâce à la relocalisation des électrons  $\pi$  due aux fines torsions (pseudo liaison tétraédrique entre les couches). Cette structure s'oppose à celle des laminaires rugueux où l'on sollicite essentiellement les "joints de grain". Les couches sont en effet extrêmement rigides (module proche de celui du graphite  $\sim 1000$ GPa) tandis que les bords de couches sont des zones de faiblesse et la cohésion entre couches comparable à des forces de Van der Waals.

Une confirmation de ce modèle est donnée par le comportement en nano-indentation. Pour les mêmes raisons et malgré sa très forte anisotropie, le laminaire régénéré se comporte comme un laminaire lisse, de façon quasi "isotrope". L'hystérésis de la boucle de charge-décharge, que l'on peut assimiler à l'énergie dissipée par frottement interne entre les plans, va également dans le sens d'un déficit dans le cas des laminaires régénérés, comme si les plans ne pouvaient plus glisser les uns sur les autres sous l'indentation de la pointe.

On s'intéresse également aux propriétés thermiques des matrices de pyrocarbone car les composites carbone/carbone sont utilisés comme puits de chaleur dans les freins d'avion. Il est nécessaire non seulement d'avoir un excellent coefficient de friction mais également une bonne conductivité thermique. En considérant que les variations de capacité thermiques sont faibles d'un pyrocarbone à l'autre ou lors d'un traitement thermique, nous avons interprété les variations de diffusivités thermiques comme des variations de conductivités. Nous avons montré que pour avoir une bonne conductivité (mesures de diffusivités développées par [Jumel et al. 2003] à l'échelle micrométrique), il faut que le réseau soit orienté et qu'il possède le moins de défauts possible. A anisotropie équivalente, le laminaire régénéré contient trop de défauts de basse énergie. Sa micro-diffusivité mesurée dans le sens des couches est donc faible. Par contre après traitement thermique à 2200°C et guérison des défauts, ce pyrocarbone a les meilleures performances. Ce résultat se corrèle parfaitement avec les mesures que nous avons réalisées de leurs graphitisations comparées [Chapitre1].

En conclusion, les diagrammes de structure/texture proposés permettent de replacer les pyrocarbones dans une classification cohérente vis-à-vis de leurs propriétés. Ces

classifications ainsi que les dénominations proposées doivent permettre de rationaliser les résultats multiples qui concernent les pyrocarbones dans la littérature.

# **ANNEXES**

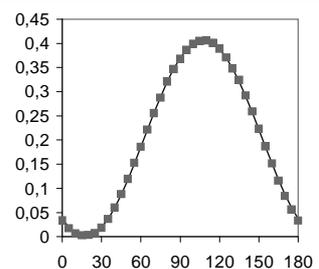
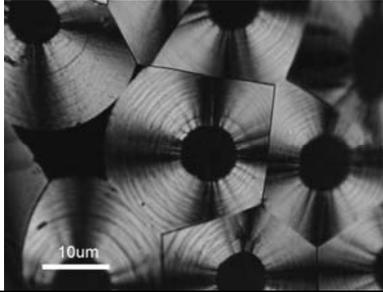
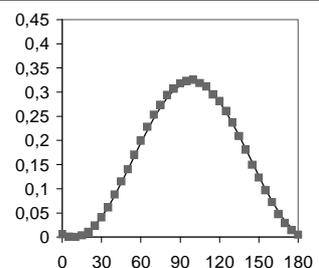
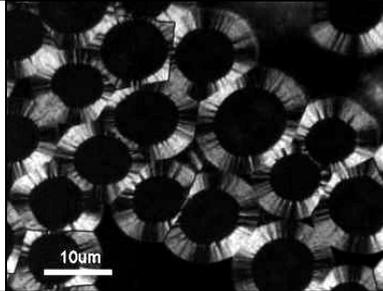
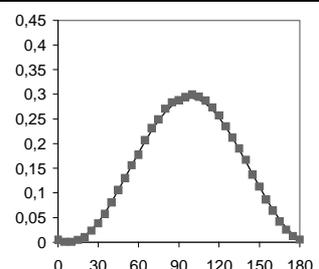
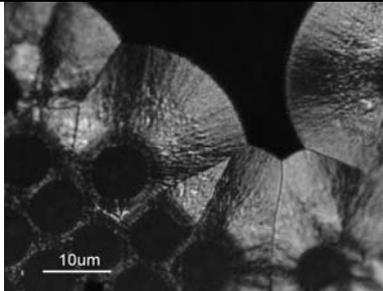


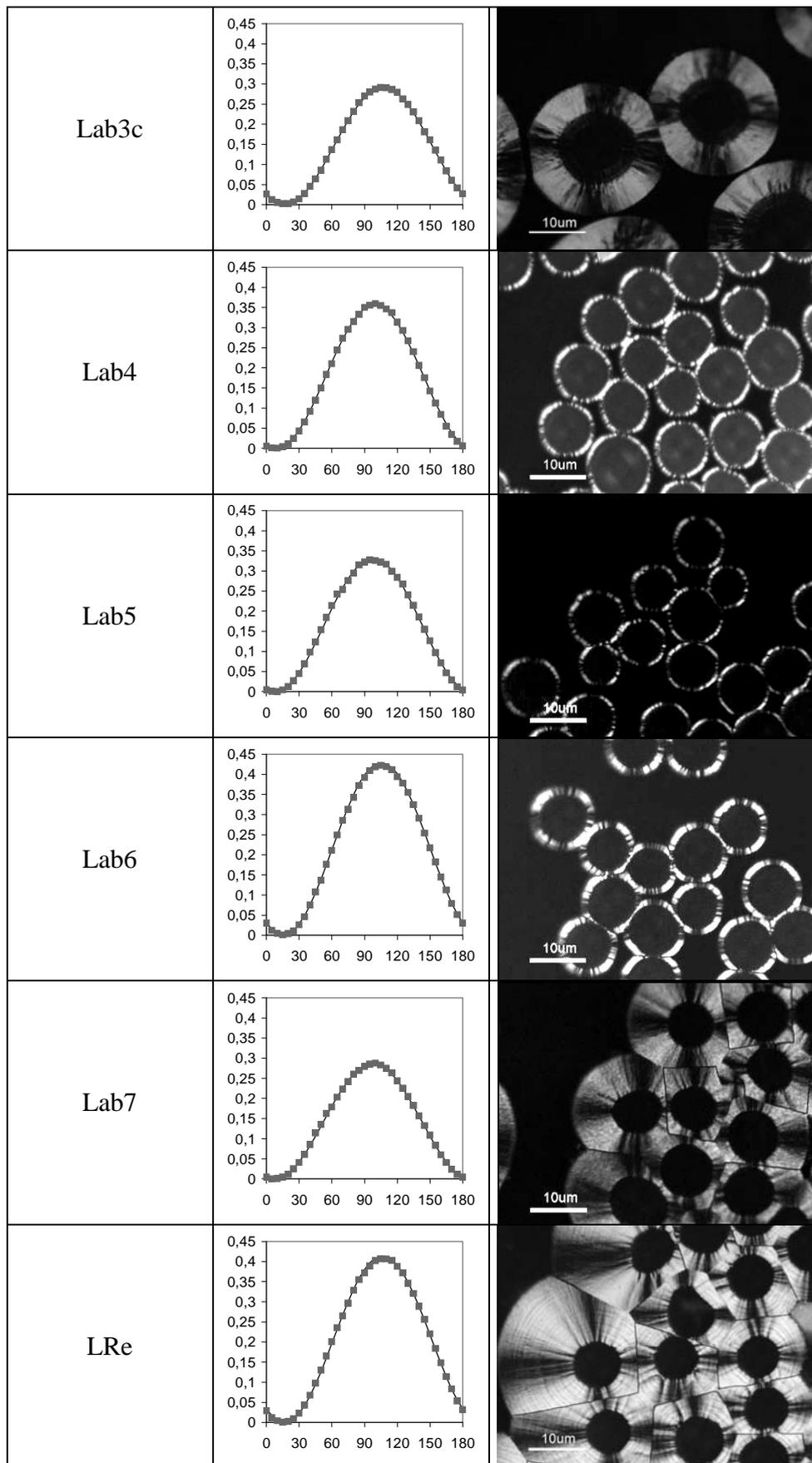
## ANNEXE A

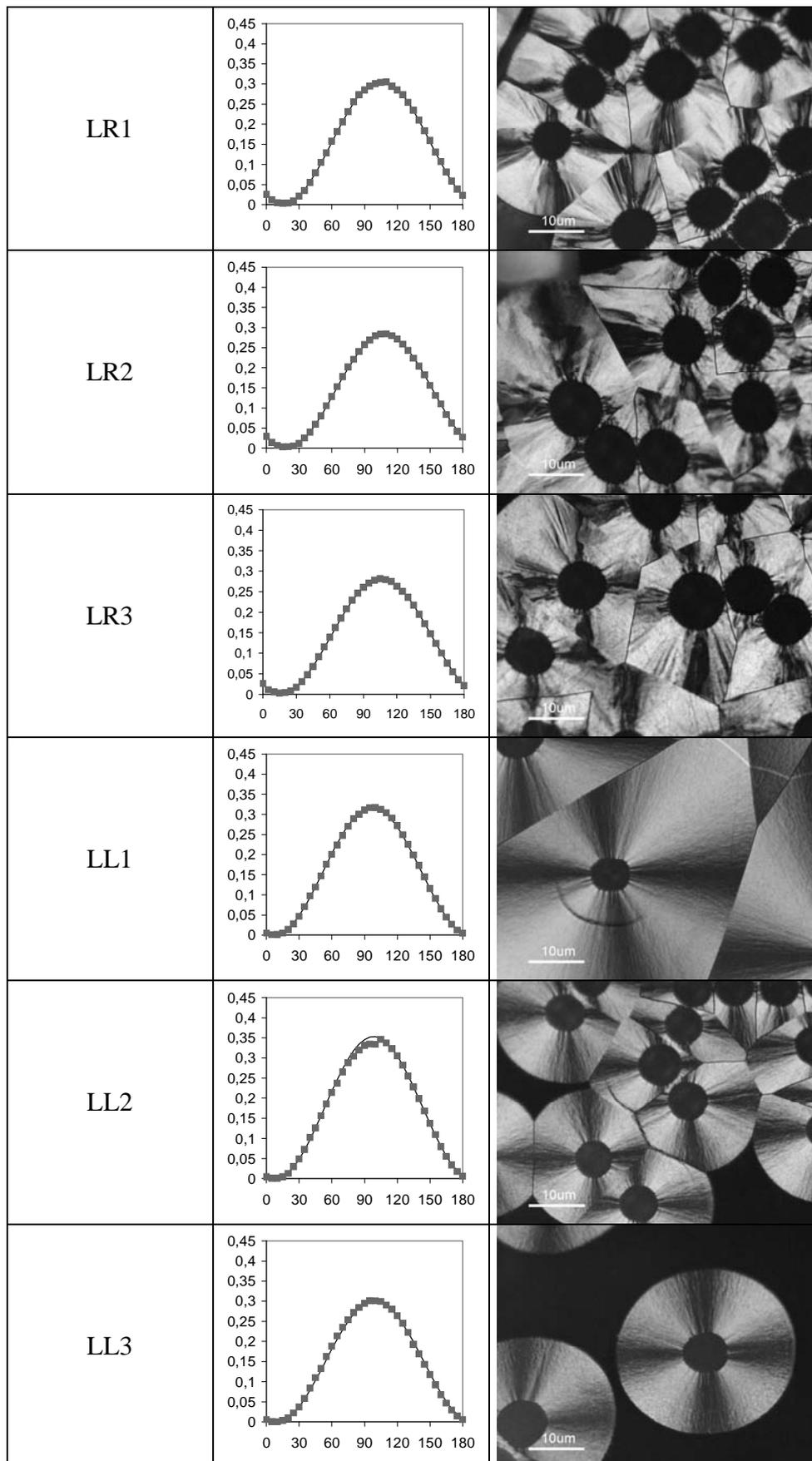
### *Clichés de microscopie optique et courbes d'extinction des pyrocarbones étudiés*

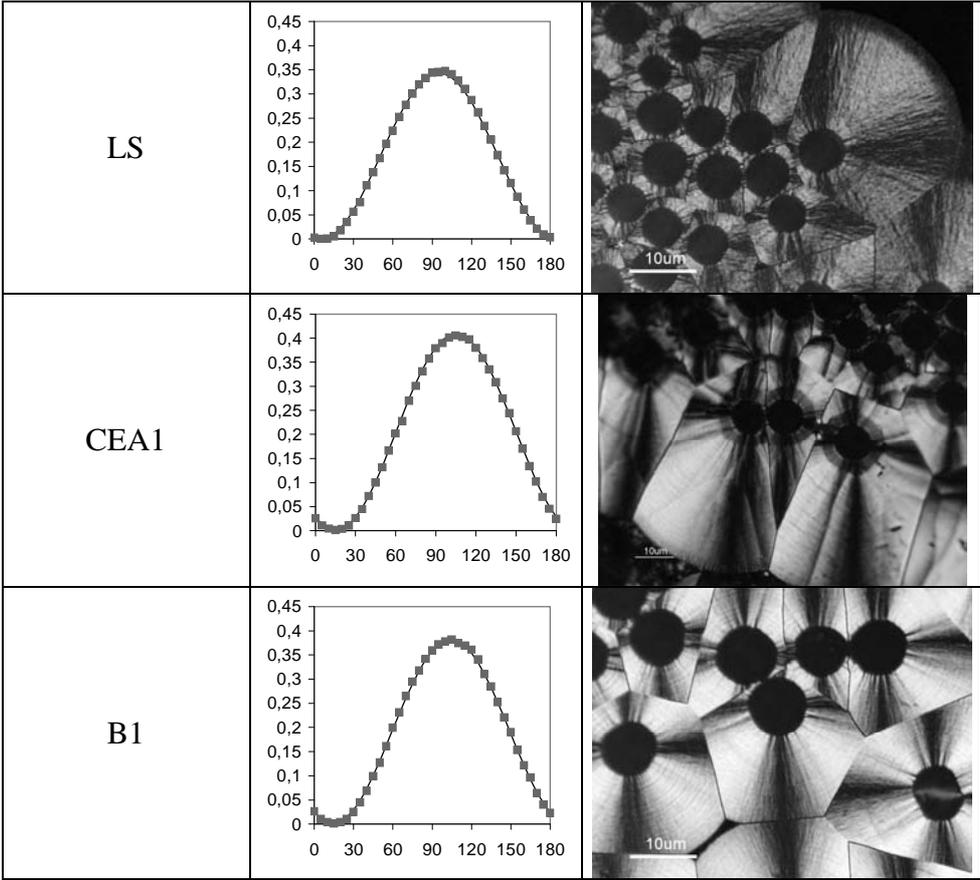
Les photographies en microscopie optique en lumière polarisée et analysée à 90° ont été réalisées à l'aide d'un objectif à sec avec un grandissement X1000. Sont visualisés à l'aide de cette méthode l'aspect des croix de Malte qui se forment sur les coupes transverses de matrice de carbone.

Les courbes d'extinction sont réalisées à 550nm suivant la méthodologie décrite dans [Publication1]. Ces courbes donnent l'intensité réfléchie rapportée à l'intensité incidente ( $2I/I_0$  en ordonnée) pour la zone à 45° des polariseurs, en fonction de l'angle  $\theta$  de décroisement de l'analyseur (en abscisse). Le premier minimum d'intensité observé sur ces courbes a lieu pour une valeur de décroisement de l'analyseur égale à l'angle d'extinction.

<i>Echantillon</i>	<i>Courbes d'extinction</i>	<i>Clichés MOLP</i>
Lab1		
Lab2		
Lab3s		



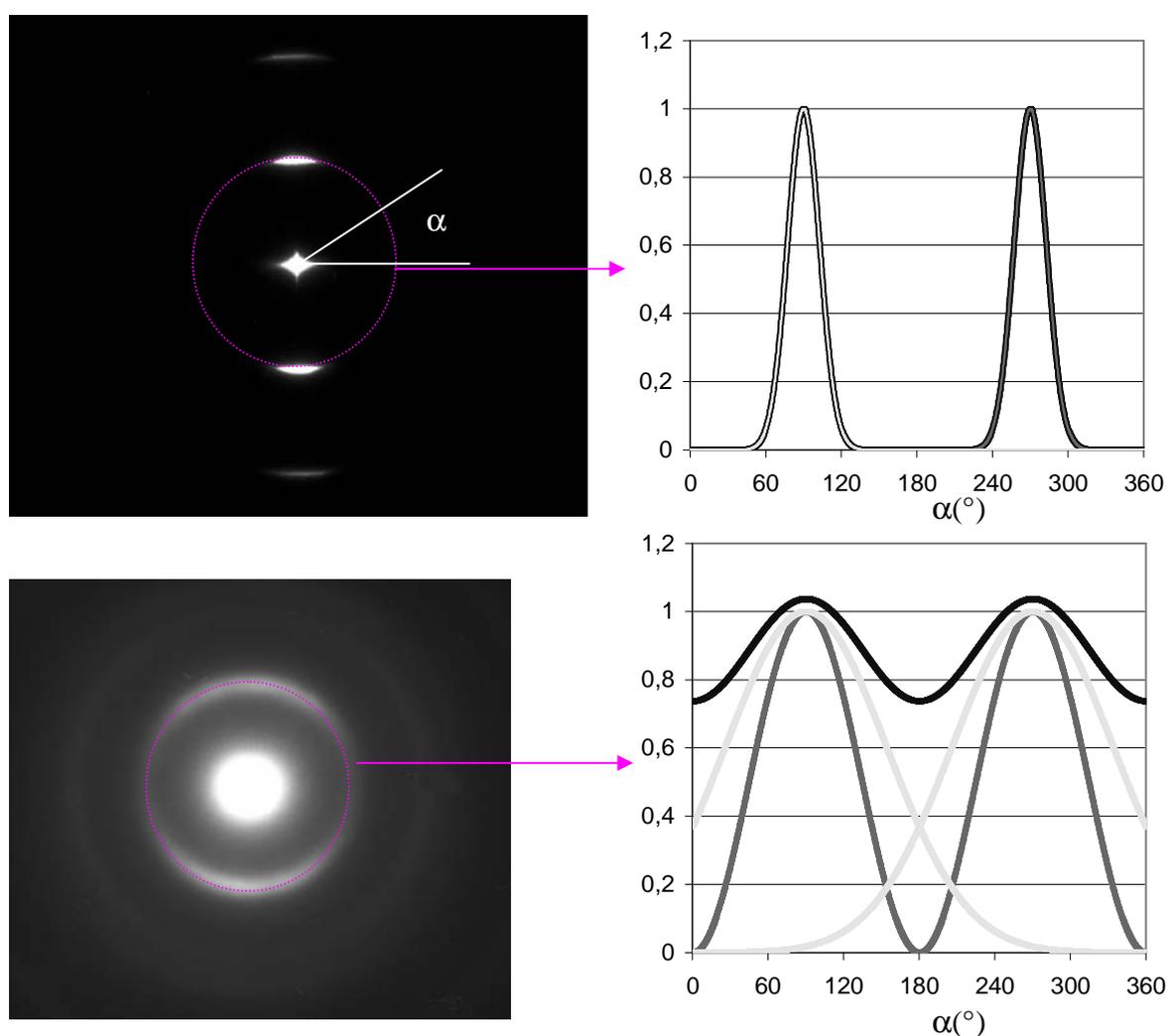




## Annexe B

### *Amélioration de la mesure par DEAS*

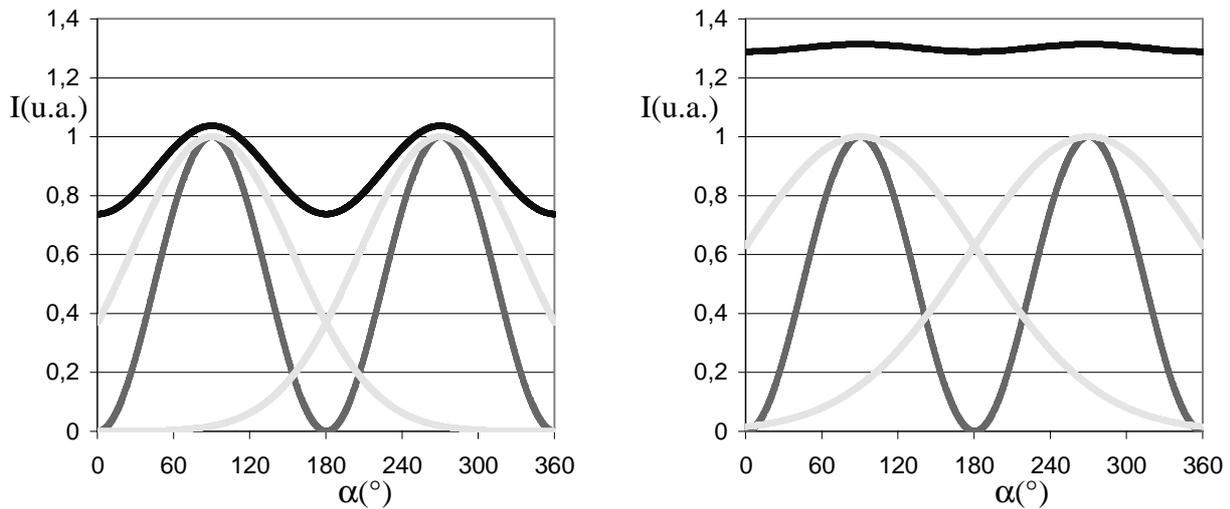
La mesure de l'ouverture angulaire est réalisée par analyse d'image des clichés de diffraction électronique. Les arcs de diffraction  $(002)$  et  $(00\bar{2})$  sont déconvolués par deux gaussiennes, après que le fond continu ait été soustrait, et la mesure d'ouverture angulaire donnée est la largeur à mi-hauteur de ces gaussiennes. Lorsque les arcs de diffraction sont très ouverts, ils vont se recouvrir, entraînant une erreur lors de la déconvolution des gaussiennes par le logiciel ANADIF.



**Figure B1** En gris clair, gaussiennes d'ouverture angulaire donnée, en noir, convolution des gaussiennes jaunes, en gris foncé, courbes obtenues à partir des courbes bleues après extraction du fond continu et normalisation de l'intensité à 1

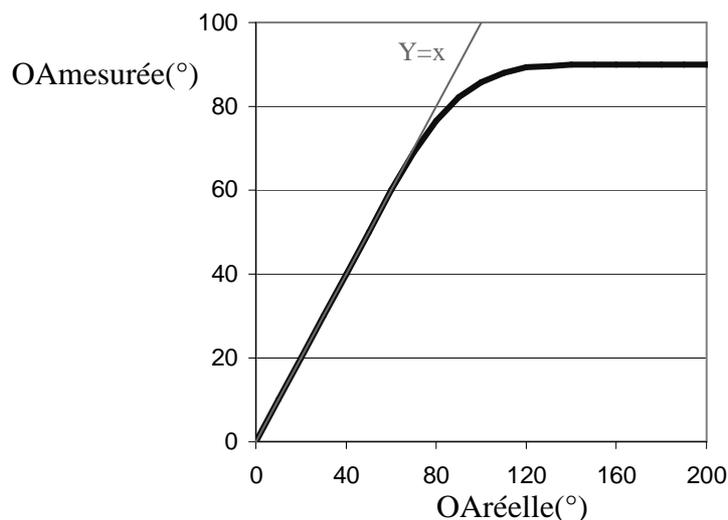
Lorsque deux gaussiennes d'ouverture angulaire supérieures à  $65^\circ$  sont utilisées, un recouvrement se produit, qui participe au fond continu. Ainsi, les deux gaussiennes en gris

claire produisent la courbe noire. Par analyse d'images, l'étape préalable à la déconvolution de la courbe en noire est l'extraction du fond continu. Les courbes obtenues sont les deux gaussiennes en gris foncé, dont la largeur à mi-hauteur est inférieure à la gaussienne de départ. Ces courbes gris foncé représentent le signal mesuré par analyse d'image. On montre ainsi que lorsque les gaussiennes gris clair ont une largeur à mi-hauteur supérieure à  $90^\circ$ , les courbes gris foncé restent invariantes, comme le montre la figure B2.



**Figure B2** Les courbes gris foncé, qui représentent le signal mesuré, restent invariantes dès que la largeur à mi-hauteur des courbes gris clair est supérieure à  $90^\circ$

Une correction doit être appliquée aux ouvertures angulaires mesurées, en raison du recouvrement, dès que les valeurs dépassent  $65^\circ$ . La courbe corrective est donnée ci-dessous.

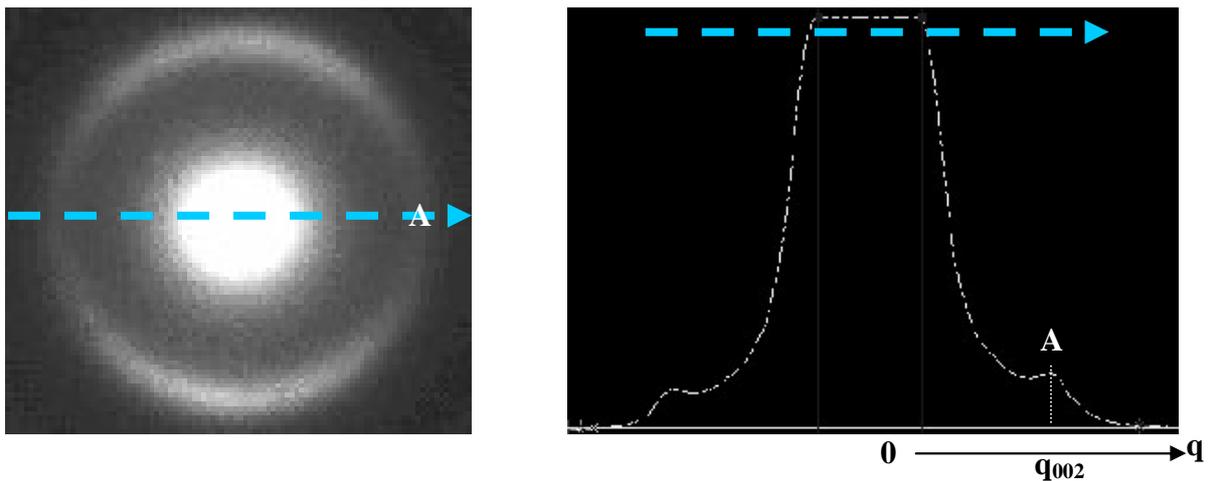


**Figure B3** Courbe corrective à appliquer aux valeurs d'OA mesurées par DEAS, la valeur maximale mesurable est de  $90^\circ$

Dans cette configuration, la valeur limite mesurable par le logiciel est donc de  $90^\circ$  d'ouverture angulaire, ce qui réduit considérablement le potentiel de la mesure puisqu'elle ne permet plus de différencier, par exemple, un laminaire sombre d'un isotrope. Nous avons toutefois d'ores et déjà établi, Figure B3, une courbe corrective à appliquer lorsque les valeurs mesurées sont comprises entre  $65^\circ$  et  $90^\circ$ .

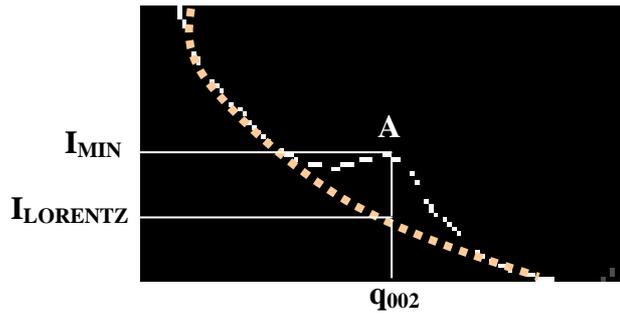
### Extension de la mesure aux pyrocarbones plus isotropes ( $OA > 90^\circ$ )

Au-delà de  $90^\circ$  d'ouverture angulaire réelle, c'est l'intensité du fond continu sous les gaussiennes qui devient fondamentale. Si l'on parvient à dissocier ce qui est dû aux diffusions élastiques de ce qui provient du faisceau direct, alors il est possible de déconvoluer les deux gaussiennes qui composent le signal en se recouvrant. Pour parvenir à ce résultat, il faut déconvoluer le profil d'intensité dans la direction perpendiculaire à  $[002]$ , le long des pointillés sur la figure ci-dessous.



*Figure B4 Extraction du profil d'intensité dans la direction perpendiculaire à  $[002]$*

Sur ce spectre, le faisceau direct est assimilable à une lorentzienne élevée au carré. A la valeur de  $q$  correspondant à la diffusion des plans  $(002)$ , point A, figure B4 b), la valeur de la lorentzienne au carré donne le fond continu dû au faisceau direct, et l'intensité du pic le fond dû au recouvrement des arcs de diffraction  $(002)$ . Ce point du profil correspond à la valeur de la courbe noire en  $\alpha=0$  ( $180$ ) de la distribution azimutale Figure B2.

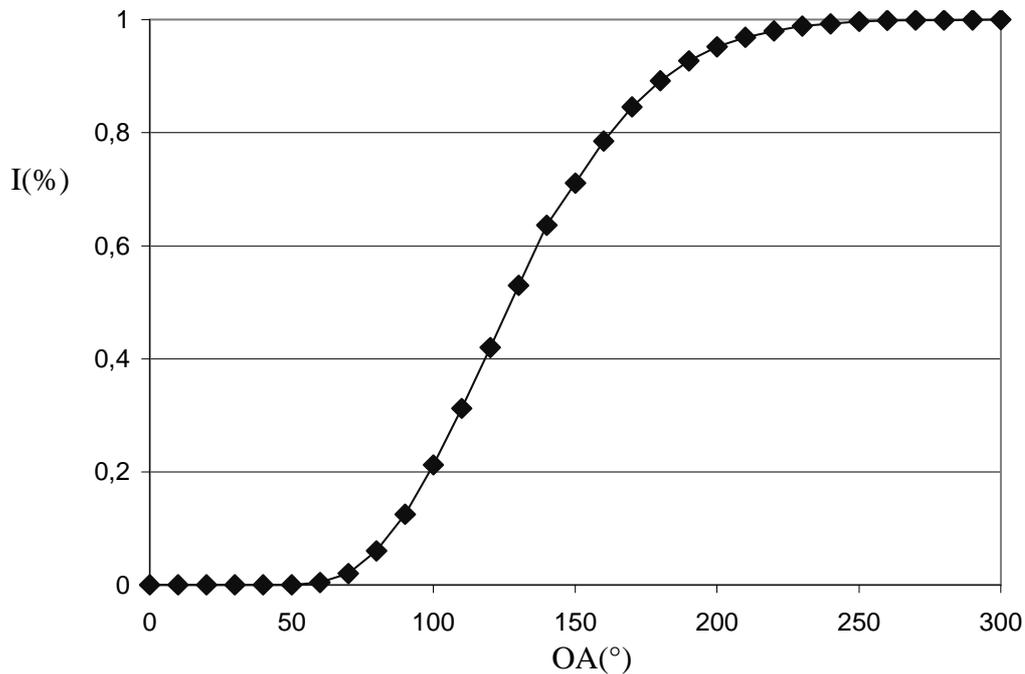


*Figure B5 Extraction des valeurs  $I_{MIN}$  et  $I_{LORENTZ}$  au point A*

En appelant  $I_{min}$  la valeur de l'intensité au point A, en  $\alpha=0^\circ$ ,  $I_{lorentz}$  la valeur de la lorentzienne au carré en  $\alpha=0^\circ$ , et  $I_{max}$  l'intensité maximale de la gaussienne, en  $\alpha=90^\circ$ , on définit "l'indice d'intensité"  $I(\%)$  qui dépend de la largeur à mi-hauteur réelles des arcs de diffraction :

$$I(\%) = \frac{I_{MIN} - I_{LORENTZ}}{I_{MAX} - I_{LORENTZ}}$$

on peut tracer la variation de l'indice I en fonction de OA:



*Figure B6 Abaque servant à déterminer OA(°) en fonction de l'indice d'intensité I(%)*

Cette courbe permet de retrouver la valeur de l'angle d'orientation des pyrocarbones pour des valeurs comprises entre 65° et 300°. Pour des valeurs faibles d'OA (jusqu'à 65°), le recouvrement est négligeable et  $I_{MIN}$  est égale à  $I_{LORENTZ}$  ( $I=0\%$ ). Pour des valeurs de l'ordre

de  $300^\circ$ , la différence entre  $I_{\text{MIN}}$  et  $I_{\text{MAX}}$  devient très faible (le profil est quasi linéaire) et l'indice  $I$  s'approche de la valeur de 1.

En conclusion, la technique de mesure de l'angle d'orientation des pyrocarbones a été améliorée, et il doit être possible via l'indice d'intensité proposé de définir un critère d'isotropie du pyrocarbone.

Par exemple:

$(1-I) < 0,001$  : pyrocarbone isotrope



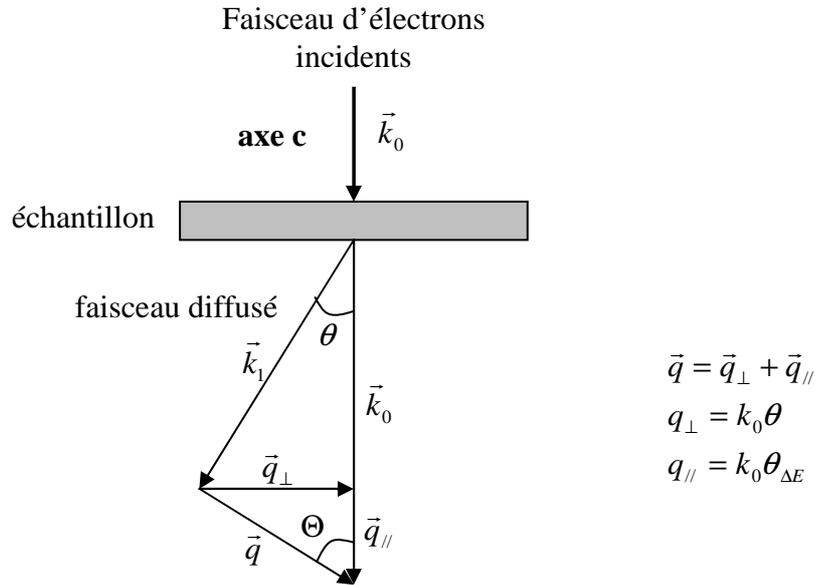
## Annexe C

### *EELS résolus angulairement : détermination de la structure électronique anisotrope*

L'annexe présentée ici reprend en grande partie les travaux de [Laffont 2002, Laffont et al. 2002]. Les mesures sont réalisées en mode image. Les spectres sont déconvolués du pic sans perte et des effets de diffusions multiples. Dans le cas d'un cristal uniaxe comme le graphite, l'intensité diffusée pour une perte d'énergie correspondant à l'excitation des électrons de cœur ( $\epsilon_1 \approx 1$  et  $\epsilon_2$  petit) est donnée par [Browning et al. 1991]:

$$-\frac{1}{q^2} [\epsilon_2^\perp(\Delta E) \sin^2 \Theta + \epsilon_2^\parallel(\Delta E) \cos^2 \Theta]$$

Avec  $\epsilon_2^\perp$  et  $\epsilon_2^\parallel$  les composantes du tenseur diélectrique respectivement perpendiculaire et parallèle à l'axe c du cristal uniaxe. Et  $\Theta$  l'angle entre la direction de la quantité de mouvement transférée  $q$  et l'axe c du cristal ( cf Fig. 1).



**Figure 1 : géométrie de diffusion. L'axe c du graphite est parallèle au faisceau d'électrons incidents**

L'intensité totale diffusée à une perte d'énergie donnée est égale à :

$$I(\Delta E, \alpha, \beta) = \epsilon_2^\perp \iint \frac{\sin^2 \Theta}{\theta^2 + \theta_{\Delta E}^2} \theta d\theta d\phi + \epsilon_2^\parallel \iint \frac{\cos^2 \Theta}{\theta^2 + \theta_{\Delta E}^2} \theta d\theta d\phi$$

Comme l'axe c est parallèle au faisceau d'électrons incidents ( $\alpha=0$ ), on a :

$$\sin^2 \Theta = \frac{q_{\perp}^2}{q_{\perp}^2 + q_{\parallel}^2} = \frac{\theta^2}{\theta^2 + \theta_{\Delta E}^2}$$

$$\cos^2 \Theta = \frac{q_{\parallel}^2}{q_{\perp}^2 + q_{\parallel}^2} = \frac{\theta_{\Delta E}^2}{\theta^2 + \theta_{\Delta E}^2}$$

La collection se fait dans le demi-angle au sommet  $\beta$  ; l'intensité totale diffusée devient :

$$I(\Delta E, \beta) = \varepsilon_2^{\perp} \left[ \int_0^{\beta} \frac{\theta^2}{(\theta^2 + \theta_{\Delta E}^2)^2} 2\pi\theta d\theta \right] + \varepsilon_2^{\parallel} \left[ \int_0^{\beta} \frac{\theta_{\Delta E}^2}{(\theta^2 + \theta_{\Delta E}^2)^2} 2\pi\theta d\theta \right]$$

On a donc, lorsque le faisceau d'électrons incidents est parallèle à l'axe c, l'intensité diffusée qui peut s'écrire comme la combinaison linéaire de  $\varepsilon_2^{\perp}$  et  $\varepsilon_2^{\parallel}$  :

$$I(\Delta E, \beta) = \pi \left\{ \varepsilon_2^{\perp} \left[ \ln \left( 1 + \frac{\beta^2}{\theta_{\Delta E}^2} \right) - \frac{\beta^2}{\beta^2 + \theta_{\Delta E}^2} \right] + \varepsilon_2^{\parallel} \frac{\beta^2}{\beta^2 + \theta_{\Delta E}^2} \right\}$$

$$I(\Delta E, \beta) = a.\varepsilon_2^{\perp} + b.\varepsilon_2^{\parallel}$$

L'angle caractéristique  $\theta_{\Delta E} = \Delta E / (2E_0)$  est supposé constant dans le domaine 280-310eV du seuil analysé, soit  $\theta_{\Delta E} = 1.43$ mrd pour  $\Delta E = 285$ eV et  $E_0 = 100$ keV. Les coefficients a et b sont calculés pour trois angles de collection  $\beta$  correspondant à trois tailles de diaphragme objectifs  $\Phi_0$ ; les valeurs sont reportées dans le tableau 1 :

**Tableau 1: détermination de a et b pour différents  $\beta$**

$\Phi_0$	$\beta$ (mrad)	a	b
10	3	2.74	2.56
30	8.1	7.95	3.04
60	16.6	12.31	3.12

Le pic  $\pi^*$  ne dépend que de la composante  $\varepsilon_2^{\parallel}$ , donc les intensités des pics  $\pi^*$  sont rendues équivalentes en multipliant par un facteur K :

$$K.I_1(\Delta E, \beta = 16.6) = a_1.\varepsilon_2^{\perp} + b_1.\varepsilon_2^{\parallel}$$

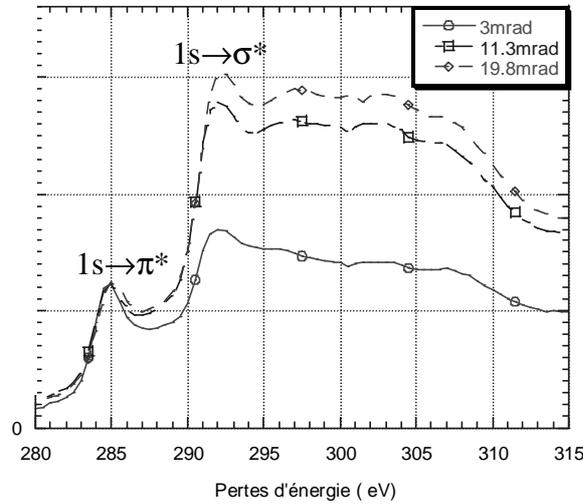
$$I_2(\Delta E, \beta = 3) = a_2.\varepsilon_2^{\perp} + b_2.\varepsilon_2^{\parallel}$$

On peut en déduire les composantes  $\varepsilon_2^{\parallel}$  et  $\varepsilon_2^{\perp}$  :

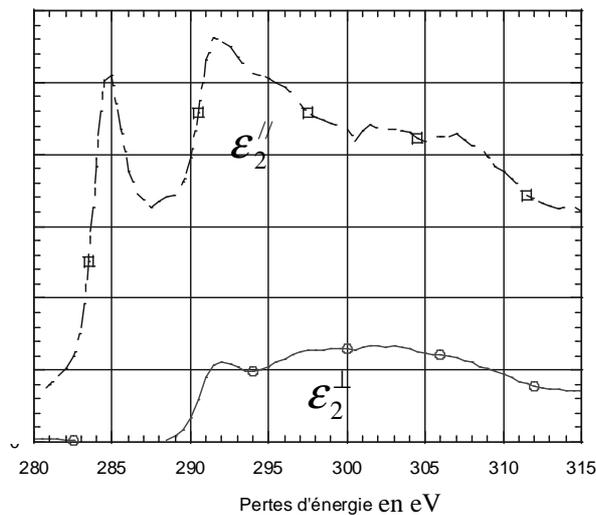
$$\varepsilon_2^{\perp} = \left( \frac{K.I_1}{b_1} - \frac{I_2}{b_2} \right) \cdot \frac{1}{\frac{a_1}{b_1} - \frac{a_2}{b_2}}$$

$$\varepsilon_2^{\parallel} = \left( \frac{K.I_1}{a_1} - \frac{I_2}{a_2} \right) \cdot \frac{1}{\frac{b_1}{a_1} - \frac{b_2}{a_2}}$$

## 1 Application au graphite de Ceylan



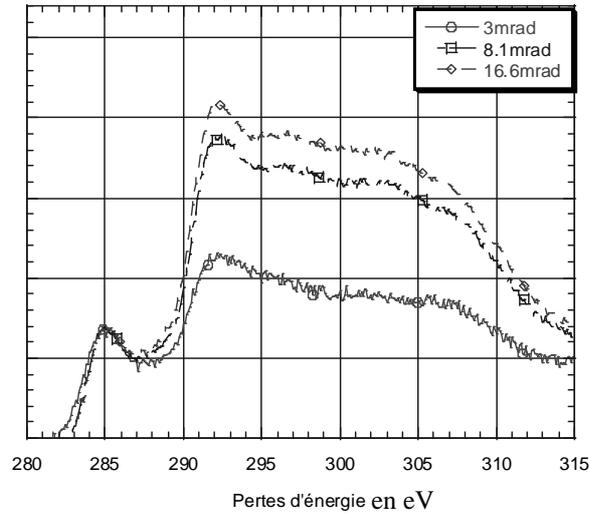
**Figure 2 Spectres C-K obtenus sur du graphite de Ceylan, avec l'axe  $c$  parallèle au faisceau d'électrons incidents, pour trois valeurs d'angle  $\beta$**



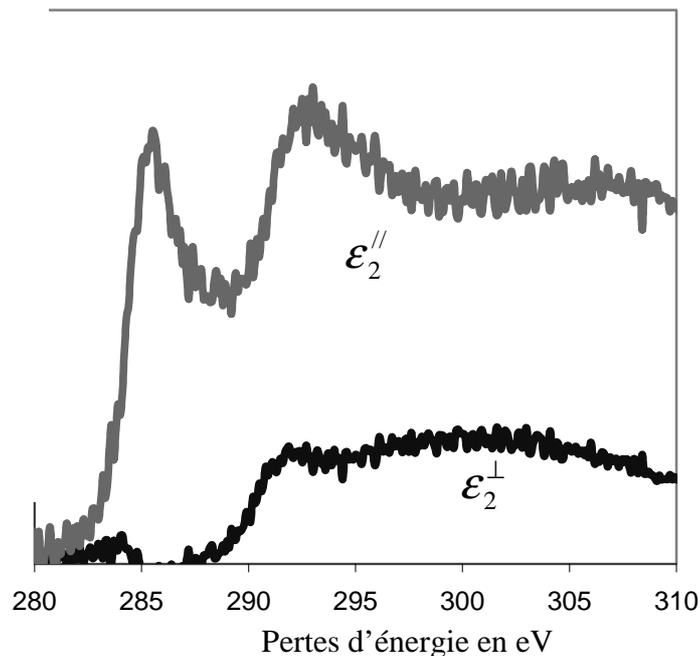
**Figure 3 Constantes diélectriques parallèlement  $\epsilon_2^//$  et perpendiculairement  $\epsilon_2^\perp$  à l'axe  $c$  du graphite de Ceylan**

Les résultats trouvés sont caractéristiques: la composante  $\epsilon_2^//$  a un poids relativement important au niveau de l'intensité du pic  $\sigma^*$  à 292,5 eV alors que la composante  $\epsilon_2^\perp$  a une contribution constante dans le domaine 292-305eV. Le pic  $\pi^*$  n'apparaît pas dans la composante  $\epsilon_2^\perp$ , ce qui est un indice de validité de la déconvolution effectuée.

## 2 Application au pyrocarbone LR2



**Figure 4** Spectres C-K obtenus sur du pyrocarbone LR2, avec l'axe  $c$  parallèle au faisceau d'électrons incidents, pour trois valeurs d'angle  $\beta$



**Figure 5** Constantes diélectriques parallèlement  $\epsilon_2^//$  et perpendiculairement  $\epsilon_2^\perp$  à l'axe  $c$  du pyrocarbone LR2

Les spectres obtenus sont très similaires à ceux du graphite. Les principales différences proviennent de  $\epsilon_2^//$ , et en particulier du poids relatif entre la composante  $\pi^*$  et la composante  $\sigma^*$ . La transition  $1s \rightarrow \pi^*$  a un poids plus faible dans le cas du pyrocarbone, ce qui nous permettra par la suite de remonter au taux de carbones hybridés  $sp^2$ .

Il est très intéressant de noter que, dans le domaine ELNES, les spectres C-K du pyrocarbone LR2 présentent, tout comme le graphite, des structures fines caractéristiques

d'un matériau cristallisé. Il est difficile de dire avec précision quel ordre à longue distance est nécessaire pour obtenir ce genre de figures. Les calculs qui ont été effectués dans la littérature indiquent que huit ou neuf cellules contenant environ 100 atomes ( i.e. des clusters de 1nm) sont suffisants pour produire ce genre de figures sur les seuils C-K. D'un point de vue expérimental, la présence d'un pic  $\sigma^*$  prononcé à 293eV n'a été observé que dans les cas où  $L_a > 1.5\text{nm}$  [Jäger et al 1999], ce qui est le cas pour les pyrocarbones.



## ANNEXE D

### *Calibration des angles $\alpha$ et $\beta$ du CM30 à 100 keV*

Les angles de convergence et d'acceptance du microscope varient en fonction du microscope et de la tension d'accélération utilisée. Ces angles sont indispensables pour connaître avec précision l'angle d'incidence du faisceau d'électrons sur l'échantillon, ainsi que l'angle de diffusion mesuré. Les calibrations ont été effectuées en utilisant un graphite de Ceylan. Le spectromètre EELS utilisé est un GATAN PEELS 666.

#### *-Détermination de l'angle de convergence $\alpha$*

L'angle de convergence  $\alpha$  est fonction de la taille du diaphragme condenseur. Il a été déterminé à 100keV pour les trois diaphragmes 200, 100 et 50  $\mu\text{m}$  à partir des tâches de diffraction correspondant aux taches 100 du réseau du graphite. Le faisceau doit être au cross-over en mode image avant de passer en mode diffraction.

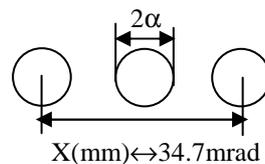
#### **Réseau dans le plan du graphite**

$$d(100) = 0.213\text{nm}$$

$$\sin\theta = \frac{\lambda}{2d} = 0.00868$$

$$4\theta = 34.7\text{mrad}$$

où  $\theta$  est l'angle de diffusion de la famille de plans sélectionnée,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau d'électrons à 100keV, et  $d$  la distance interréticulaire des plans diffractant.



L'angle de convergence  $\alpha$  est mesuré par le diamètre de la tâche correspondant au faisceau direct. Ce diamètre, pour un diaphragme condenseur donné, varie évidemment en fonction de la longueur caméra utilisée, et  $\alpha$  doit donc être déterminé à partir de la mesure par une règle de trois, en sachant que la distance entre les tâches de diffraction 100 et  $\bar{1}00$  est proportionnelle à  $2*(2\theta)$ . On trouve:

$$\alpha = \frac{4\theta(2\alpha \text{ mesuré})}{2x}$$

**Tableau Angles de convergence  $\alpha$  à 100 KeV pour trois tailles de diaphragme condenseur**

$\Phi_c$ ( $\mu\text{m}$ )	$\alpha$ à 100KeV	
200	10.8	8.9
100	5.5	4.5
50	2.7	2.2
	$2\alpha$ mesuré en mm	$\alpha$ en mrad

Les angles de convergence mesurés sont cohérents avec ceux donnés pour d'autres microscopes [Laffont 2002].

**-Détermination de l'angle d'acceptance  $\beta$  en mode diffraction**

L'angle  $\beta$  varie suivant la longueur caméra utilisée:

$$\beta = \frac{D}{Da} \cdot \frac{\phi_s \text{ ou } D_s}{2Le}$$

D: Distance du cross over à l'écran (mm)

Da: Distance du cross over à l'entrée du spectromètre (mm)

Le: Longueur caméra ramenée à l'écran (mm)

$\Phi_s$ : Diaphragme d'entrée du spectromètre (mm)

Ds: diamètre du spot de diffraction

Pour un diaphragme d'entrée du spectromètre de 1mm, on a D=389mm et Da=584mm, valeurs données par le constructeur du microscope. On trouve:

$$\beta = 0.333 \cdot \frac{\phi_s}{2Le} \text{ pour } D_s \geq \Phi_s$$

$$\beta = 0.333 \cdot \frac{D_s}{2Le} \text{ si } D_s < \Phi_s$$

La détermination des angles  $\beta$  passe donc par le calcul préalable de la longueur caméra Le et du diamètre du spot de diffraction Ds.

2-a Détermination de la longueur caméra ramenée à l'écran, Le

Des valeurs de longueurs caméra sont affichées sur moniteur du microscope.  $Le_{\text{affichée}}$  est la longueur caméra affichée lorsque l'écran est baissé.  $Lp_{\text{affichée}}$  est la longueur caméra affichée lorsque l'écran est relevé. Ces valeurs sont indicatives et doivent être mesurées avec précision, par exemple à partir du réseau du graphite de Ceylan:

$$d_{100} = 0.213 \text{ nm}$$

$$2L\lambda = dD$$

L:  $Lp$ ; Longueur caméra ramenée à la plaque photographique

D: distance mesurée sur le négatif entre les taches de diffraction 100 et  $\bar{1}00$

d: distance interréticulaire entre les plans (100) ; 0.213nm

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau d'électrons à 100keV ; 0.0037nm

On en déduit la véritable longueur caméra ramenée à l'écran  $L_e$ :

$$L_e = \frac{L_e \text{affiché} \cdot L_p \text{mesuré}}{L_p \text{affiché}}$$

**Détermination de  $L_e$  à 100kV**

2L*Lambda	Lp		Le	
	Mesuré	Affiché	Mesuré	Affiché
11	153	165	134	145
14	184	200	161	175
18	247	270	220	240
26	346	380	300	330
34	458	500	403	440
46	619	660	544	580
65	881	840	776	740
79	1068	1150	928	1000
106	1431	1550	1246	1350

L'écart entre les valeurs réelles et les valeurs affichées est de l'ordre de 8%. Il est donc indispensable de les calibrer avant de les utiliser dans les calculs d'angle d'acceptance.

2-b Détermination de  $D_s$

On montre que pour un diaphragme d'entrée du spectromètre,  $D_2$ , de 1,2 ou 3mm :

$$D_s = D_2 \cdot \frac{L_p + 145}{L_p}$$

Avec

$L_p$ ; Longueur caméra ramenée à la plaque photographique

$D_2$  le diamètre du diaphragme d'entrée du spectromètre

On en déduit finalement les valeurs de  $\beta$  en mrad:

	Le		angle beta		
	Mesuré	Affiché	1	2	3
	134	145	2,48E-03	4,96E-03	
	161	175	2,07E-03	4,14E-03	
	220	240	1,51E-03	3,03E-03	
	300	330	1,11E-03	2,22E-03	3,33E-03
	403	440	8,26E-04	1,65E-03	2,48E-03
	544	580	6,12E-04	1,22E-03	1,84E-03
	714	740	4,66E-04	9,32E-04	1,40E-03
	928	1000	3,59E-04	7,17E-04	1,08E-03
	1246	1350	2,67E-04	5,34E-04	8,01E-04
Calculés	1654	1786	2,01E-04	4,03E-04	6,04E-04
Calculés	2200	2370	1,51E-04	3,03E-04	4,54E-04

***-Détermination de l'angle d'acceptance  $\beta$  en mode image***

En mode image, les valeurs de  $\beta$  sont déterminées exclusivement par la taille des diaphragmes objectifs utilisés, les valeurs sont rappelées dans le tableau ci-dessous

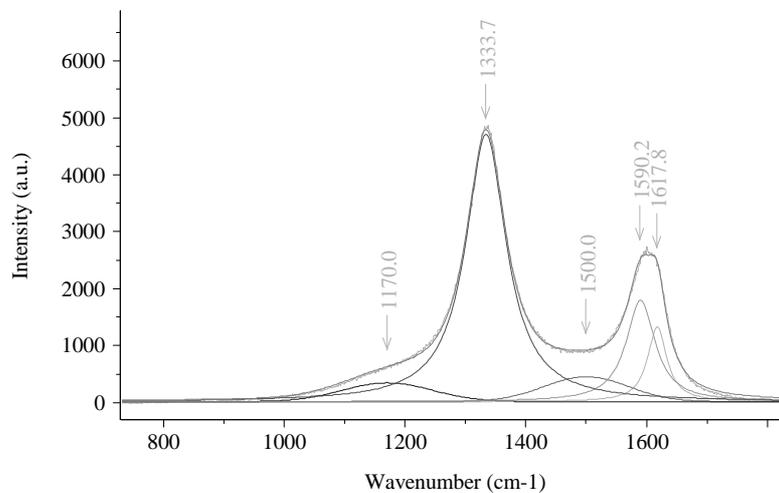
<b>Phi0</b>	<b>beta</b>
10	3
20	6,1
30	8,1
40	11,3
50	14,8
60	16,6
70	19,8
100	27,9

Phi0 est la taille du diaphragme objectif en microns  
Beta l'angle d'acceptance en mrad

## ANNEXE E

### *Fréquences et Largeurs à mi-hauteur des bandes Raman du premier ordre des pyrocarbones*

Comme on l'a montré dans la [publication3]: *UV Raman of pyrocarbons, interests in the deconvolution of visible Raman spectra*, les bandes D, G et D' (attribuées à des phonons particuliers dans la zone de Brillouin, Chap3) sont des lorentziennes. Par ailleurs, deux autres bandes sont nécessaires pour déconvoluer le spectre du premier ordre dans son ensemble: les bandes I et D''. Pour ces deux bandes, une fonction de type gaussienne s'est avérée nécessaire pour obtenir des résultats satisfaisant. Lors de ces déconvolutions, seule la fréquence de la bande G, dont la diminution correspond au passage d'une symétrie 2D (plan de graphène) à 3D (~graphite), va varier d'un pyrocarbone à l'autre. Toutes les largeurs de bande, qui augmentent avec la densité de défauts intraplans sont des paramètres libres de varier lors des déconvolutions. Un exemple de la déconvolution à 5 bandes est donnée sur la figure ci-dessous. L'ensemble des résultats tabulés sont le fruit de séries de 10 mesures sur chaque pyrocarbone.



**Figure E1** *Déconvolution à 5 bandes du spectre Raman du premier ordre de l'échantillon LR1*

*Tab1 Fréquences et largeurs à mi-hauteur des bandes des échantillons non traités avec leurs écarts types*

<b>Echantillon</b>	<b>Résultats</b>	<b>I</b>	<b>D</b>	<b>D''</b>	<b>G</b>	<b>D</b>
Lab1	$\nu(\text{cm}^{-1})$	1170,0	1333,0	1500,0	1586,4	1617,8
	$\sigma$	0,0	0,8	0,0	0,6	0,0
	FWHM( $\text{cm}^{-1}$ )	168,5	168,6	181,2	67,7	51,8
	$\sigma$	4,2	3,0	5,8	1,6	2,4
Lab 2	$\nu(\text{cm}^{-1})$	1170,0	1332,8	1500,0	1586,3	1617,8
	$\sigma$	0,0	0,2	0,0	0,4	0,0
	FWHM( $\text{cm}^{-1}$ )	172,6	155,1	170,6	67,6	48,9
	$\sigma$	2,8	1,7	2,2	1,3	0,9
Lab 3c	$\nu(\text{cm}^{-1})$	1170,0	1337,1	1500,0	1589,5	1617,8
	$\sigma$	0,0	0,4	0,0	0,3	0,0
	FWHM( $\text{cm}^{-1}$ )	147,8	92,7	142,8	61,0	44,0
	$\sigma$	3,8	1,6	2,1	1,0	0,7
Lab 3s	$\nu(\text{cm}^{-1})$	1170,0	1333,2	1500,0	1590,0	1617,8
	$\sigma$	0,0	0,8	0,0	0,5	0,0
	FWHM( $\text{cm}^{-1}$ )	148,5	92,3	139,0	58,8	39,2
	$\sigma$	1,3	0,9	0,7	0,8	1,6
Lab 4	$\nu(\text{cm}^{-1})$	1170,0	1332,8	1500,0	1587,5	1617,8
	$\sigma$	0,0	0,4	0,0	1,3	0,0
	FWHM( $\text{cm}^{-1}$ )	165,8	134,9	157,0	63,6	45,3
	$\sigma$	3,7	14,6	6,9	2,1	2,7
Lab 5	$\nu(\text{cm}^{-1})$	1170,0	1333,1	1500,0	1588,7	1617,8
	$\sigma$	0,0	0,4	0,0	0,5	0,0
	FWHM( $\text{cm}^{-1}$ )	156,0	128,6	153,9	63,1	45,3
	$\sigma$	2,5	1,1	0,8	0,7	0,9
Lab 6	$\nu(\text{cm}^{-1})$	1170,0	1332,6	1500,0	1585,1	1617,8
	$\sigma$	0,0	1,3	0,0	2,0	0,0
	FWHM( $\text{cm}^{-1}$ )	174,0	167,0	189,7	68,7	56,4
	$\sigma$	5,3	7,8	7,4	1,3	4,2
Lab 7	$\nu(\text{cm}^{-1})$	1170,0	1333,7	1500,0	1589,5	1617,8
	$\sigma$	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0
	FWHM( $\text{cm}^{-1}$ )	157,0	119,7	147,3	63,6	44,4
	$\sigma$	3,4	1,3	1,7	0,8	1,3
LRe	$\nu(\text{cm}^{-1})$	1170,0	1332,9	1500,0	1583,6	1617,8
	$\sigma$	0,0	0,7	0,0	1,3	0,0
	FWHM( $\text{cm}^{-1}$ )	183,9	184,7	198,0	67,4	61,2
	$\sigma$	5,2	3,0	3,6	2,0	3,3
LR1	$\nu(\text{cm}^{-1})$	1170,0	1332,9	1500,0	1591,3	1617,8
	$\sigma$	0,0	0,6	0,0	0,4	0,0
	FWHM( $\text{cm}^{-1}$ )	157,4	85,7	144,1	56,1	38,0
	$\sigma$	1,9	2,0	2,1	0,9	1,2
LR2	$\nu(\text{cm}^{-1})$	1170,0	1335,1	1500,0	1589,8	1617,8
	$\sigma$	0,0	1,2	0,0	0,6	0,0
	FWHM( $\text{cm}^{-1}$ )	155,3	85,9	142,2	58,3	39,6
	$\sigma$	1,9	3,6	2,4	1,0	1,8
LR3	$\nu(\text{cm}^{-1})$	1170,0	1334,7	1500,0	1590,4	1617,8
	$\sigma$	0,0	0,6	0,0	0,3	0,0

	FWHM( $\text{cm}^{-1}$ )	157,7	84,4	143,9	57,1	40,3
	$\sigma$	3,1	1,7	2,3	1,1	0,8
LL1	$\nu(\text{cm}^{-1})$	1170	1330,6	1500	1590,3	1618
	$\sigma$	0	0,22	0	0,3	0
	FWHM( $\text{cm}^{-1}$ )	163	122,2	151	61,8	39
	$\sigma$	1,2	1,45	1,9	0,63	0,5
LL2	$\nu(\text{cm}^{-1})$	1170,0	1333,9	1500,0	1587,8	1617,8
	$\sigma$		0,4		0,4	
	FWHM( $\text{cm}^{-1}$ )	148,8	123,3	139,5	58,0	40,4
	$\sigma$	51,9	43,0	48,6	20,0	13,8
LL3	$\nu(\text{cm}^{-1})$	1170	1331,1	1500	1589,8	1618
	$\sigma$	0	0,39	0	0,3	0
	FWHM( $\text{cm}^{-1}$ )	162,5	111,1	148,0	60	40
	$\sigma$	2,7	0,66	1,0	0,35	0,5
LS	$\nu(\text{cm}^{-1})$	1170,0	1332,9	1500,0	1588,5	1618
	$\sigma$	0,0	0,3	0,0	0,3	0,0
	FWHM( $\text{cm}^{-1}$ )	165,6	138,3	159,4	64,4	46,0
	$\sigma$	1,2	1,3	1,1	0,6	1,3
CEA	$\nu(\text{cm}^{-1})$	1170	1332,9	1500,0	1586,1	1618
	$\sigma$	0	0,97	0	0,85	0
	FWHM( $\text{cm}^{-1}$ )	150,6	154,9	180,2	65,0	50,2
	$\sigma$	7,7	5,1	7,2	2,6	3,4
B1	$\nu(\text{cm}^{-1})$	1170,0	1331,4	1500,0	1586,5	1617,8
	$\sigma$	0,0	0,6	0,0	2,7	0,0
	FWHM( $\text{cm}^{-1}$ )	180,0	176,6	193,7	69,0	56,7
	$\sigma$	2,9	1,7	2,9	3,1	3,6



## Annexe F

### *Phénomènes en microscopie optique*

Plusieurs phénomènes optiques apparaissent lorsque les matrices de pyrocarbone sont observées en microscopie optique en lumière polarisée. Afin d'interpréter les images obtenues dans différentes configurations (lumière polarisée et/ou analysée, analyseur tournant...), nous allons calculer la réponse théorique d'un graphite qui serait déposé concentriquement autour d'une fibre. Cette configuration géométrique est en effet la plus fréquemment rencontrée dans le cas des pyrocarbones.

La réponse d'un cristal de graphite à une radiation incidente dépend de l'orientation du vecteur champ électrique par rapport à l'axe optique. Si le vecteur est perpendiculaire à l'axe, les propriétés, i.e. transmission, réflexion et réfraction sont déterminées par les indices des directions parallèles au plan basal. Inversement, si le vecteur champ électrique est parallèle à l'axe optique, les propriétés sont déterminées par les constantes parallèlement à l'axe.

Le graphite est un cristal uniaxe, dont l'axe optique est parallèle à l'axe c. Le graphite étant un matériau anisotrope et pléochroïque (anisotropie d'absorption), nous utiliserons pour les modèles les valeurs de  $n_0$ ,  $k_0$ ,  $n_e$ ,  $k_e$  en fonction des longueurs d'onde données par [Greenaway et al. 1969].  $n$  est l'indice de réfraction du matériau,  $k$  est l'indice d'absorption.

#### *1 Formule de Fresnel et déphasage du rayon réfléchi*

Les formules de Fresnel vont nous donner les facteurs de réflexion de la lumière incidente pour chaque direction caractéristique de notre matériau. **Le déphasage appliqué au rayon réfléchi par un matériau anisotrope et absorbant est à l'origine des interférences observées avec une lame teinte sensible. Il sera différent suivant les deux directions du graphite.**

Prenons le cas d'une onde plane polarisée se réfléchissant sur un matériau anisotrope et absorbant. On suppose que le champ électrique est parallèle à une des deux directions privilégiées du graphite :

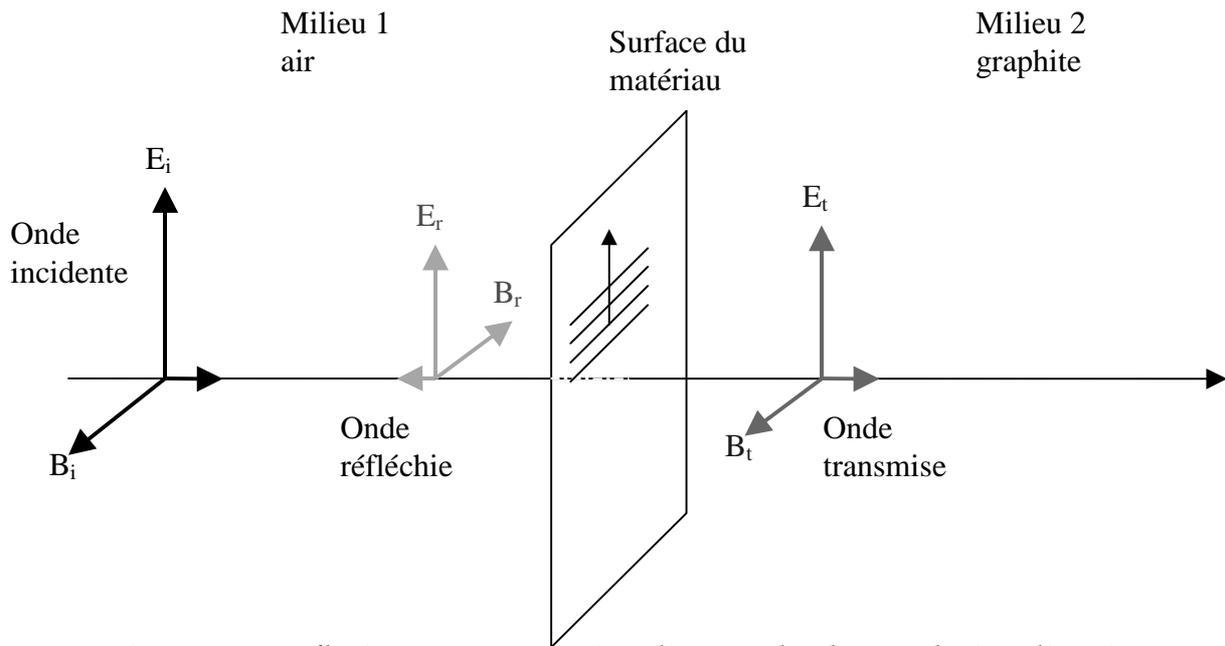


Figure F 1 : Réflexion et transmission d'une onde plane polarisée linéairement

L'hypothèse de la continuité des composantes tangentielles des vecteurs champ électrique et magnétique à la surface nous permet d'écrire :

$$\begin{aligned} E_i - E_r &= E_t \\ B_i + B_r &= B_t \end{aligned} \quad (1)$$

Sachant que

$$\vec{k} \wedge \vec{E} = \overline{\omega B}$$

et

$$\frac{\omega}{k} = v = \frac{c}{\bar{n}}$$

Où  $\bar{n}$  est l'indice de réfraction complexe du graphite dans une direction donnée,

(1) devient :

$$\begin{aligned} E_i - E_r &= E_t \\ \bar{n}_1 E_i + \bar{n}_1 E_r &= \bar{n}_2 E_t \end{aligned}$$

Soit  $r$  le facteur de réflexion, il vient :

$$r = \frac{E_r}{E_i} = \frac{\bar{n}_2 - \bar{n}_1}{\bar{n}_1 + \bar{n}_2}$$

En posant  $\bar{n}_1 = 1$  (air), et  $\bar{n}_2 = n_2 + i \cdot k_2$

On trouve finalement :

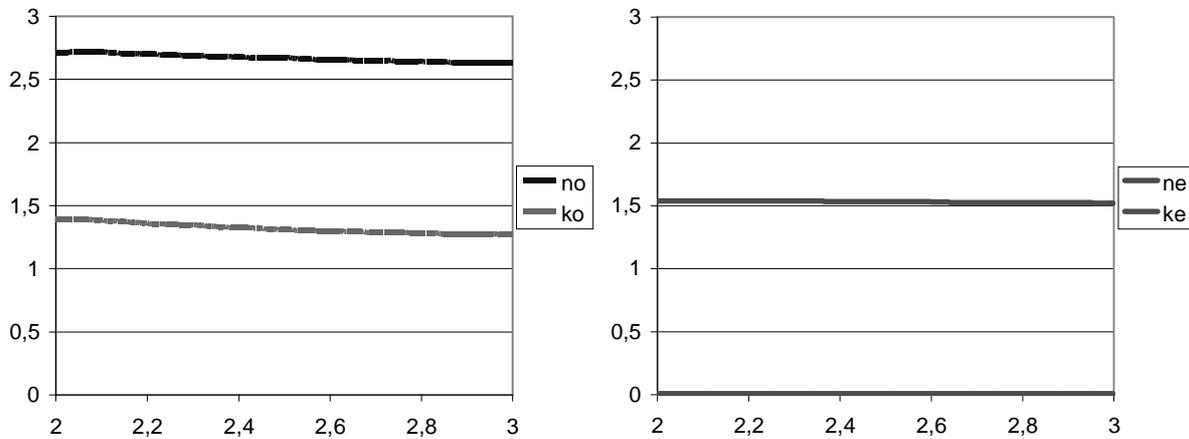
$$r = \frac{1 - n_2^2 - k_2^2 - 2ik_2}{(1 + n_2)^2 + k_2^2}$$

Le déphasage entre le rayon réfléchi et le rayon incident est donné par l'argument du quotient des deux vecteurs,  $r$  :

$$\varphi = \arg(r) = \arctan\left(\frac{-2k_2}{1 - n_2^2 - k_2^2}\right)$$

## 2 Indices optiques de référence

Les indices déterminés par [Greenaway et al] seront utilisés lors de cette étude. Nous utiliserons les valeurs comprises dans l'intervalle 2-3 eV, qui correspond à une grande partie du spectre visible.



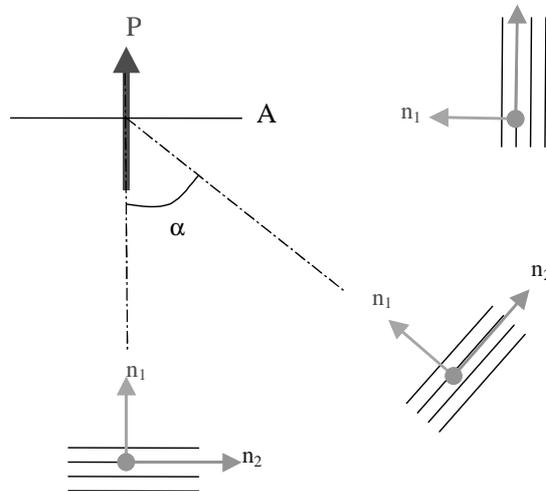
**Figure F 2 : Indices optiques du graphite dans le visible d'après [Greenaway et al. 1969] ; a) indices ordinaires (le long des plans), b) indices extraordinaires**

Parallèlement à l'axe  $c$ , seules les transitions de type  $\pi$ - $\sigma$  sont autorisées [Greenaway et al. 1969]. Or la plus petite différence d'énergie entre la bande de conduction  $\pi^*$  et la bande de valence  $\sigma$  est de 5eV. En conséquence, il n'y a pas de transitions électroniques permises, selon  $c$ , pour des énergies inférieures à 5eV, et l'indice d'absorption extraordinaire est nul dans le visible.

Le long des plans de graphène, les transitions entre bandes  $\pi$  (et entre bandes  $\sigma$ ) sont autorisées. Or, les bandes  $\pi$  se coupent au niveau de Fermi en bord de zone de Brillouin du graphite. Ainsi, des transitions sont permises, quelle que soit l'énergie du faisceau incident.

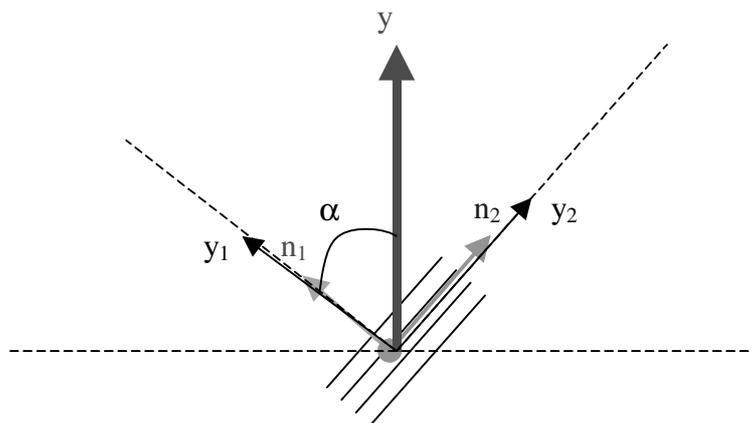
### 3 Phénomènes en lumière polarisée

Le graphite est biréfringent. Selon les orientations autour de la fibre, nous allons observer l'influence successive des indices parallèlement et perpendiculairement aux plans basaux.



**Figure F 3 : Orientation des axes du graphite par rapport au rayon incident, schématisation d'un graphite 'concentrique'**

L'onde plane polarisée incidente  $y$ , est réfléchié suivant les deux axes du graphite en  $y_1$  et  $y_2$ , qui vont présenter un déphasage imposé par le milieu réflecteur, Fig.F4 :



**Figure F 4 : Réflexion de l'onde polarisée linéairement**

Soit  $I_0$  l'intensité de la vibration incidente, de pulsation oméga :

Nous avons :

$$y_1 = \sqrt{R_1} \cdot I_0 \cdot \cos(\alpha) \cdot e^{j\omega t} \cdot e^{j\varphi_1}$$

$$y_2 = \sqrt{R_2} \cdot I_0 \cdot \sin(\alpha) \cdot e^{j\omega t} \cdot e^{j\varphi_2}$$

Avec :

$$R_1 = \frac{(1-n_1)^2 + k_1^2}{(1+n_1)^2 + k_1^2}; \varphi_1 = \arctan\left(\frac{-2k_1}{1-n_1^2 - k_1^2}\right)$$

$$R_2 = \frac{(1-n_2)^2 + k_2^2}{(1+n_2)^2 + k_2^2}; \varphi_2 = \arctan\left(\frac{-2k_2}{1-n_2^2 - k_2^2}\right)$$

Dans le visible,  $k_1=0$ , donc:

$$R_1 = \frac{(1-n_1)^2}{(1+n_1)^2}; \varphi_1 = 0$$

$$R_2 = \frac{(1-n_2)^2 + k_2^2}{(1+n_2)^2 + k_2^2}; \varphi_2 = \arctan\left(\frac{-2k_2}{1-n_2^2 - k_2^2}\right)$$

L'intensité observée  $I_p$  sans analyseur est la somme des deux intensités  $I_1$  et  $I_2$  :

$$I_i = \vec{y}_i \cdot \vec{y}_i^*$$

$$I_1 = R_1 \cdot I_0 \cdot \cos^2 \alpha$$

$$I_2 = R_2 \cdot I_0 \cdot \sin^2 \alpha$$

Soit :

$$I_p = I_0 \cdot (R_1 \cdot \cos^2 \alpha + R_2 \cdot \sin^2 \alpha)$$

Fig.F5 sont représentés, pour chaque longueur d'onde, les rapports d'intensité  $I_p/I_0$  en fonction de l'angle  $\alpha$  de rotation autour de la fibre.

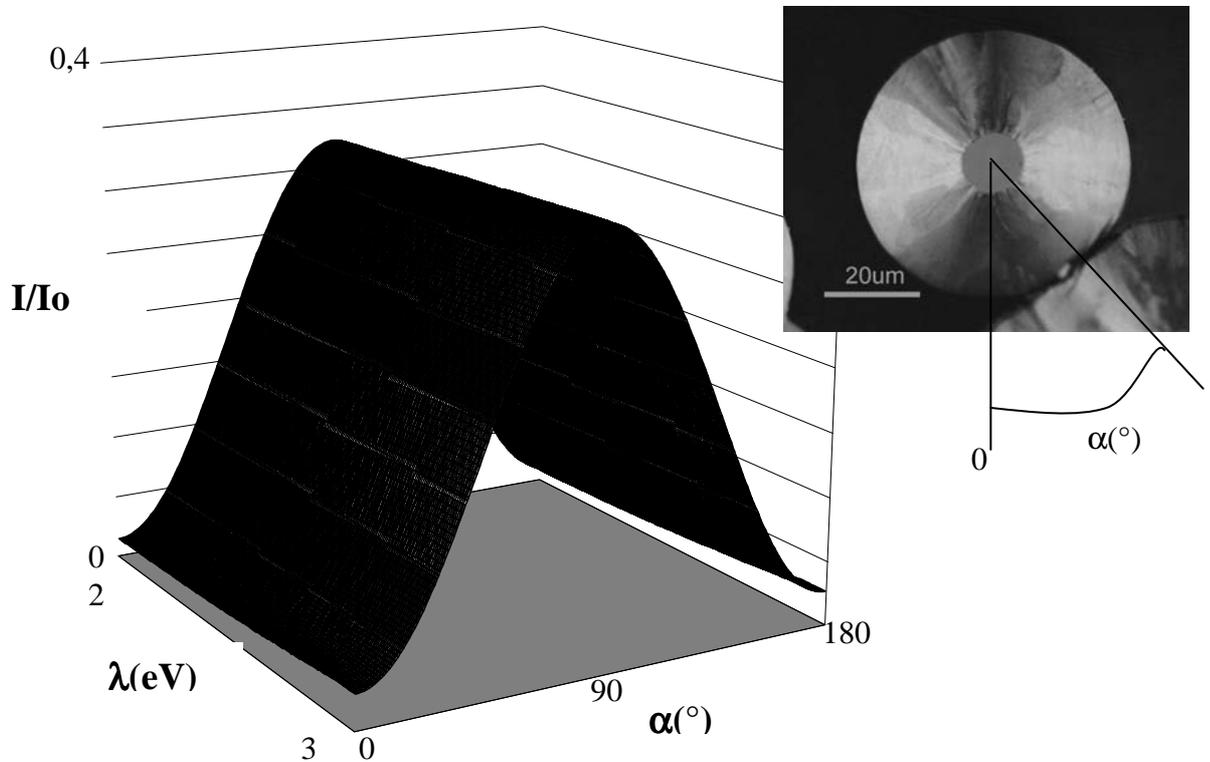


Figure F 5 Evolution de la réflectance, pour chaque longueur d'onde, en fonction de l'orientation des plans autour de la fibre

On retrouve bien les grandes figures observées sur le pyrocarbone en coupe transverse, en particulier un minimum d'intensité à  $0^\circ$  et  $180^\circ$ , correspondant au faisceau incident perpendiculaire aux plans de graphène. La valeur de la courbe, pour chaque longueur d'onde est alors égale au coefficient de réflexion extraordinaire. A  $90^\circ$ , le faisceau incident est parallèle aux plans, et la valeur correspond au coefficient de réflectance ordinaire.

#### 4 Phénomènes en lumière polarisée et analysée

Lorsque l'on ajoute un analyseur perpendiculairement, les ondes  $y_1$  et  $y_2$  sont projetées dans le plan de l'analyseur pour donner  $z_1$  et  $z_2$ , qui vont interférer pour donner une résultante  $z$ . C'est l'intensité de cette résultante que l'on va récupérer.

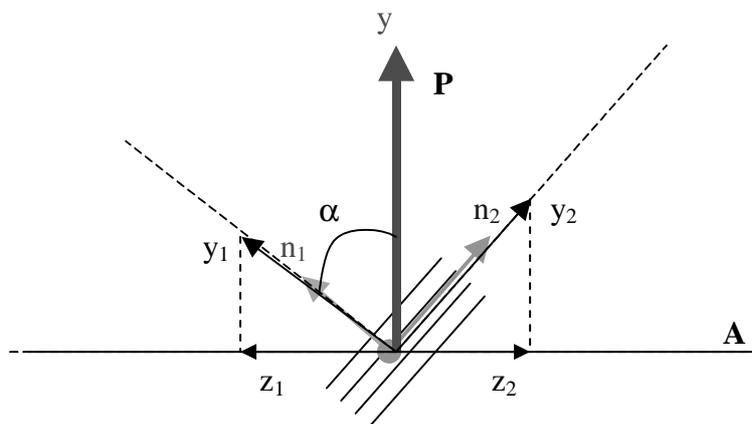


Figure F6 : Projection des ondes réfléchies dans le plan de l'analyseur

On a :

$$z_1 = y_1 \cdot \sin \alpha \quad \text{et} \quad z_2 = y_2 \cdot \cos \alpha$$

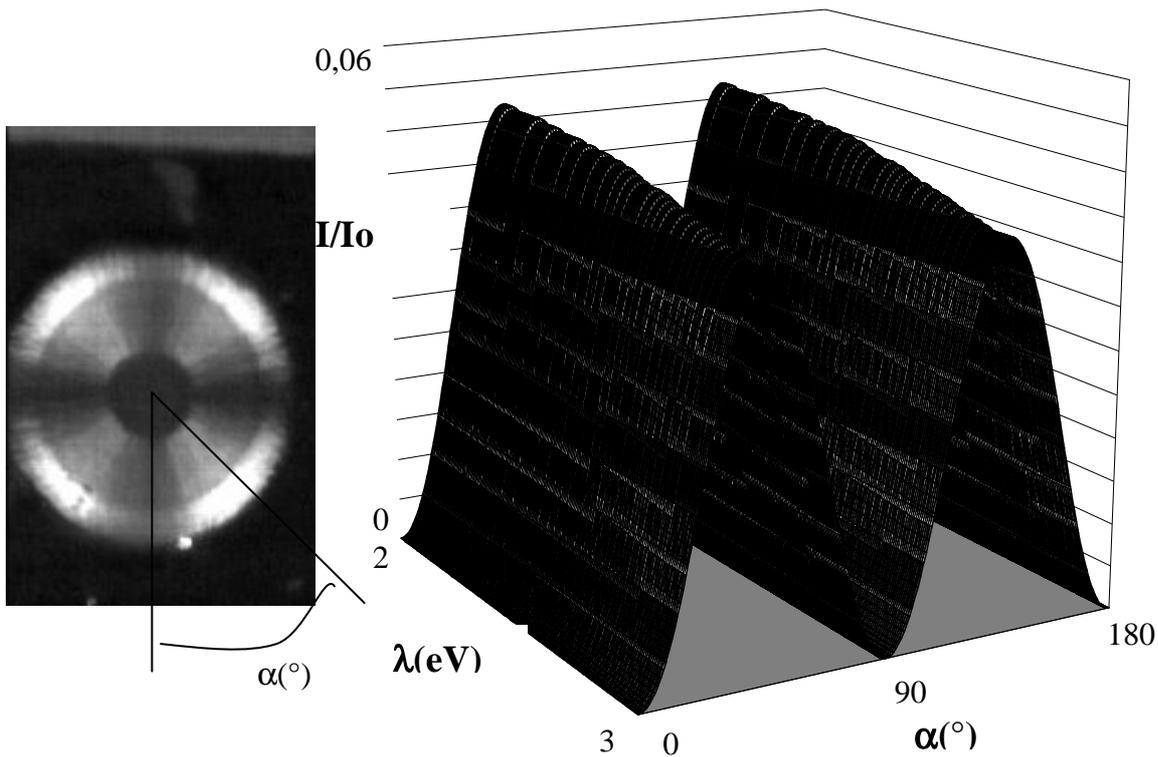
et

$$z = z_1 - z_2$$

$$z = \sqrt{I_0} \cdot \cos \alpha \cdot \sin \alpha \cdot (\sqrt{R_1} - \sqrt{R_2} \cdot e^{j\varphi_2}) \cdot e^{j\varphi_1}$$

Finalement :

$$I_{p+a} = \vec{z} \cdot \vec{z}^* = I_0 \cdot \cos^2 \alpha \cdot \sin^2 \alpha \cdot (R_1 + R_2 - 2\sqrt{R_1 \cdot R_2} \cdot \cos(\varphi_2))$$



*Figure F7 : Diagrammes d'intensité des signaux réfléchis par le graphite en lumière polarisée+analysée*

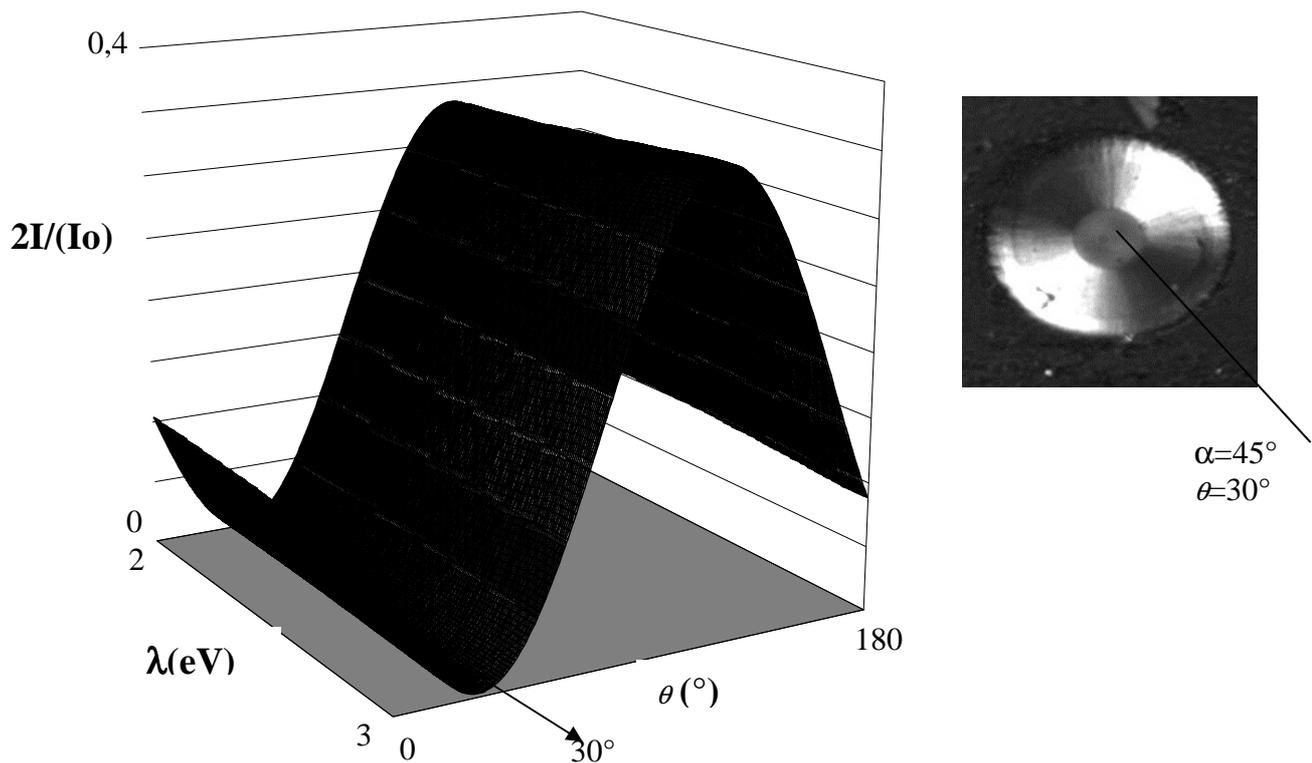
Fig.F7 sont représentés, pour chaque longueur d'onde, les rapports d'intensité  $I/I_0$  en fonction de l'angle  $\alpha$  de rotation autour de la fibre, lorsqu'analyseur et polariseur sont croisés. La croix de Malte sur le cliché est retrouvée par le calcul, avec des minima à  $0^\circ, 90^\circ$  et  $180^\circ$ , pour lesquels soit le polariseur est perpendiculaire aux plans de graphène, soit le faisceau réfléchi est perpendiculaire à l'analyseur.

Le maximum d'intensité est observé à  $45^\circ$ . C'est à cet endroit précis que va être effectuée la mesure de l'angle d'extinction.

### *5 Calcul de l'angle d'extinction*

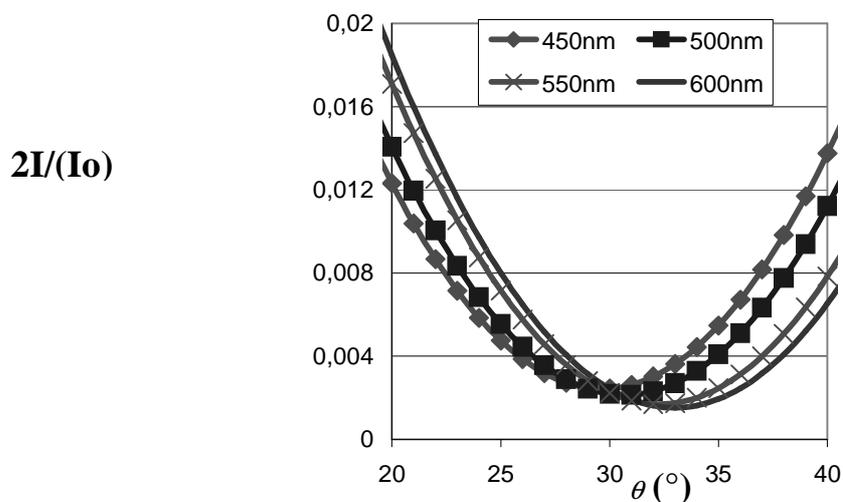
Entre polariseur et analyseur croisés, le maximum d'intensité est obtenu pour un angle de  $45^\circ$ . Nous allons donc, en nous plaçant en ce point, faire tourner l'analyseur d'un angle  $\theta$ , et tracer l'ensemble des diagrammes d'intensité, ainsi que les spectres, en fonction de  $\theta$ . En toute logique, nous devrions passer par un minimum correspondant à l'angle d'extinction.





*Figure F10 :Evolution, pour chaque longueur d'onde, de l'intensité mesurée à 45°, en fonction de l'angle de décroisement de l'analyseur*

Les courbes d'extinction apparaissent peu différentes d'une longueur d'onde à l'autre, Fig.F10. Un minimum de la courbe est en particulier observé aux alentours de 30°. Ce minimum correspond à l'angle de décroisement, appelé angle d'extinction, calculé pour le graphite.



*Figure F 11 :Variation, en fonction de la longueur d'onde, de l'intensité mesurée à 45°, pour différents angles de décroisement de l'analyseur de 20° à 40°*

Nous avons tracé, Fig.F 11, les variations d'intensité mesurées à  $\alpha=45^\circ$ , en fonction de la longueur d'onde, pour différents angles de décroisement de l'analyseur. Pour chaque longueur d'onde, le minimum d'intensité est obtenu avec des angles différents. A 450nm, le minimum est se produit pour  $\theta=30^\circ$ , tandis qu'à 550nm, le minimum est à  $\theta=32^\circ$ .

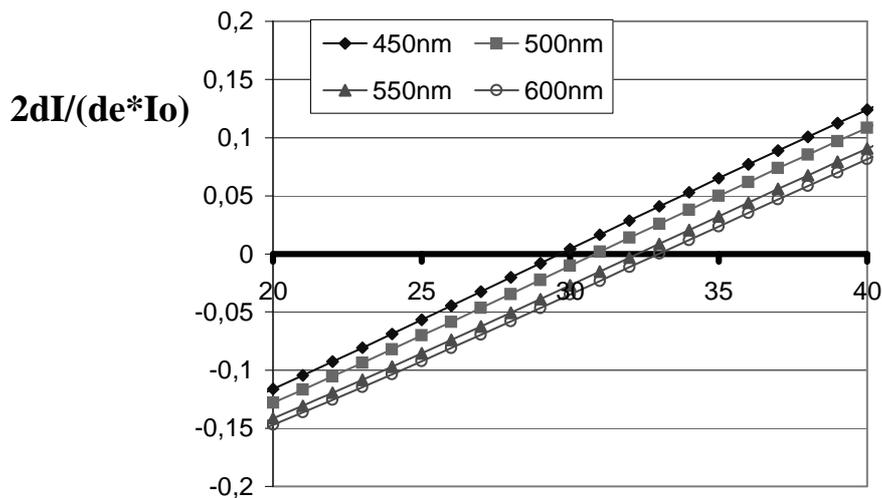
Dans la pratique, déterminer l'angle d'extinction revient à déterminer l'angle pour lequel l'intensité passe par un minimum.

Afin de déterminer plus précisément cet angle, il convient de calculer la dérivée de l'intensité par rapport à  $\theta$ .

Nous trouvons :

$$\frac{dI}{d\theta} = \frac{I_0}{2} \cdot [(R_2 - R_1) \cdot (\cos^2(\theta) - \sin^2(\theta)) + 4\sqrt{R_1 \cdot R_2} \cdot \sin(\theta) \cdot \cos(\theta) \cdot \cos(\varphi_2)]$$

En traçant les courbes pour différentes rotations de l'analyseur, il apparaît comme prévu que l'angle d'extinction varie en fonction de la longueur d'onde.



*Figure F 12 : Tracés de la dérivée de l'intensité par rapport à l'angle de rotation de l'analyseur pour différents angles de rotation de l'analyseur*

A 450nm, l'angle d'extinction, donné ici par l'intersection des courbes avec l'axe des abscisses, est de  $30^\circ$ . A 550 nm, il est de  $32,5^\circ$ .

# **BIBLIOGRAPHIE**



## Références bibliographiques

### [Belenkov 2001]

EA Belenkov. Formation of graphite structure in carbon crystallites. *Inorganic Materials* 37 (9) (2001) 928

### [Biscoe et Warren 1942]

J Biscoe, BE Warren. *Journal of Applied Physics* 13 (1942) 364

### [Bokros 1965]

JC Bokros. The structure of pyrolytic carbon deposited in a fluidized bed. *Carbon* 3 (1965) 17

### [Bokros 1969]

JC Bokros. Deposition, structure and properties of pyrolytic carbon. *Chemistry and Physics of Carbon* 5 (1969) 1. PL Walker Jr and M Dekker Eds., New York

### [Bouchard et al. 2001]

E Bouchard, P Delhaès, JC Roux, J Lavenac, F Langlais. Pyrocarbon deposits on a graphite surface observed by STM. *Chemical vapor deposition* 7 (3) (2001) 125

### [Bourrat et al. 2000]

X Bourrat, B Trouvat, G Limousin, G Vignoles, F Doux. Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarized light. *J. Mater. Res.* 15 (2000) 92

### [Bourrat et al. 2001]

X Bourrat, J Lavenac, F Langlais, R Naslain. The role of pentagons in the growth of laminar pyrocarbon. *Carbon* 39 (2001) 2369

### [Bourrat et al. 2002]

X Bourrat, A Fillion, R Naslain, G Chollon, M Brendlé. Regenerative Laminar Pyrocarbon. *Carbon* 40 (2002) 2931

### [Bru 1997]

P. Bru Infiltration chimique en phase vapeur de pyrocarbène. Etude comparative de deux précurseurs : toluène et propane. Mémoire du Mastère Matériaux Avancés 1997, Ecole Nationale Supérieure de Chimie et de Physique de Bordeaux

### [Brown et al. 1959]

ARG Brown, D Clarck, J Eastbrook. Some interesting properties of pyrolytic carbon. *Journal of the less-common metals* 1 (1959) 94

### [Browning et al. 1991]

ND Browning, J Yuan, LM Brown. Real-space determination of anisotropic electronic structure by electron energy loss spectroscopy. *Ultramicroscopy* 38 (1991) 291

### [Cañado et al. 2002]

LG Cañado, MA Pimenta, R Saito, A Jorio, LO Ladeira, A Grueneis, AG Souza-Filho, G Dresselhaus, MS Dresselhaus. *Physical Review B* 66 (035415) (2002) 1

**[Chollon et al. 2004]**

G Chollon, JM Vallerot, K Grente, M Couzi, RA Shatwell. Local texture analyses of ceramic and carbon composites through Raman microspectroscopy mappings. Proceeding conference HTCMC 2004 (Seattle)

**[Coffin 1964]**

LF Coffin. J. of Am. Ceram. Soc. 47 (1964) 473

**[Da Costa 2001]**

JP Da Costa. Analyse statistique de textures directionnelles. Application à la caractérisation de matériaux composites. Post graduate thesis N°2463 of Bordeaux 1 University (2001)

**[Daniels et al. 2004]**

HR Daniels, AP Brown, B rand, R Brydson. Investigating the graphitization of carbon using analytical FEGTEM. Extended abstract, Carbon Conference. CARBON'04, July 11-16, Providence, RI, USA

**[Delhaès 2002]**

P Delhaès. Chemical vapor deposition and infiltration processes of carbon materials. Carbon 40 (2002) 641

**[Descamps 1999]**

C Descamps. « Modélisation de l'infiltration chimique en phase vapeur isobare (I-CVI). Application au SiC et au pyrocarbone. ». Post-graduate thesis N°2166 of Bordeaux 1 University (1999)

**[DePauw et al. 2003]**

V De Pauw, B Reznik, S Kalhöfer, D Gerthsen, ZJ Hu, KJ Hüttinger. Texture and nanostructure of pyrocarbon layers deposited on planar substrates in a hot-wall reactor. Carbon 41 (2003) 71

**[Diefendorf 1960]**

RJ Diefendorf. The deposition of pyrolytic graphite. J. Chem. Phys. 57 (1960) 815

**[Diefendorf 1972]**

RJ Diefendorf, WE Tokarsky. The relationships of structure to properties in graphite fibers part I. US Air Force report AFML-TR-72-133 (1972)

**[Diss et al. 2002]**

P Diss, J Lamon, L Carpentier, JL Loubet, Ph Kapsa. Sharp indentation behavior of carbon/carbon composites and varieties of carbon. Carbon 40 (2002) 2567

**[Doux 1994]**

F Doux. La microscopie électronique en transmission au service des matériaux carbonés. Analysis magazine 22 (1) (1994) 31

**[Dresselhaus et al. 2002]**

MS Dresselhaus, G Dresselhaus, A Jorio, A G Souza Filho, R Saito. Raman spectroscopy on isolated single wall carbon nanotubes. Review article. Carbon 40 (12) (2002) 2043

**[Dumont et al. 2002]**

M Dumont, G Chollon, M A Dourges, R Pailler, X Bourrat, R Naslain, J L Bruneel, M Couzi.  
Chemical, microstructural and thermal analyses of a naphthalene-derived mesophase pitch.  
Carbon 40 (2002) 1475

**[Dupel et al. 1995]**

P Dupel, X Bourrat, R Pailler. Structure of pyrocarbon infiltrated by pulsed-CVI. Carbon 33  
(9) (1995) 1193

**[Ebbesen et Hiura 1995]**

TW Ebbesen, H Hiura. Graphene in 3-dimensions : Towards Graphite Origami. Advanced  
materials 6 (7) (1995) 582.

**[Ergun et al. 1967]**

S Ergun, JB Yasinsky, JR Townsend. Transverse and longitudinal properties of graphite.  
Carbon 5 (1967) 403

**[Féron 1998]**

O Féron. « CVD/CVI du pyrocarbone-Analyse in-situ de la phase gazeuse-étude cinétique et  
structurale». Post-graduate thesis N°1867 of Bordeaux 1 University (1998)

**[Féron et al. 1998]**

O. Féron, F. Langlais, R. Naslain. On pyrocarbon deposition from benzene. Ext. Abst. Int.  
Symp. Of Carbon 1998 Tokyo (C09-09) pp 54-55 Tanso publisher.

**[Féron et al. 1999a]**

O. Féron, F. Langlais, R. Naslain, J. Thébaud On kinetic and microstructural transitions in the  
CVD of pyrocarbon from propane Carbon 1999a;37:1343-1353

**[Féron et al. 1999b]**

O. Féron, F. Langlais, R. Naslain, In-situ analysis of gas phase decomposition and kinetic  
study during carbon deposition from mixtures of carbon tetrachloride and methane, Carbon  
1999b;37:1355-1361

**[Féron et al. 1999c]**

O. Féron, F. Langlais, R. Naslain. Analysis of the gas phase by in situ FTIR spectrometry and  
mass spectrometry during the CVD of pyrocarbon from propane Chem. Vap. Deposition  
1999c;5:37-47

**[Field et Swain 1996]**

JS Field, MV Swain. The indentation characterization of the mechanical properties of various  
carbon materials : glassy carbon, coke and pyrolytic graphite. Carbon 34 (11) (1996) 1357

**[Fillion 2000]**

A Fillion. « Composites C/C et C/C-SiC pour applications tribologiques ». Post-graduate  
thesis N°2168 of Bordeaux 1 University (2000)

**[Fitz Gerald et al. 1994]**

JD Fitz Gerald, GH Taylor, GM Pennock. Microstructure of hydrogenated coal-tar pitches.  
Carbon Letters to the editor (1994) 1389

**[Franklin 1951]**

RE Franklin. Croissance des cristallites dans les carbones graphitables et non graphitables. Mémorial des services chimiques de l'état 37(2) (1951) 173

**[Goujard et al. 1993]**

S. Goujard, P. Dupel, R. Pailler, X. Bourrat. Procédé de fabrication d'un matériau composite à interphase en carbone pyrolytique de microtexture lamellaire entre fibre de renfort et matrice, et matériau tel qu'obtenu par le procédé. French Pat N°9306139 May 24, 1993 (extended to G, USA, J)

**[Granoff et al. 1973]**

B Granoff, HO Pierson, DM Schuster. The effect of chemical-vapor-deposition conditions on the properties of carbon-carbon composites. Carbon 11 (3) (1973) 177

**[Granoff 1974a]**

B Granoff. Kinetics of graphitization of carbon-felt/carbon matrix composites. Carbon 12 (1974) 405

**[Granoff 1974b]**

B Granoff. Microstructures of carbon-felt/carbon-matrix composites. Carbon 12 (1974) 681

**[Greenaway et al. 1969]**

D.L. Greenaway, G. Harbeke, F. Bassani, E. Tosatti. Anisotropy of the Optical Constants and the Band Structure of Graphite. Physical Review 178 [3] (1969) 1340

**[Hiura et al. 1994]**

H Hiura, T W Ebbesen, J Fujita, K Tanigaki, T Takada. Letters to Nature 367 (1994) 148

**[Hüttinger 2003]**

KJ Hüttinger. Fundamentals of Chemical Vapor Deposition in hot wall reactors. In P. Delhaès ed., 2. Fibers and Composites, World of carbon, p 75, ISBN 0-415-30826-7

**[Iwashita et al. 2001]**

N Iwashita, MV Swain, JS Field, N Ohta, S Bitoh. Elasto-plastic deformation of glass-like carbons heat-treated at different temperatures. Carbon 39 (2001) 1525

**[Jäger et al. 1999]**

C Jäger, Th Henning, R Schlögl, O Spillecke. Spectral properties of carbon black. Journal of Non-Crystalline solids 258 (1-3) (1999) 161

**[Jawhari et al. 1995]**

T Jawhari, A Roid, J Casado. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. Carbon 33 (11) (1995) 1561

**[Jumel et al. 2003]**

J Jumel, M Cataldi, JP Roger, G Neuer, F Lepoutre, F Enguehart. Microscopic thermal characterization of composites. Review of Scientific Instruments. 74 (1) (2003) 537

**[Kaae 1985]**

JL Kaae. The mechanism of deposition of pyrolytic carbon. Carbon 23 (1985) 665

**[Kawashima et Katagiri 1999]**

Y Kawashima, G Katagiri. Physical Review B 59 (1) (1999) 62

**[Kawashima et Katagiri 2002]**

Y Kawashima, G Katagiri. Physical Review B 66 (104109) (2002) 1

**[Kotlensky 1973]**

WV Kotlensky. Deposition of pyrolytic carbon in porous solids. Chemistry and Physics of Carbon 9 (1973) 173. PL Walker and PA Throexer Eds., Dekker, New York

**[Laffont 2002]**

L Laffont. Structure et propriétés physiques de matériaux polyaromatiques par MET, EELS et RX. Post-graduate Thesis of University Paul Sabatier, Toulouse, 2002

**[Laffont et al. 2002]**

L Laffont, M Monthieux, V Serin. Plasmon as a tool for in situ evaluation of physical properties for carbon materials. Carbon 40 (2002) 767

**[Lamy de La Chapelle et al. 1997]**

M Lamy de La Chapelle, S Lefrant, C Journet, W Maser, P Bernier. Raman studies on single walled carbon nanotubes produced by the electric arc techniques. Carbon 36 (5-6) (1997) 705

**[Lavenac 2000]**

J Lavenac. « CVD/CVI de pyrocarbones laminaires à partir du propane. Processus chimiques homogènes et hétérogènes, nanostructure ». Post-graduate thesis N°2274 of Bordeaux 1 University (2000)

**[Lavenac et al. 2001]**

J Lavenac, F Langlais, O Féron, R Naslain. Microstructure of the pyrocarbon matrix in carbon/carbon composites. Composites Science and Technology 61 (3) (2001) 339

**[Le Poche 2003]**

H Le Poche. Mécanismes chimiques de CVD/CVI des pyrocarbones laminaires issus de la décomposition du propane : cinétique, texture et composition. Post-graduate thesis of Bordeaux 1 University (2003)

**[Le Poche 2004]**

H. Le Poche, X. Bourrat, M.A. Dourges, G.L. Vignoles, F. Langlais, Influence of the gas phase maturation on the CVD/CVI process and the micro-texture of laminar pyrocarbon from propane, HT-CMC 5 High Temperature Ceramic Matrix Composite, Seattle 2004

**[Lespade 1982]**

P Lespade. Contribution à l'étude de la graphitisation des carbones par microspectrométrie Raman. Application aux matériaux composites carbone-carbone. Post-graduate thesis N°325 of Bordeaux 1 University (1982)

**[Lespade et al. 1984]**

P Lespade, A Marchand, M Couzi, F Cruege. Caractérisation de matériaux carbonés par microspectrométrie Raman. Carbon, 22 (4-5) (1984) 375

**[Lieberman et Pierson 1974]**

M L Lieberman, H O Pierson. Effect of gas phase conditions on resultant matrix pyrocarbons. Carbon 12 (1974) 233

**[Lieberman et Pierson 1975]**

M L Lieberman, H O Pierson. The chemical deposition of carbon on carbon fibers. Carbon 13 (1975) 159

**[Loll et al. 1977]**

P Loll, P Delhaès, A Pacault, A Pierre. Diagrammes d'existence et propriétés de composites carbone-carbone. Carbon 15 (1977) 383

**[Lossy et al. 1995]**

R Lossy, D L Pappas, R A Roy, J P Doyle, J J Cuomo, J Bruley. Properties of amorphous diamond films prepared by a filtered cathodic arc. Journal of Applied Physics 77 (9) (1995) 4750

**[Maire et Mering 1970]**

J Maire et J Mering. Chemistry and Physics of carbon, A series of advances, Vol 6. P.L. Walker Jr. Eds, Marcel Dekker. Inc. New York and Basel (1970) 125-189

**[Mouchon 2004]**

A Mouchon. « Mécanismes de pyrolyse des hydrocarbures et dépôt de pyrocarbone par CVD/CVI ». Post-graduate thesis of Bordeaux 1 University (2004)

**[Mouchon et al. 2004]**

A Mouchon, F Langlais, G Vignoles, JM Vallerot and X Bourrat. In situ gas phase analysis during the infiltration of pyrocarbon from propane. Submitted

**[Oberlin 1984]**

A Oberlin. Carbonization and graphitization. Carbon 22 (6) (1984) 521

**[Oberlin 1989]**

A Oberlin. Chemistry and Physics of carbon, A series of advances, Vol22. Peter A. Thrower Eds, Marcel Dekker. Inc. New York and Basel (1989)

**[Oberlin 2002]**

A Oberlin. Pyrocarbons. Carbon 40 (2002) 7

**[Pócsik et al. 1998]**

I Pócsik, M Hundhausen, M Koós, L Ley. Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite. Journal of Non-Crystalline Solids (227-230) (1998) 1083

**[Reuge 2002]**

N Reuge. « Modélisation globale de l'infiltration chimique en phase vapeur (CVI) et étude de la chimie de dépôt de pyrocarbone en CVD/CVI ». Post-graduate thesis N°2533 of Bordeaux 1 University (2002)

**[Reynolds 1973]**

WN Reynolds. Chemistry and Physics of carbon, A series of advances, Vol 11. P.L. Walker Jr. And PA Thrower, Eds, Marcel Dekker. Inc. New York and Basel (1973) 1

**[Reznik et al. 2000]**

B Reznik, D Gerthsen, K J Hüttinger. Micro- and nanostructure of the carbon matrix of infiltrated carbon fiber felts. Carbon 39 (2000) 215

**[Reznik et Hüttinger 2002]**

B Reznik, K J Hüttinger. On the terminology for pyrolytic carbon. Carbon 40 (2002) 617

**[Robertson 2002]**

J Robertson. Diamond-like amorphous carbon. Materials Science and Engineering R37 (2002) 189

**[Rosenberg et al. 1986]**

RA Rosenberg, PJ Love, V Rehn. Polarization-dependent C(K) near-edge x-ray-absorption fine structure of graphite. Physical Review B 33 (6) (1986) 4034

**[Rouzaud et al. 1983]**

J N Rouzaud, A Oberlin, C Beny-Bassez. Carbon films : structure and microtexture (optical and electron microscopy, Raman spectroscopy). Thins Solid Films 105 (1983) 75

**[Rouzaud et Clinard 2002]**

J N Rouzaud, C Clinard. Quantitative high-resolution transmission electron microscopy : a promising tool for carbon materials characterization. Fuel processing technology 77-78 (2002) 229

**[Saito et al. 1999]**

R Saito, A Jorio, AG Souza-Filho, G Dresselhaus, MS Dresselhaus, MA Pimenta. Probing phonon dispersion relations of graphite by double resonance Raman scattering. Physical Review letters 88 (2) (1999) 027401-1

**[Saito et al. 2002]**

R Saito, A Jorio, AG Souza-Filho, A Grueneis, MA Pimenta, G Dresselhaus, MS Dresselhaus. Dispersive Raman spectra observed in graphite and single wall carbon nanotubes. Physica B 323 (1-4) (2002) 100

**[Saito et al. 2003]**

R Saito, A Grüneis, Ge G Samsonidze, V W Brar, G Dresselhaus, MS Dresselhaus, A Jorio, LG Cançado, C Fantini, MA Pimenta, AG Souza-Filho. Double resonance Raman spectroscopy of single-wall carbon nanotubes. New Journal of Physics 5 (2003) 157.1

**[Sauder 2001]**

C Sauder. « Relation microstructure/propriétés à haute température dans les fibres et matrices de carbone ». Post-graduate thesis N°2477 of Bordeaux 1 University (2001)

**[Suenaga et al. 2001]**

K Suenaga, C Colliex, S Lijima. In situ electron-loss spectroscopy on carbon nanotubes during deformation. Applied physics Letters 78 (1) (2001) 70

**[Tesner 1959]**

PA Tesner. 7<sup>th</sup> symposium on Combustion, London, Oxford, 1958. Academic Press, New York (1959) 546

**[Thomsen et Reich 1999]**

C Thomsen, S Reich. Double resonant Raman scattering in graphite. Physical Review B 59 (10) (1999) 6585

**[Tombrel et Rappeneau 1965]**

F. Tombrel, J. Rappeneau. Préparation et structure des pyrocarbones. In "Les carbones", A. Pacault ed, ch.XXV pp 783-836, Dunod publisher Paris, France, 1965.

**[Trouvat 1996]**

B Trouvat. Analyse et optimisation des interfaces dans les composites carbone/carbone à renfort fibreux. Post-graduate thesis of Bordeaux 1 University (1996)

**[Tuinstra et Koenig 1970]**

F Tuinstra, J Koenig. Characterization of Graphite Fiber Surfaces with Raman Spectroscopy. Journal of Composite Materials 4 (1970) 492

# **PROJETS DE PUBLICATION**



# Projets de publication

## **Projet de publication 1**

*New quantitative parameters for pyrocarbons*

*Jean-Marie Vallerot, Arnaud Mouchon, Georges Chollon, Xavier Bourrat*

## **Projet de publication 2**

*Extinction curves*

*Jean-Marie Vallerot, Xavier Bourrat*

## **Projet de publication 3**

*UV Raman of pyrocarbons : interests in the deconvolution of visible Raman spectra*

*Jean-Marie Vallerot.<sup>1</sup>, Georges Chollon.<sup>1</sup>, Michel Couzi.<sup>2</sup>, Xavier Bourrat.<sup>1</sup>*

## **Projet de publication 4**

*Quantitative TEM analysis on Rough Lamellar pyrocarbon by FIB-Lift Out technique*

*Hugues François Saint Cyr, Kathleen Richardson, Jean-Marie Vallerot, Xavier Bourrat*

## **Projet de publication 5**

*In situ Gas Phase Analysis during the infiltration of Pyrocarbon from Propane*

*Arnaud Mouchon, Francis Langlais, Gérard Vignoles, Jean-Marie Vallerot, Xavier Bourrat*



# New Quantitative Parameters for Laminar Pyrocarbons

*Jean-Marie Vallerot, Arnaud Mouchon, Georges Chollon, Xavier Bourrat\**

*University of Bordeaux 1, Laboratoire des composites Thermo-Structuraux, 3 allée de La*

*Boétie, F-33 600 Pessac*

## ABSTRACT

A new parameter derived from Raman Microspectroscopy (RMS) is proposed,  $\text{FWHM}_D$ , which is sensitive to low energy structural defects like in-plane local dislocation or misorientation of the graphene layers. By using a two dimension diagram displaying both the structural ( $\text{FWHM}_D$ , as determined by RMS) and the textural parameters (OA, from the SEAD patterns), pyrocarbons have been for the first time unambiguously and quantitatively differentiated. Furthermore, the optical properties, i.e., the extinction angle, the optical phase shift and the ordinary and extraordinary reflectances, have accurately been determined at 550nm by means of the extinction curves method. These results are completed by in-plane and out-of-plane dielectric constant measurements assessed for the first time by means of angular resolved EELS spectroscopy. Moreover, the hybridization degree of the carbon atoms has been assessed by means of angular resolved EELS spectroscopy. About 80% of the carbon atoms of the pyrocarbons have a  $\text{sp}^2$  hybridization. The lack of pure  $\text{sp}^2$  carbon atoms, as compared to graphite, has been explained by the presence of  $\text{sp}^3$ -like line defects. Finally, plasmon energies of pyrocarbons have been related to their tensile elastic Modulus.

## 1. INTRODUCTION

Rough Laminar pyrocarbon (RL) has been extensively studied through the past decades due to a number of successful applications. Most of the commercial C/C composite matrices, processed by chemical vapor infiltration (CVI), indeed consist of RL pyrocarbon. This low temperature pyrolytic carbon matrix exhibits the best range of properties (ablation, tribological properties, Young's modulus, thermal diffusivity, density) among all its low temperature counterparts. Lieberman and Pierson,<sup>1</sup> named it in the early seventies, referring to the aspect of its Maltese cross when observed by polarized optical microscopy. The development of new densification methods of felts, like pulsed-CVI or thermal gradient CVI, led to another attractive pyrocarbon called Regenerative Laminar pyrocarbon (ReL),<sup>2</sup>. ReL indeed shares common characteristics with its famous predecessor. Like RL, ReL is a strongly anisotropic, graphitizable and high modulus pyrocarbon. However, it failed to dismiss RL because of its poorer properties, especially for tribological applications.

Two methods were developed aiming at an objective structural control of pyrocarbon matrices. First, the extinction angle  $Ae$  was introduced by Diefendorf and Tokarsky,<sup>3</sup>. This technique is very fast and easy as it only requires an optical microscope for metallography with two polarisers. The second method is the orientation angle  $OA$  from the selected area electronic diffraction (SAED), introduced by Bourrat et al,<sup>4</sup>.  $OA$  is the full width at half maximum (FWHM) of the gaussian distribution of orientation of the graphene planes around the anisotropy plane. The two methods were linearly related,<sup>4</sup>, indicating they both quantify adequately the anisotropy of the matrix. These characterization tools were extensively applied by authors who wished to understand the growth mechanism of low temperature pyrocarbons under various deposition conditions. New classifications were obtained in this way, with other

names related to the anisotropy of the deposit, like those proposed by Reznik and Hüttinger,<sup>5</sup> or Le Poche,<sup>6</sup>.

Since ReL pyrocarbon was still unknown through the classical CVD/CVI conditions, the well-known low temperature textural transition usually referred to as Smooth Laminar/ Rough Laminar was in fact a SL/ReL transition. The similar anisotropy of both RL and ReL, as assessed by their respective Ae and OA values, indeed led to a misunderstanding of the pyrocarbon texture/structure. Other recent works are also difficult to consider with the current classification. For instance, the highly textured pyrocarbon mentioned by Reznik and Hüttinger,<sup>5</sup> can be either interpreted as ReL or RL. Thus, the correlations between the growth mechanisms and the CVD/CVI conditions of deposition of RL are still a subject of controversial debate, essentially owing to inappropriate tools for the characterization of pyrocarbon texture/structure.

The aim of the present work is to overcome these inconsistencies, by proposing other complementary techniques and new textural/structural parameters for a relevant analysis of pyrocarbons. Three different types of pyrocarbons have been considered: RL, ReL and SL. Raman spectra of carbon materials are very sensitive to structural defects. The FWHM of the different bands of the first order Raman spectra of  $sp^2$  carbons has been related for years to the density of in-plane structural defects in the material,<sup>7-8</sup>. Another parameter derived from Raman spectroscopy has been proposed to compare, in addition to OA, the RL, ReL and SL pyrocarbons.

The measurement of the extinction angle (Ae) has been recently improved by Vallerot and Bourrat,<sup>9</sup>. The authors used a microspectrophotometer to determine precisely this angle at a given wavelength by a complete fitting of the extinction curves. This procedure also leads to another parameter characteristic of pyrocarbons, the optical phase shift ( $\delta$  in nm) between the ordinary and extraordinary beams reflected along and perpendicular to the graphene plane.

Ordinary and extraordinary reflectances can be also deduced from the same technique and compared to values determined in a more usual way. Accurate values of  $A_e$  and optical phase shift will be given and discussed for the three types of pyrocarbon studied.

Thereafter, angular resolved electron energy loss spectroscopy (EELS) of the C-K transitions have been applied to RL, ReL and SL, in order to resolve the anisotropy of their electronic properties. The EELS analysis gives both the in-plane and out-of-plane dielectric components, as well as the hybridization of the carbon atoms in the material. Plasmon energies have also been measured and related to elastic properties,<sup>10</sup>.

## 2. EXPERIMENTAL PROCEDURES AND THEORETICAL FEATURES

### A. Description of the materials

Three different industrial pyrocarbons, considered as reference materials were investigated. They were found to belong respectively to the Rough Laminar (RL), Smooth Laminar (SL) and Regenerative Laminar (ReL) pyrocarbon classes, after Feron,<sup>11</sup>. Three carbon felts were infiltrated by CVD/CVI from propane at 950°C, using different partial pressures ( $P$ ) and residence times ( $t$ ). More details about the experimental apparatus are given in Ref.12. The first sample referred to as P1 was processed at  $P=5\text{kPa}$  and  $t=3\text{s}$  in CVD conditions. The second sample was prepared at  $P=0.5\text{kPa}$  and  $t=0.065\text{s}$ , and examined in both CVD (P3s) and CVI (P3c) conditions.

### B. Preparation of the specimens

Investigations were made using electron energy loss spectroscopy (EELS), selected area electronic diffraction (SAED), photo-spectroscopic optical microscopy, optical microscopy and Raman microspectroscopy (RMS).

EELS and SAED analyses require electron transparent samples. Moreover, the EELS technique considered here is only possible if the average orientation of the carbon layer is perpendicular to the electron incident beam. As a consequence, in the particular case of EELS experiment, the composites were milled by the conventional technique used for layered materials and deposited on a honeycomb carbon grid. Classical thinning techniques of transverse cuts of composites were applied for SAED, in order to observe the 002 reflections on the diffraction patterns.

All the other techniques only required polished samples of composite transverse cuts.

### C. Raman microspectroscopy

Due to its high sensitivity to structural disorder, RMS is a non-destructive and local analysis particularly suited to the characterisation of pyrocarbons. As other graphite-like materials, their first order spectrum exhibits the following main features : the in-plane mode with the  $E_{2g}$  symmetry, first identified from a graphite single crystal at a wavelength of  $1575\text{ cm}^{-1}$  by Tuinstra and Koenig,<sup>13</sup> the disorder induced D mode,<sup>13</sup> observed at  $\approx 1330\text{ cm}^{-1}$  for a laser excitation of 1.97 eV (wavelength 632.8 nm), and the D' mode, found at about  $1500\text{ cm}^{-1}$ ,<sup>14</sup>.

When pyrocarbons are heat treated, a D' band, also disorder induced, clearly appears around  $1620\text{ cm}^{-1}$ . Moreover, if the incident light is polarized perpendicularly to the planes, a sharp "A" band is observed at  $867\text{ cm}^{-1}$ , Ref.15. This feature is assigned to a vibrational mode with "out-of-plane" atomic displacements.

For a few years, the dispersive effect of the D mode has been explained by resonant phenomena occurring between electron transitions and phonons having the same wave vector near the K point of the Brillouin zone,<sup>16</sup>; this was known as the  $k = q$  quasi selection rule. This dispersive effect is now rather attributed to a double resonance Raman scattering mechanism (DRRS),<sup>17</sup>. Most of the features in the spectra of  $sp^2$  carbonaceous materials (e.g. the D, D' and D'' bands) can be predicted by means of the DRRS theory,<sup>18</sup>. The phonon modes experimentally observed for a laser energy  $E_L < 3$  eV can be successfully correlated with the phonon dispersion curves, covering a large area of the 2D graphite Brillouin zone,<sup>19</sup>.

Using UV-excitation Raman experiments, Vallerot *et al.*<sup>20</sup> demonstrated the presence of the  $1620\text{ cm}^{-1}$  D' component in the first order spectrum of polished samples of pyrocarbon matrices, either heat treated or not. The deconvolution of the  $E_{2g2}$  mode (the G band at about  $1590\text{ cm}^{-1}$ ), which involves the stretching of the  $sp^2$  C-C bonds, may therefore be inaccurate, especially for as-deposited materials. Experimental results from graphitization studies of carbon materials showed that the FWHM of both the D and G bands are correlated with the structural state of the material,<sup>8</sup>. A recent systematic study of a large number of as-deposited pyrocarbons has shown that when a five band fitting procedure is applied to the various first order spectra, a linear law is established between the FWHMs of the D, D' and G bands,<sup>21</sup>. Thereafter, as the D band is usually very strong and easy to fit in the case of pyrocarbons, the D band FWHM value is chosen as the in-plane structural ordering parameter.

The RMS analyses were performed from the same transverse cuts of polished specimens as those analysed by optical microscopy. The analyses were conducted with a Labram HR spectrometer (Jobin Yvon) with a 632.8nm emission line, the incident laser being polarised along the anisotropy planes of the transverse cuts of the pyrocarbon coatings.

#### D. Electron energy loss spectroscopy

The experimental setup used for the plasmon studies is described in details by Laffont, <sup>22</sup>. EELS experiments were performed using a Philips CM30ST microscope operating at 100kV and equipped with Gatan parallel electron energy-loss spectrometer (PEELS).

Plasmon energies were recorded on milled-thinned grains of matrix according to the diffraction mode with specific conditions (convergence angle  $\alpha=4.5\text{mrad}$ , collection angle  $\beta=0.47\text{mrad}$ ). These conditions were shown to average the intensity variations due to the anisotropy of carbon materials, in order to have reproducible measurements, <sup>10</sup>. The electron probe size was about 100nm and the energy resolution was about 0.9eV. The results presented here focus specifically on the energy value  $E_p$  for the bulk  $\pi+\sigma$  plasmon peak.

To resolve the anisotropy of the electronic structure, EELS of the outer shell (K level) were performed in conditions similar to those used for the plasmon study. This approach is based on the work of Browning *et al.* <sup>23</sup>, assuming that the intensity of the EELS spectrum at high energy is proportional to the in-plane and out-of-plane dielectric constants. The two proportional factors a and b are both related to  $\alpha$  and  $\beta$ . The incident beam being parallel to the average c axis of the sample, an increase of the collection angle allows a wider collection of the carbon plane signal. Two sets of experimental conditions are needed to separate the parallel and perpendicular components from the signal in the imaging mode:  $\alpha=2.2\text{mrad}$  ;  $\beta=3\text{mrad}$  and  $\alpha=2.2\text{mrad}$  ;  $\beta=8.1\text{mrad}$ , respectively.

The calculation of the carbon hybridization is finally achieved through the method described in Ref.23. The dielectric constants parallel ( $\epsilon^{\parallel}$ ) and perpendicular ( $\epsilon^{\perp}$ ) to the averaged c axis are used to build the theoretical EELS spectrum of a virtual 'amorphous-like' material (i.e. containing carbon planes with a random orientation). At high voltage, the intensity scattered is related to the orientation  $\chi$  of the c axis referring to the incident beam by eq.(1):

$$I(\chi)=a(\chi).\varepsilon^{\perp}+b(\chi).\varepsilon^{\parallel} . \quad (1)$$

where  $a(\chi)$  and  $b(\chi)$  are two coefficients defined in Ref.23. The averaged “amorphous-like” spectrum is obtained by integrating the intensity from  $\chi=-\pi/2$  to  $+\pi/2$ . The virtual spectrum of each pyrocarbon can be compared to the “isotropic-like” graphite (100%  $sp^2$ ) spectrum obtained from a graphite monocrystal using the same process. The  $sp^2$  content of the pyrocarbon is therefore calculated from more conventional calculation,<sup>23-24</sup>.

This method is more reliable than the usual technique which simply consists in comparing the two spectra obtained for a pyrocarbon and polycrystalline graphite with a single set of experimental conditions. Polycrystalline graphite can not indeed be considered as a randomly oriented carbon planes with a pure  $sp^2$  hybridization.

#### E. Photo-spectroscopic microscopy

The system used consisted of a NIKON ECLIPSE microscope mounted with a X100 objective, an infra-red filter, a halogen light source and two rotating polariser and analyser. The photo-spectrometer is a PARISS system, with a Pelletier cooled analyser. The resolution was about 0.1 nm at the wavelentgh chosen for the analyses, and the analysed area was  $0.162 \times 0.255\mu\text{m}^2$ .

A uniform cylindrical layer of pyrocarbon deposited on an isolated fiber is examined from the cross section of a composite. The selected area of the coating is taken at an angle of  $\pi/4$  between the growth direction and the incident light polarization ( $\mathbf{P}$ ). The linearly polarized beam is reflected along the two main directions of the material, i.e. parallel,  $\mathbf{y}_o$  and perpendicular,  $\mathbf{y}_e$  to the basal planes (Fig. 2). The two reflected waves have different amplitude and phase shift. They both interfere after projection ( $\mathbf{y}_e \rightarrow \mathbf{z}_1$ ,  $\mathbf{y}_e \rightarrow \mathbf{z}_2$ ) onto the plane of the analyzer, rotated by an angle  $\theta$  from the crossed polarization position (Fig. 2).

The resulting measured intensity as a function of  $\theta$ , at an angle  $\pi/4$ , is thus given by eq.(2) from Vallerot and Bourrat, <sup>9</sup>:

$$I(\theta) = \frac{I_0}{2} \cdot [R_e \cdot \sin^2(\pi/4 - \theta) + R_o \cdot \cos^2(\pi/4 - \theta) - 2\sqrt{R_e \cdot R_o} \cdot \sin(\pi/4 - \theta) \cdot \cos(\pi/4 - \theta) \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \delta\right)]. \quad (2)$$

where  $R_e$  and  $R_o$  are the extraordinary and ordinary reflectances,  $I_0$ , the absolute incident intensity,  $\theta$ , the rotating angle of the analyser from the crossed polarization position,  $\lambda$  the wavelength used for the measurements and  $\delta$ , the optical phase shift between the ordinary and extraordinary reflected waves. An accurate value of  $A_e$  is therefore obtained after a fit of the complete curve,  $A_e$  corresponding to the first minimum of the function  $I=f(\theta)$ . Other parameters,  $R_e$ ,  $R_o$  and  $\phi$  can also be deduced from the extinction curve fit, the absolute intensity  $I_0$  being calibrated beforehand.

All the curves were recorded at  $\lambda=550\text{nm}$ , since many optical indices of graphitic materials have been measured at this wavelength, <sup>25-26</sup>. As a matter of fact, optical indices of graphitic materials vary with the wavelength. For instance, the calculated extinction angle for graphite using optical indices after Greenaway *et al.* <sup>26</sup>, is  $24^\circ$  at  $450\text{nm}$  and  $26^\circ$  at  $750\text{nm}$ . The value of the extinction angle for graphite or pyrocarbons will therefore vary whether the light source is a halogen or a xenon lamp. This discrepancy has been resolved using a spectrometer mounted on the microscope, allowing the measurement of the extinction curve at  $550\text{nm}$ .

In order to prevent intensity fluctuations from the light source,  $I_0$  was calibrated using an hexagonal-SiC monocrystal orientated along the (0001) direction before the analysis of each sample. The reflected intensity was recorded from the SiC specimen from  $\theta=0$  (crossed polars) to  $\theta=\pi$  with a  $\pi/36$  step. The absolute intensity value  $I_0$  at  $550\text{ nm}$  was then given by eq.(3):

$$I_{0(550\text{nm})}(\theta) = \frac{I_{SiC}(\theta)}{R_{SiC(550\text{nm})} \cdot (\sin(\theta))^2}. \quad (3)$$

where  $I_{SiC}(\theta)$  is the intensity measured at an angle  $\theta$  and  $R_{SiC}$  is the reflectance coefficient of SiC at 550nm.

### 3. RESULTS AND DISCUSSION

#### A. Quantitative textural studies

The normalized extinction curves ( $I(\theta)/I_0$ ) at 550 nm of the various pyrocarbon materials are reported in Fig.3. The optical parameters, i.e. the extinction angle  $Ae(^{\circ})$ , the phase shift  $\delta$  (nm) and the ordinary and extraordinary reflectances  $R_o$  and  $R_e$  (%) have been determined from the fit of the  $I(\theta)/I_0$  functions. The values are listed in Tab.1 together with the corresponding extinction angle determined visually by the usual technique ( $Ae'(^{\circ})$ ) and the parameter OA measured by SAED. All the extinction curves have a similar shape, in agreement with the above equation. However, the positions of the maxima and minima are found to vary from one pyrocarbon to another, as well as the absolute intensity value (higher for ReL and P1 than for the other materials).

TABLE I.  $Ae$ ,  $\delta$ ,  $R_o$  and  $R_e$ , deduced from the extinction curves.  $Ae'$  is the visually-measured extinction angle, and OA the orientation angle determined by SAED with a 100 nm aperture.

Sample	$Ae'(^{\circ})$	$Ae(^{\circ})$	$\delta$ (nm)	$R_o$ (%)	$R_e$ (%)	OA( $^{\circ}$ )
RL	19-20	18.0	16	22.5	5.9	25
ReL	19-20	16.4	7	31.9	9.5	32
SL	10-11	7.0	8	19.7	12.0	63
P3c	19-20	17.0	18	22.8	6.6	25

P3s	10-11	8.2	4	18.8	10.5	60
P1	19-20	17.5	8	32.1	8.7	39

The extinction angles measured at 550nm are lower than those visually assessed. The calculated extinction angles increase with the wavelength because of the variation of the optical indices of graphite within the visible range,<sup>9,21</sup>. In the present case, Ae' was obtained by mean of a halogen lamp, i.e. at wavelengths higher than that used for the spectroscopic measurements. This feature indicates that the optical indices of pyrocarbons vary similarly to those of graphite throughout the visible spectrum and that the extinction angle measurement of pyrocarbons should be performed at a precise wavelength.

The extraordinary absorption indice of graphite being equal to zero within the visible range, the optical phase shift of graphite can be calculated by eq.(4) from Vallerot and Bourat,<sup>9</sup>:

$$\delta = \frac{\lambda}{2\pi} \varphi = -\frac{\lambda}{2\pi} \arctan\left(\frac{2.k_o}{1-n_o^2 - k_o^2}\right). \quad (4)$$

The optical phase shifts obtained from the extinction curves agree well with the theoretical values for graphite at 550nm (25nm, when considering the optical indices determined by Greenaway *et al.*,<sup>26</sup>, or 41nm after Ergun *et al.*,<sup>25</sup>). Moreover, the measured values are very close to the optical phase shift measured from a mesophase using a Berek compensator (50nm),<sup>27</sup>. However, they are significantly lower than the values given for pyrocarbons by Oberlin,<sup>28</sup>, using a  $\lambda$  retarder plate and the Michel-Levy standard table [300-400nm].

The Ae and OA values show two main groups of data corresponding to two major types of pyrocarbons. RL, ReL, P1 and P3c exhibit high Ae and low OA values, which can be associated to anisotropic pyrocarbons, whereas SL and P3s show lower Ae and higher OA values. The reflection ratio Re/Ro is apparently closely related to the anisotropy, as measured by the extinction angle, Fig.4.(a). The optical phase shift ( $\delta$ ) is also found to vary

approximately linearly with the anisotropy as measured by electronic diffraction. Some discrepancies clearly appear between the anisotropy degrees respectively assessed by optical (Ae) and electronic (OA) microscopy.

Nevertheless, the comparison between the optical results and the OA values indicate that the optical properties of pyrocarbons are closely related to their textural properties. This feature has already been pointed out by Bourrat *et al.*<sup>4</sup>. It will be developed below through the use of angular resolved EELS. On the basis of their OA values only, RL, ReL, P1 and P3c belong to the category of highly anisotropic pyrocarbons, whereas P3s and SL are found to be medium anisotropic pyrocarbons.

## B. Qualitative structural studies

Within the first group of highly anisotropic pyrocarbons, RL and P3c show common features, at least as observed by optical microscopy (Fig.5 (a) and (d)). Under the cross-polarization position, the Maltese crosses appear rough and domains of several micrometers show a coherent aspect (characterized by a uniform intensity). According to the first classification proposed by Granoff,<sup>29</sup> RL and P3c would be categorized as Rough Laminar pyrocarbons. The two other anisotropic pyrocarbons, P1 and ReL exhibit, on the contrary, a very regular and well defined Maltese Cross, as seen on Fig.5 (b) and (e). Such high anisotropy and regular aspect of the Maltese cross can be associated with the Regenerative Laminar type (ReL),<sup>2</sup>. Highly anisotropic pyrocarbons can obviously be divided into two groups : Rough and Regenerative Laminars.

P3s and SL also show a regular Maltese cross (Fig.5(c)-5(f)) but, in contrast, they are characterized by a poor anisotropy (as shown by their low Ae and high OA values). They both can be assumed, therefore, to belong to the Smooth Laminar category.

A qualitative analysis of pyrocarbons by polarised/analyzed light microscopy clearly shows that the highly anisotropic class can actually be divided into two groups. This distinction agrees the previous results of Bourrat *et al.*<sup>2</sup>, and is of great importance as it may give rise to very different physical properties (e.g; Young's modulus of RL and ReL),<sup>30</sup>. This feature points out the need of a new quantitative and unambiguous structural parameter, as will be discussed below.

### C. Raman microspectroscopy

All the first order Raman spectra were fitted with Lorentzian functions for the D, G and D' bands and a Gaussian for the I and D'' bands (Fig.6). The Raman features of the pyrocarbons are obviously different. The bandwidth, in particular, increases considerably from RL to ReL. The structural parameter which has been proposed above,  $FWHM_D$ , is very sensitive to the low energetic defects. It indeed strongly decreases to a common value for all pyrocarbons after a heat treatment at 1600°C (Fig.7).  $FWHM_D$  subsequently decreases linearly up to 2000°C and remains almost constant beyond this temperature. These structural defects were identified as in-plane local misorientations or dislocations by Rouzaud *et al.*<sup>31</sup>, in their study of pyrolytic carbon films.

Beyond 2000°C, most of the local misorientations or dislocations are likely to have disappeared to form straight graphene layers. From 2000°C to 3000°C, pyrocarbons are submitted to the ultimate stage of graphitization, corresponding to a lateral extension of the graphene planes,<sup>31</sup>. Such a structural change is accurately monitored by means of the  $L_a$  in-plane coherence parameter determined by XRD or SAED (Fig.8). Conversely, the graphene planes do not expand significantly during the early stages of graphitization,  $L_a$  remaining almost constant up to 2000°C (Fig.8),<sup>31</sup>.

The two main stages of the graphitization process can be evidenced in Fig.8, as the heat treatment temperature increases. The first stage is characterized by a large decrease of  $\text{FWHM}_D$  up to 2000°C and corresponds to the gradual straightening of the graphene planes. The second stage ( $T > 2000^\circ\text{C}$ ) is defined by the lateral extension of the layers and results in the increase of  $L_a$ . The sensibility of  $\text{FWHM}_D$  to the in-plane defects makes this parameter particularly relevant for structural characterization of as-deposited pyrocarbons.  $\text{FWHM}_D$  becomes equivalent for all the pyrocarbons as soon as the heat treatment is higher than 1600°C. This parameter therefore appears as a very reliable indication of the heat treatment temperature (from 1600°C to 2000°C), encountered by the pyrocarbon. The Full Width at Half Maximum of the D bands ( $\text{FWHM}_D$ ) of the various pyrocarbons are given in TABLE II.

TABLE II. Full Width at Half maximum of the D band of the pyrocarbons ( $\pm$  standard deviation)

	<b>RL</b>	<b>P3c</b>	<b>ReL</b>	<b>P1</b>	<b>SL</b>	<b>P3s</b>
<b><math>\text{FWHM}_D</math> (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	$86 \pm 2$	$92 \pm 2$	$187 \pm 2$	$174 \pm 8$	$127 \pm 2$	$93 \pm 1$

The  $\text{FWHM}_D$  values vary significantly with the type of pyrocarbons. The high  $\text{FWHM}_D$  value of ReL indicates that its local structure is obviously much more disordered by misorientations and dislocations than that of RL. This parameter is found to be totally independent from the anisotropy of the material and can therefore be plotted on the second axis of a 2D texture/structure diagram (Fig.9).

The diagram presented on Fig.9 clearly distinguishes pyrocarbons having an equivalent anisotropy. The anisotropy parameter (OA) alone, is not sufficient to thoroughly classify pyrocarbons. A two-dimension diagram is therefore proposed, showing both the textural (OA) and structural ( $\text{FWHM}_D$ ) parameters as measured by TEM and RMS respectively. Using these

two parameters, a systematic classification of pyrocarbons can be proposed, evidencing well defined textural/structural domains [TABLE III].

TABLE III. Classification of pyrocarbons showing various textural/structural domains

	<b>Rough Laminar</b>	<b>Regenerative Laminar</b>	<b>Smooth Laminar</b>
<b>FWHM<sub>D</sub> (cm<sup>-1</sup>)</b>	[80 ; 90]	[170 ; 200]	[90 ; 130]
<b>OA (°)</b>	[20 ; 30]	[30 ; 40]	[60 ; 70]

Continuous transitions can be observed between the various domains, suggesting that series of pyrocarbons were processed according to a gradual change of the processing conditions. This classification will be completed by a new range of materials and processes in further works. The uncertainty between Rough Laminar (high anisotropy, low amount of structural defects) and Regenerative laminar (high anisotropy, large amount of structural defects) is now clearly removed.

Moreover, by simply comparing the samples processed in the laboratory in well defined conditions, to the industrial reference materials, it can be postulated that the two anisotropic pyrocarbons, ReL and RL were prepared under very different conditions. More details on the synthesis of such pyrocarbons will be given by Vignoles *et al.*<sup>12</sup>. Le Poche *et al.*<sup>6</sup> have shown that Regenerative Laminar pyrocarbon is deposited when the maturation of the gaseous phase is sufficiently high to produce large planar aromatic species, which are deposited by physisorption onto the substrate prior to form pyrocarbon. Conversely, Rough Laminar pyrocarbon is deposited by the chemisorption of the species produced from the very early stages of the propane decomposition. When reactive sites are present in sufficient number to allow the chemisorption of the most reactive species, i.e., with high surface/volume ratio (e.g. inside a fibre preform, in CVI conditions), RL pyrocarbon is deposited. On the

other hand, under the same processing conditions, but at the surface of the felt (in CVD conditions), where the surface/volume ratio is much lower, SL is deposited. A comprehensive modelling of the growth mechanism of pyrocarbon is proposed by Ref.12.

#### 4. ANGULAR RESOLVED EELS

##### A. Dielectric components parallel and perpendicular to the graphene plane

The deconvolution of the EELS signal collected allows to separate the contribution perpendicular to the main local plane axis,  $\epsilon_{\perp}$ , from the component parallel to the local axis,  $\epsilon_{\parallel}$ . The reference material used was a natural graphite crystal from Sri Lanka. The spectra are normalized with regard to the maximum intensity of the main feature at about 292eV. The angular resolved EELS experiments being made on the C-K transition, the Fermi level is considered to be equal to about 278eV (the energy needed to excite the electron out of the K level).

The absence of the  $1s \rightarrow \pi^*$  component (at 285 eV) on the various  $\epsilon_{\perp}$  spectra confirms the accuracy of the deconvolution. It also indicates that the dielectric constants along the planes of the pyrocarbons are almost equivalent to that of graphite (Fig.10 (b)). The spectrum of the  $\epsilon_{\perp}$  component shows a sharp transition  $1s \rightarrow \sigma^*$  around 290 eV and the intensity remains almost constant at a higher energy (Fig.10 (b)). The spectrum of the  $\epsilon_{\parallel}$  component generally shows a transition  $1s \rightarrow \pi^*$  characterized by a sharp and intense peak (Fig.10.(a)). However, some slight differences between the various pyrocarbons and the graphite specimen are observed at 285 eV. The decrease of the 285 eV peak intensity is related to the  $sp^{2+\epsilon}$  hybridization of the material (see paragraph 4.2.). Beyond 292 eV, the signal can be considered as the density of states above the Fermi level. Only few features are visible in this

part of the spectra of the pyrocarbons. The structural defects in the pyrocarbons might indeed be responsible for a larger number of allowed electronic transitions, as compared to ideal graphite.

However, the electronic properties of pyrocarbons, especially parallel to the graphene planes were found to be similar to those of the graphite reference. This result confirms the assumptions stated above, concluding that the texture (i.e., the anisotropy) was the most influential factor for the optical properties changes of the various pyrocarbons.

### B. Hybridization of pyrocarbons

In their study of the EELS C-K edge of pyrocarbons, Reznik *et al.*<sup>32</sup>, presented paradoxical results concerning SL and RL pyrocarbons. SL was indeed found to contain more than 100%  $sp^2$  carbon atoms, whereas RL was 100%  $sp^2$  hybridized. However, it is worthy of note that the orientation of the anisotropic texture was not taken into account in this study and that the use of angular resolved EELS might have led to more consistent results. In the technique developed by Browning *et al.*,<sup>23</sup> each  $\epsilon_{//}$  and  $\epsilon_{\perp}$  component determined on various pyrocarbons and graphite are used to calculate an averaged spectrum over all the directions. The resulting spectra can be assumed to be typical of isotropic-like materials.

The spectra are represented in Fig.11, after their intensity being normalized to the main feature at 292 eV (characteristic of  $\sigma$  transitions). The intensity decrease of the 285 eV component is therefore directly proportional to the deficit of  $sp^2$  hybridised carbon atoms. Assuming ratios of four  $\sigma$  bonds to zero  $\pi$  in a purely  $sp^3$  hybridised carbon (diamond) and three  $\sigma$  to one  $\pi$  in a 100%  $sp^2$  (graphite), the  $sp^2$  hybridization percentage of the pyrocarbons can be calculated by the method of Lossy *et al.*<sup>24</sup>, using a 284-287eV interval for the integration of the intensities. Results are given in TABLE IV.

TABLE IV.  $sp^2$  hybridization ratio of the principal pyrocarbon families from angular-resolved EELS spectroscopy.

	<b>Rough Laminar</b>	<b>Regenerative Laminar</b>	<b>Smooth Laminar</b>
<b><math>sp^2</math> ratios (%)</b>	82.5%	83.3%	79.5%

The Raman analyses do not support the occurrence of a significant ratio of purely  $sp^3$  (diamond like) C-C bonds (sharp single peak at  $1332\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to the  $q=0$  triply degenerate optical phonon) in pyrocarbons. Furthermore, a ratio as high as 20% of  $sp^3$  bond in the carbon material associated with a low hydrogen content (hydrogen/carbon ratio  $< 7\%$ ), see Ref.2, and a low nanoporosity, would give rise to a particularly high density (beyond the value of graphite), in contradiction with the micro-scale densities measured ( $d < 2.1\text{ g.cm}^{-3}$ ). Therefore the deficit of purely  $sp^2$  carbon atoms can be more precisely related to an intermediate  $sp^{2+\epsilon}$  hybridization. This type of hybridization has already been mentioned by Hiura *et al.*<sup>33</sup>, in the case of rippled graphene planes. These authors proposed seven examples of  $sp^3$ -like in-plane defects, propagating along the [100] and [210] symmetry axes.

These defects give rise to a rippled aspect (with a 5-20nm period) to the graphene plane which propagate at large scale along the symmetry axes. These line defects might be responsible for the distortions of the graphene planes in pyrocarbons which are easily noticed by HRTEM. The presence of pentagons and heptagons might also induce an average  $sp^{2+\epsilon}$  hybridization. The occurrence of  $C_5$  and  $C_7$  rings within the graphene layers have already been proposed in the case of a low anisotropic matrix, like SL,<sup>34</sup>. Furthermore, pentagons could explain the lower value of the  $sp^2$  ratio of SL, as compared to that of the RL or ReL pyrocarbon.

### C. Plasmon energy of pyrocarbons

Considering a simple approach using the Drude model, the plasmon energy depends on the valence electron density, <sup>22</sup>. Following the approximation of the near-free electron model, the elastic Modulus  $E$  can be related to the plasmon energy  $E_p$  by the relationship  $E \propto E_p^{2/3}$ , Ref.22. This model is no more valid for graphitic materials, as demonstrated by Laffont *et al.* <sup>10</sup>. These authors also showed a direct relation between the plasmon energy and the interlayer distance ( $d_{002}$ ). They indeed succeeded in relating the plasmon energy to the mechanical or thermal transport properties, but this approach was restricted to thermoplastic –derived carbons.

The Young's modulus of the pyrocarbons were measured by the tensile testing of carbon monofilaments coated with carbon matrices similar to those investigated in the present study , <sup>30</sup>. The plasmon energies and Young's Moduli are reported in TABLE.V.

TABLE V. Plasmon energy and Young's Modulus of pyrocarbons.

	<b>Rough Laminar</b>	<b>Regenerative Laminar</b>	<b>Smooth Laminar</b>
<b><math>E_p</math> (eV)</b>	$26,3 \pm 0,3$	$26 \pm 0,2$	$25,2 \pm 0,6$
<b><math>E</math> (GPa)</b>	$115 \pm$	$205 \pm$	$59 \pm$

The present data obey the relationship proposed by Laffont *et al.* <sup>10</sup>.

The relationship between  $E$  and  $E_p$  obtained in the present study is slightly shifted (to about 1eV) from the values measured by Laffont *et al.* <sup>10</sup>, (Fig.12). The correlation established by Laffont is apparently not valid for pyrocarbons. It is worthy of note that the elastic properties of carbons are very anisotropic (especially in the case of carbon films or coatings) and strongly depend on the testing direction and the specimen geometry. The plasmon energy, conversely, integrates the anisotropic response of the material. It is therefore not influenced

by the anisotropy or testing directions of the specimen. The relationship between  $E$  and  $E_p$  is not straightforward, particularly when comparing materials as dissimilar as pyrocarbons and fibres.  $E_p$  should rather be related to elastic properties obtained by integrating the various anisotropy directions of the pyrocarbons such as, for instance, nanoindentation.

## 5. CONCLUSIONS

A new parameter derived from Raman Microspectroscopy is proposed,  $FWHM_D$ , which is sensitive to low energy structural defects, i.e. defects removed by a 200°C heat treatment. They can be described as in-plane local dislocations or misorientations of the graphene layers. By using a two dimension diagram displaying both the structural ( $FWHM_D$ , as determined by RMS) and the textural (OA, from the SAED patterns) parameters, pyrocarbons were for the first time unambiguously and quantitatively differentiated.

In addition, the optical properties, i.e., the extinction angle, the optical phase shift and the ordinary and extraordinary reflectances, have accurately been determined at 550nm by means of the extinction curve method. These results are completed by the dielectric constants in and out-of-plane that were for the first time assessed by means of angular resolved EELS spectroscopy. These investigations concluded that most of the optical properties are mainly dependent on the texture of pyrocarbons, although some discrepancies between the anisotropy measured by optical and electronic microscopies still remain.

Moreover, the hybridization degree of the carbon atoms were assessed by means of angular resolved EELS spectroscopy. About 80% of the carbon atoms of the pyrocarbons are  $sp^2$ . The lack of pure  $sp^2$  carbon atoms, as compared to graphite, is explained by the presence of  $sp^3$ -like defects. The rippling of the graphene planes would be associated to the  $sp^3$ -like line defects propagating through the [100] and [210] axes of the graphene planes. Lower value of

the  $sp^2$  ratio is found for SL, which might be explained by the presence of pentagons in the matrix.

Finally, the plasmon energies of pyrocarbons were related to their tensile elastic modulus. The data show some similarities with those determined by Laffont et al. <sup>10</sup>, from thermoplastic-derived carbon materials. Some slight differences are although observed, which might be related to the high anisotropy of the elastic properties of pyrocarbons.

### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to thank M. Couzi from LPCM, Talence, and M. Delhaes from CRPP, Pessac, for fruitful discussions. They are also greatly indebted to Snecma and CNRS for providing grants to JMV and AM. Finally the Conseil regional d'Aquitaine is acknowledged for its financial support for the purchase of the photo-spectroscopic equipment.

### REFERENCES

\* Corresponding author. Xavier Bourrat. University of Bordeaux 1, Laboratoire des composites Thermo-Structuraux, 3 allée de La Boétie, F-33 600 Pessac. E-mail: bourrat@lcts.u-bordeaux.fr. Tel: (33) 5 56 84 47 15.

1. M.L. Lieberman, H.O. Pierson, Carbon **12** 233 (1974).
2. X. Bourrat, A. Fillion, R. Naslain, G. Chollon, M. Brendlé, Carbon **40** 2931 (2002).
3. R.J. Diefendorf, W.E. Tokarsky, US Air Force report AFML-TR-72-133 (1972).
4. X. Bourrat, B. Trouvat, G. Limousin, G. Vignoles, F. Doux, J. Mater. Res. **15** (1) 92 (2000).
5. B. Reznik, K.J. Hüttinger, Carbon **40** 617 (2002).

6. H. Le Poche, X. Bourrat, M.A. Dourges, G.L. Vignoles, F. Langlais, Proceedings of the 5<sup>th</sup> Int. Conf. On High Temperature Ceramic Matrix Composites (HTCMC-5), M Singh, R J Kerans, E Lara-Curzio and R Naslain eds, the American Ceramic Society, Waterville, Ohio, 81 (2004).
7. M. Dumont, G. Chollon, M.A. Dourges, R. Pailler, X. Bourrat, R. Naslain, J.L. Bruneel, M. Couzi, Carbon **40** 1475 (2002).
8. P. Lespade, A. Marchand, M. Couzi, F. Cruege, Carbon **22** (4-5) 375 (1984).
9. J.M. Vallerot, X. Bourrat, Proceeding at International Conference Carbon'03, 2003, in Oviedo, Spain, the American Carbon Society, CD-ROM © (2003), Omnipress.
10. L. Laffont, M. Monthieux, V. Serin, Carbon **40** 767 (2002).
11. O. Féron, F. Langlais, R. Naslain, J. Thébault, Carbon **37** (9) 1343 (1999).
12. G.L. Vignoles, F. Langlais, C. Descamps, A. Mouchon, H. Le Poche, N. Reuge, N. Bertrand, Proceeding at International Conference, Metallurgical Coatings and Thin Films 2004, San Diego, Ca, USA, (2004).
13. F. Tuinstra, J. Koenig, Journal of Composite Materials **4** 492 (1970).
14. T. Jawhari, A. Roid, J. Casado, Carbon **33** (11) 1561 (1995).
15. Y. Kawashima, G. Katagiri, Phys. Rev. B **59** (1) 62 (1999).
16. I. Pócsik, M. Hundhausen, M. Koós, L. Ley, Journal of Non-Crystalline Solids **227-230** (2) 1083 (1998).
17. C. Thomsen, S. Reich, Phys. Rev. B **59** (10) 6585(1999).
18. R. Saito, A. Jorio, A.G. Souza-Filho, A. Grueneis, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Physica B **323** (1-4) 100(2002).
19. R. Saito, A. Jorio, A.G. Souza-Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, M.A. Pimenta, Phys. Rev. Lett. **88** (2) 027401-1 (1999).

20. J.M. Vallerot, G. Chollon, M. Couzi, X. Bourrat., Proceeding at International Conference Carbon'04, in Newport, USA, the American Carbon Society, CD-ROM © 2004, Omnipress.
21. J.M. Vallerot, Post Graduate Thesis N°2875 University of Bordeaux 1, (2004).
22. L. Laffont, Thesis N°, Paul Sabatier University, Toulouse, 2002.
23. N.D. Browning, J. Yuan, L.M. Brown, Ultramicroscopy **38** 291 (1991).
24. R. Lossy, D.L. Pappas, R.A. Roy, J.P. Doyle, J.J. Cuomo, J. Bruley, Journal of Applied Physics **77** (9) 4750 (1995).
25. S. Ergun, J.B. Yasinsky, J.R. Townsend, Carbon **5** 403 (1967).
26. D.L. Greenaway, G. Harbeke, F. Bassani, E. Tosatti, Phys. Rev. **178** (3) 1340(1969).
27. J.D. Fitz Gerald, G.H. Taylor, G.M. Pennock, Carbon **32** R1389 (1994).
28. A. Oberlin, Carbon **40** 7 (2002).
29. B. Granoff, Carbon **12** 681 (1974).
30. C. Sauder, J. Lamon, R. Paillet, Submitted to Carbon.
31. J.N. Rouzaud, A. Oberlin, C. Beny-Bassez, Thins Solid Films **105** 75 (1983).
32. B. Reznik, D. Gerthsen, K.J. Hüttinger, Carbon **39** 215 (2000).
33. H. Hiura, T.W. Ebbesen, J. Fujita, K. Tanigaki, T. Takada, Nature **R367** 148(1994).
34. X. Bourrat, J. Lavenac, F. Langlais, R. Naslain Carbon **39** 2369 (2001).

## TABLE CAPTIONS

TABLE I.  $A_e$ ,  $\delta$ ,  $R_o$  and  $R_e$ , deduced from the extinction curves.  $A_e'$  is the visually-measured extinction angle, and  $OA$  the orientation angle determined by SAED with a 100 nm aperture.

TABLE II. Full Width at Half Maximum of the D band of the pyrocarbons ( $\pm$  standard deviation).

TABLE III. Classification of pyrocarbons showing various textural/structural domains.

TABLE IV.  $Sp^2$  hybridization ratio of the principal pyrocarbon families from angular-resolved EELS spectroscopy.

TABLE V. Plasmon energy and Young's Modulus of pyrocarbons.

## FIGURE CAPTIONS

FIG. 1. Angular resolved EELS geometry

FIG. 2. The incident polarized wave P is reflected in two waves along the two main directions of graphite. These two waves interfere onto the plane of the analyser when rotated to an angle  $\theta$  from the crossed position.

FIG. 3. Normalized extinction curves of pyrocarbons. The first minima corresponds to the extinction angle.

FIG. 4. Relationships between Ae measured at 550nm and Re/Ro a), and between OA and the optical phase shift  $\delta$  b).

FIG. 5. (a)-(f). Comparative optical features of the various pyrocarbons.

FIG. 6. First order Raman spectra of the various pyrocarbons. Arrows point out from left to right respectively the I, D, D'', G and D' bands.

FIG. 7. FWHM<sub>D</sub> of the various pyrocarbons as a function of the heat treatment temperature.

FIG. 8. FWHM<sub>D</sub> of the ReL and RL pyrocarbons as a function of L<sub>a</sub> and the heat treatment temperature.

FIG. 9. FWHM<sub>D</sub> of the various pyrocarbons as a function of OA.

FIG. 10. Dielectric constants parallel (a) and perpendicular (b) to the main local c axis. RL, ReL and SL pyrocarbons are compared to the graphite from Ceylan.

FIG. 11. Calculated averaged spectra of graphite and pyrocarbons.

FIG. 12. Relationship between the plasmon energy and the Young's Modulus of pyrocarbons.

The data are compared to those obtained by Laffont et al.,<sup>22</sup>, for carbon fibers.

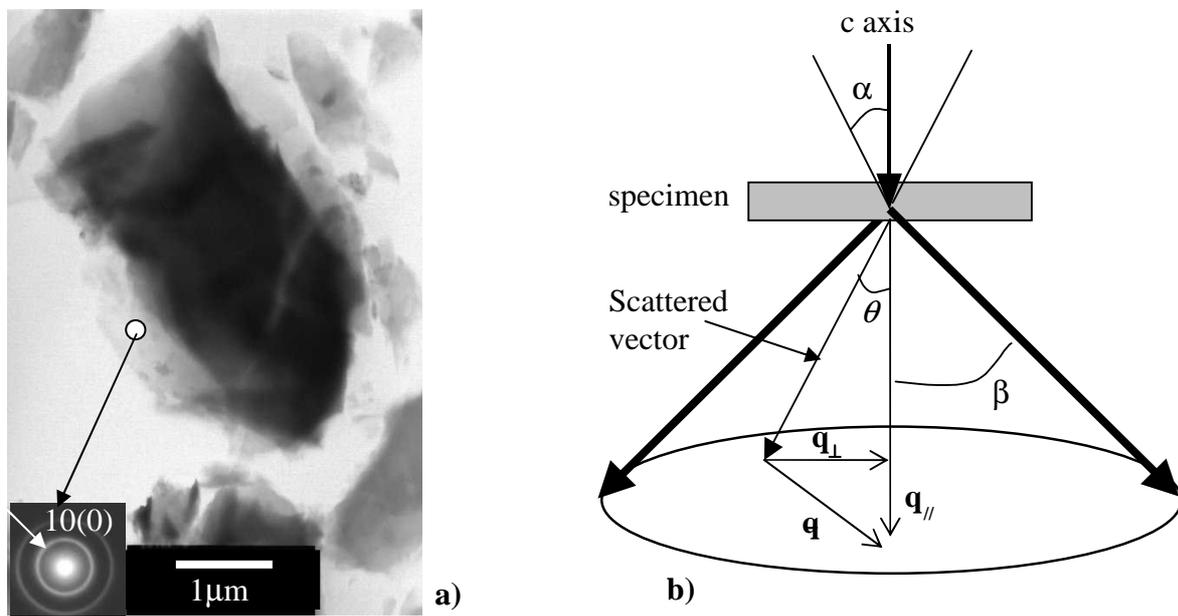


FIG. 1  
Angular resolved EELS geometry

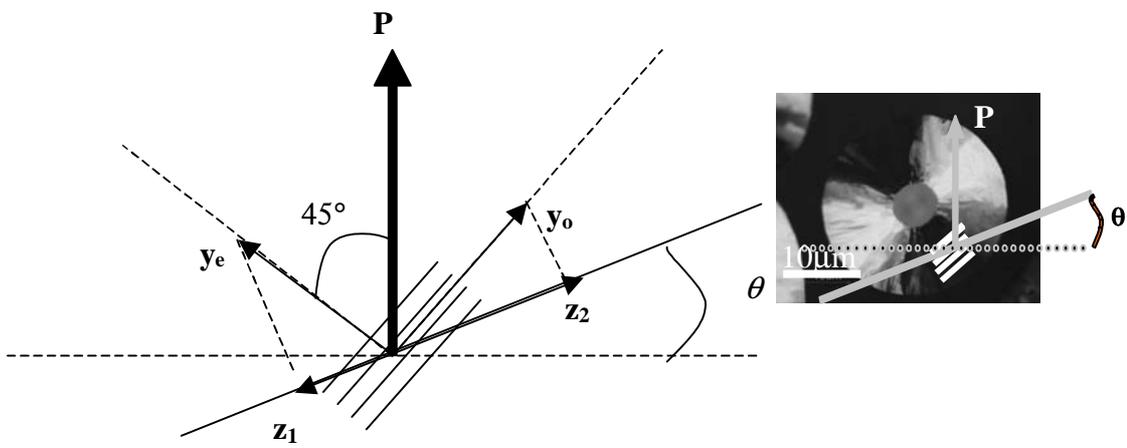


FIG. 2

The incident polarized wave **P** is reflected in two waves along the two main directions of graphite. These two waves interfere onto the plane of the analyser when rotated to an angle  $\theta$  from the crossed position

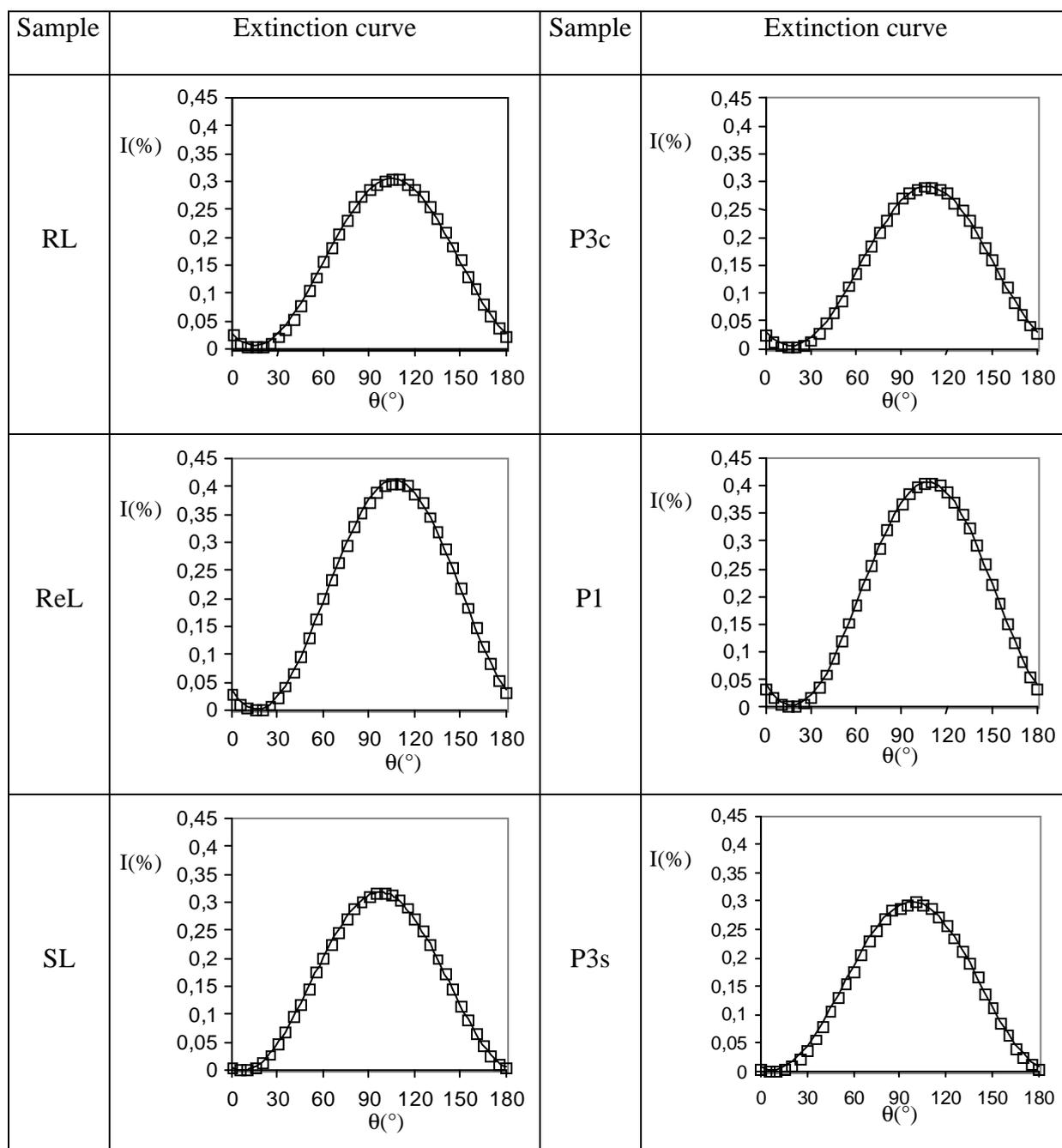


FIG. 3

Normalized extinction curves of pyrocarbons. The first minima corresponds to the extinction angle

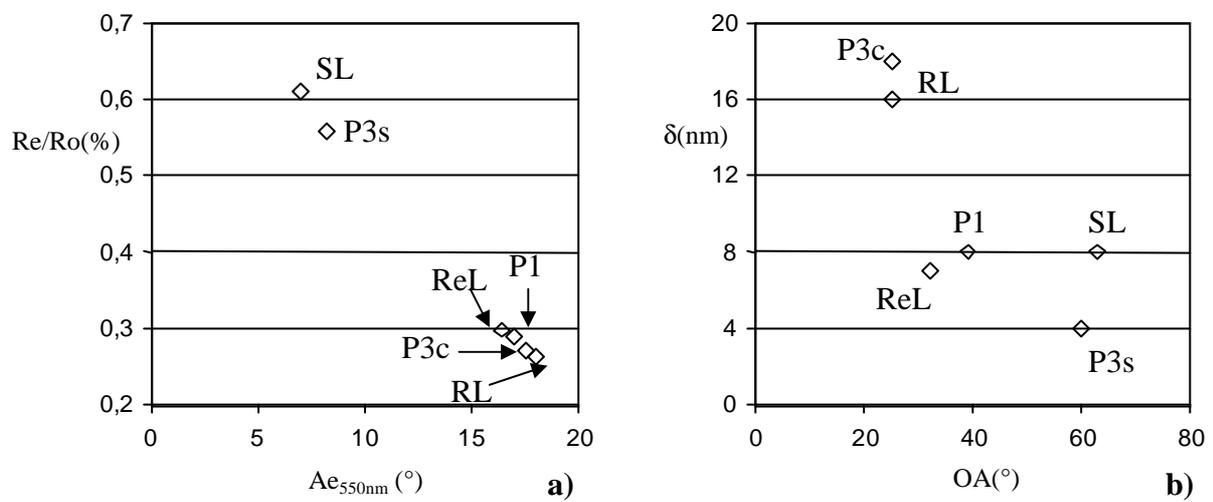


FIG. 4

Relationships between  $Ae$  measured at 550nm and  $Re/Ro$  a), and between  $OA$  and the optical phase shift  $\delta$  b).

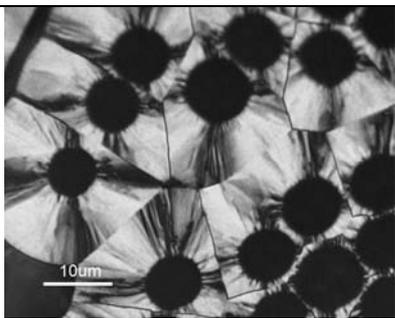
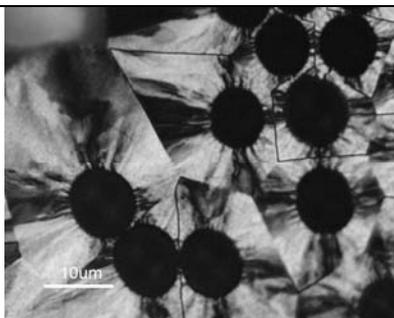
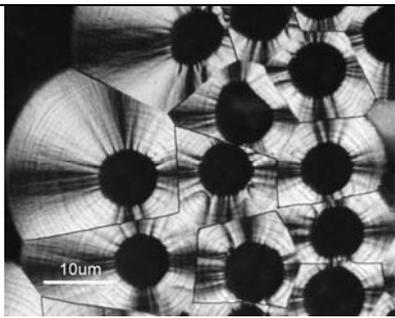
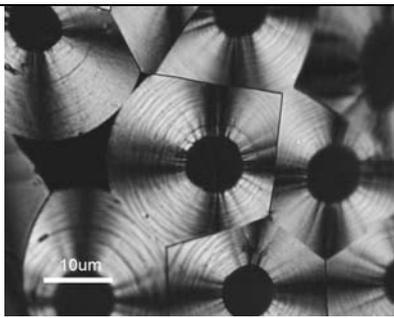
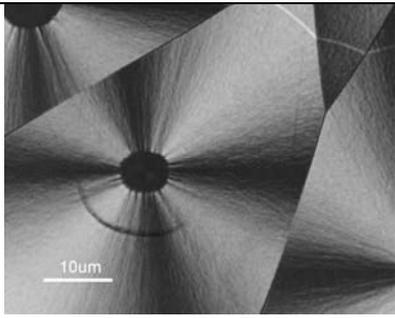
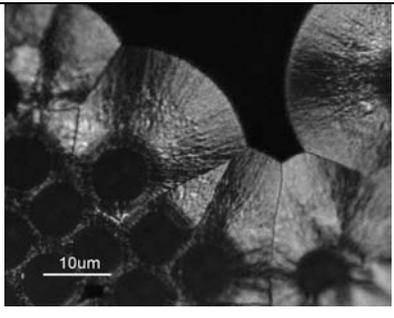
Sample	Optical Microscopy	Sample	Optical Microscopy
<b>a)</b> RL $Ae=18^\circ$		<b>d)</b> P3c $Ae=17^\circ$	
<b>b)</b> ReL $Ae=16.4^\circ$		<b>e)</b> P1 $Ae=17.5^\circ$	
<b>c)</b> SL $Ae=7^\circ$		<b>f)</b> P3s $Ae=8.2^\circ$	

FIG. 5

a-f. Comparative optical features of the various pyrocarbons

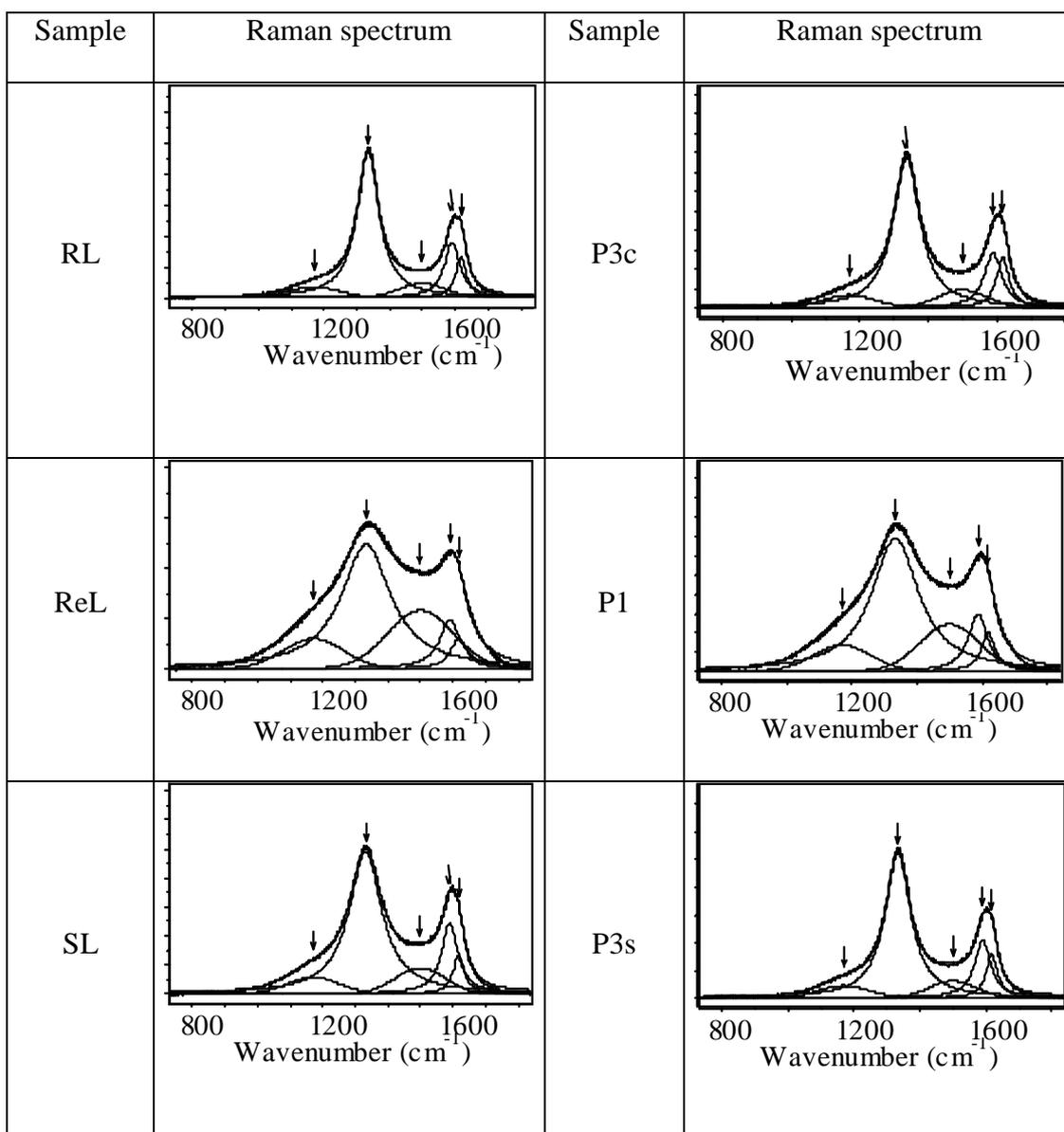


FIG. 6

First order Raman spectra of the various pyrocarbons. Arrows point out from left to right respectively the I, D, D', G and D' bands.

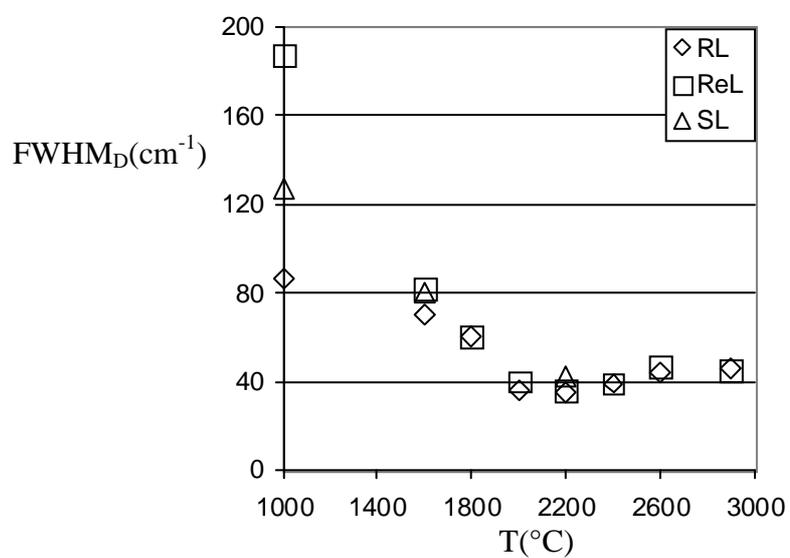


FIG. 7

FWHM<sub>D</sub> of the various pyrocarbons as a function of the heat treatment temperature

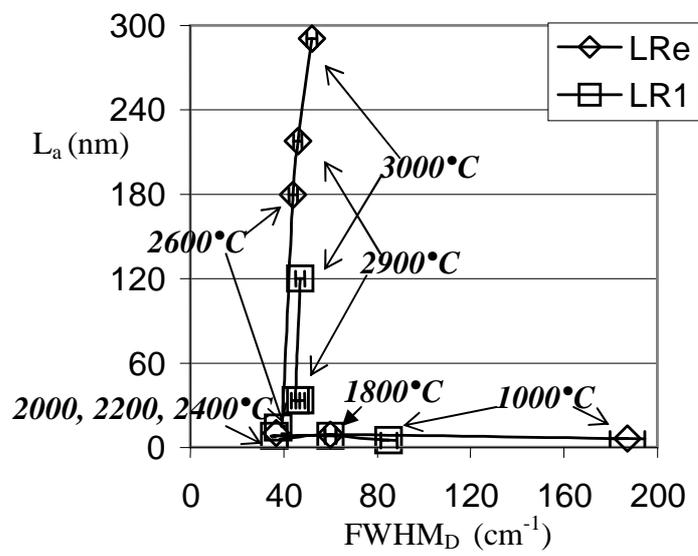


FIG. 8  
 $FWHM_D$  of the ReL and RL pyrocarbons as a function of  $L_a$  and the heat treatment temperature

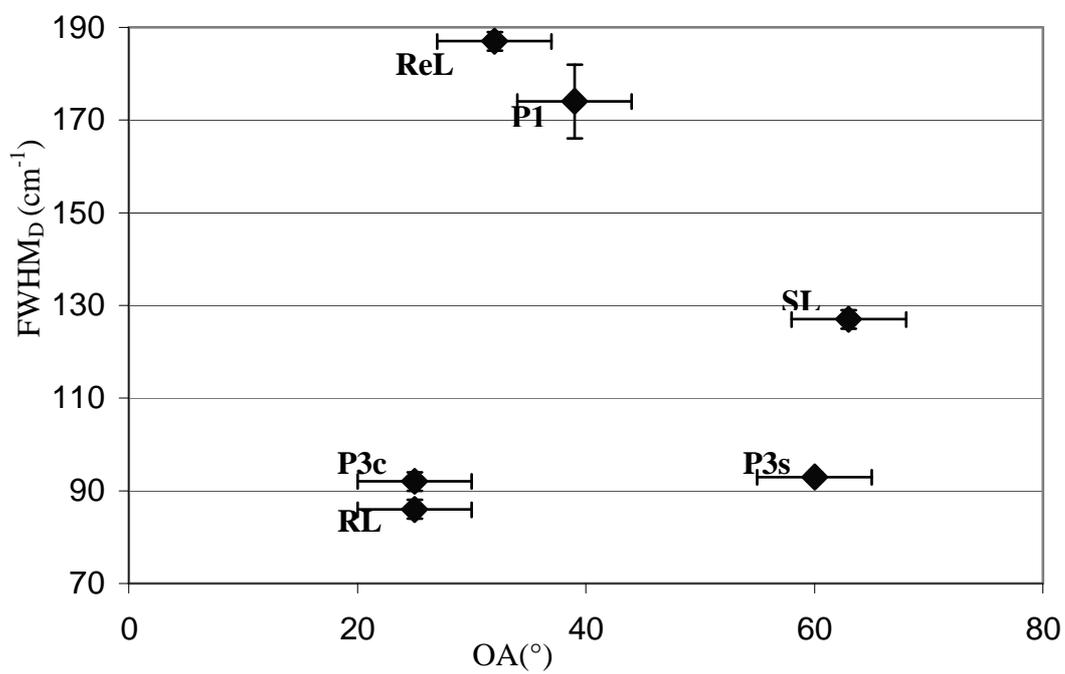


FIG. 9  
FWHM<sub>D</sub> of the various pyrocarbons as a function of OA.

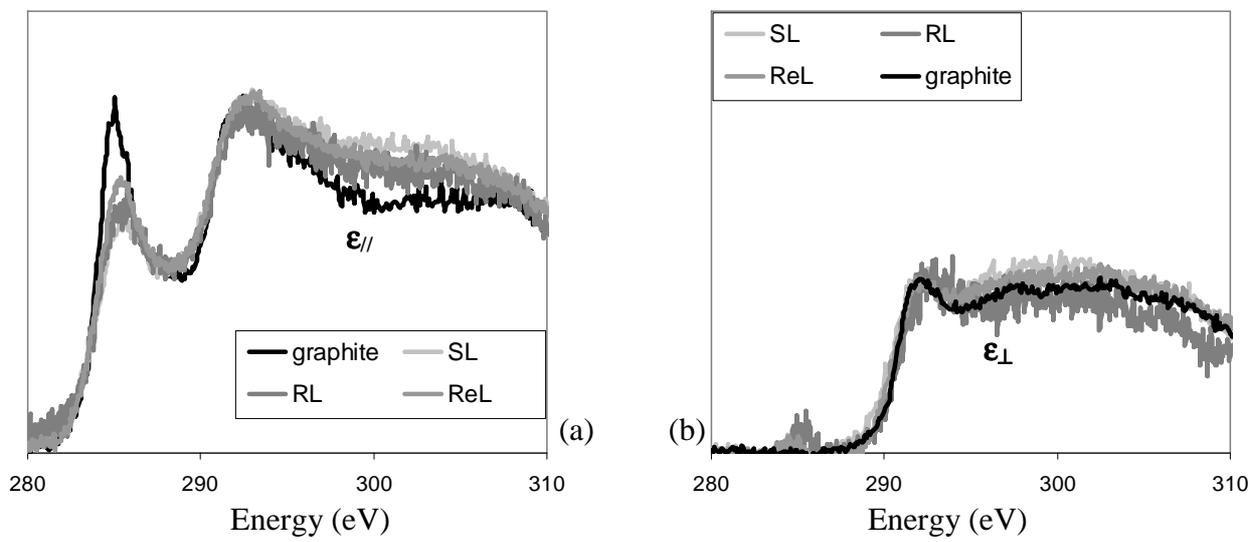


FIG. 10  
 Dielectric constants parallel (a) and perpendicular (b) to the main local c axis. RL, ReL and SL pyrocarbons are compared to the graphite from Ceylan

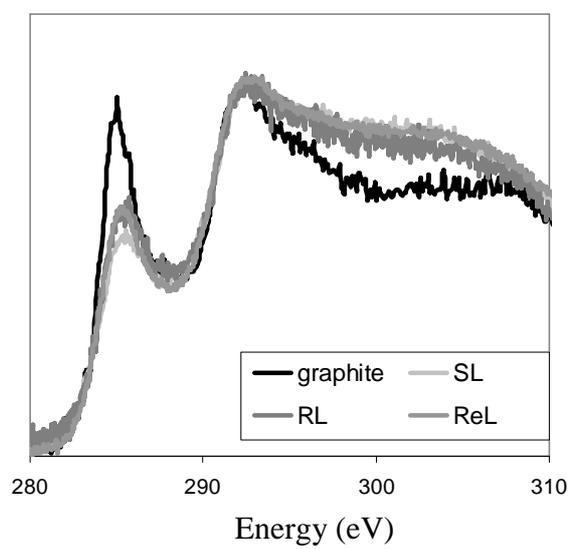


FIG. 11  
Calculated averaged spectra of graphite and pyrocarbons.

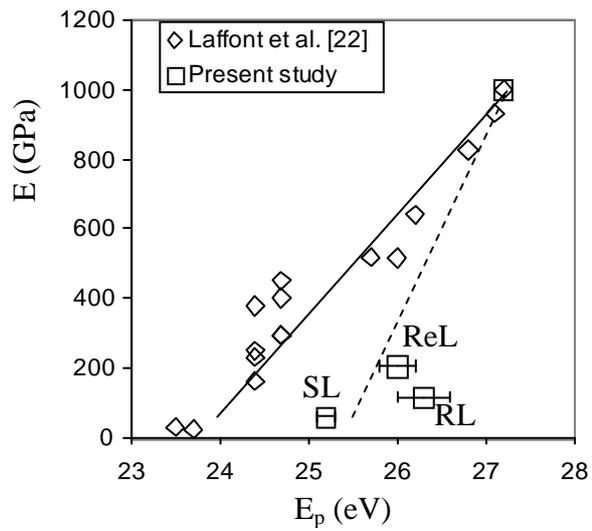


FIG. 12

Relationship between the plasmon energy and the Young's Modulus of pyrocarbons. The data are compared to those obtained by Laffont et al.,<sup>22</sup>, for carbon fibers.



## Extinction Curves

*Jean-Marie Vallerot, Xavier Bourrat\**

*University of Bordeaux 1, Laboratoire des composites Thermo-Structuraux, 3 allée de La Boétie, F-33 600 Pessac*

**Keywords :** A. pyrolytic carbon C. Optical Microscopy C. Modeling D. Optical properties

### **Abstract.**

This document presents a new accurate method to measure the extinction angle of pyrocarbons. It is established that the wavelength of the measurement is a very fundamental parameter to control. Moreover, it shows the origin of the optical phase shift observed, after projection in an analyzer, when a polarized beam is reflected by an absorbing media, and discusses the physical meaning of the extinction angle on the basis of calculations in an ideal case. Then optical phase shift, as well as ordinary and extraordinary reflectance are parameters to adjust in order to fit the ideal case to the experimental one. The reflectance coefficients obtained are very close to those measured by a more usual way.

1

---

<sup>1</sup> \*e-mail : [bourrat@lcts.u-bordeaux.fr](mailto:bourrat@lcts.u-bordeaux.fr) ; FAX : (33) 5 56 84 12 25

## 1. Introduction

With an optical microscope, carbon materials are usually observed through reflection because of their high absorption coefficients in the visible wavelengths. Then, most of the optical studies on Carbon/Carbon composites are done by reflection on polished samples. When a transverse cut of a single fiber with its pyrocarbon coating is observed through crossed Nicols, a Maltese's cross appears. By rotation of the analyser anticlockwise, the first quadrant is extinguished and then becomes bright again [1]. Bourrat et al. [2] defined the extinction angle  $A_e$  as the angle value for the minimum of intensity at  $45^\circ$ , it is expressed in degrees.  $A_e$  depends on the anisotropy of the pyrocarbon. The extinction angle technique is a fast way to distinguish a large numbers of pyrocarbons.

However, the accuracy of the method is limited because of two main reasons. Firstly, human eye can hardly appreciate a minima of intensity. Secondly, optical indices of graphitic materials are not constant through the visible, so results may change if the illuminant is a cold (Xenon) or a hot lamp. A new experimental method using a PARISS<sup>TM</sup> Spectrophotometer coupled with a NIKON<sup>TM</sup> Eclipse polarized microscope will be described, which permits to increase the spatial resolution, to select one wavelength for the measure and to prevent from the operator's fluctuations.

The physical meaning of the method was discussed by Oberlin [3] on the basis of the calculations of Bourrat et al. [2] which lead to a theoretical value of  $16.4^\circ$  at 550nm, while the experimental measures usually reach more than  $20^\circ$ . Detailed calculations are proposed and the results are related with the experimental measurements. Optical phase shift, ordinary and extraordinary reflectances are deduced from this procedure, and will be compared to those determined by a more usual way. Moreover, accurate value of  $A_e$  will be given and discussed for the pyrocarbons studied.

This publication is the full paper from the proceeding of vallerot et Bourrat [4] at Carbon'03.

---

## 2 Theoretical considerations

Let's consider a graphitic material concentrically deposited around a fibre. The angle between the c axis and the direction of polarization, noted P, is equal to 45°. A linearly polarized beam will be reflected through the two principle directions of the material: in the basal plane and parallel to the c axis. The two reflected waves have different amplitudes and a phase shift. These two waves will interfere after projection in the plane of the analyser as shown Figure 1.

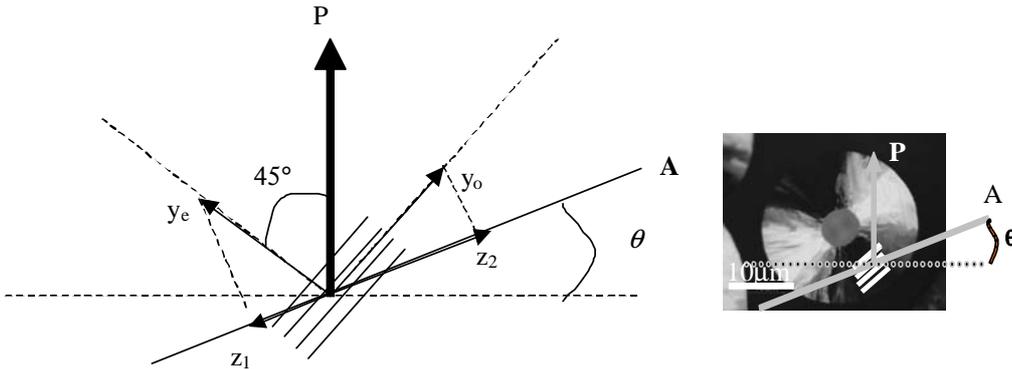


Figure 1

The incident polarized wave P is reflected in two waves along the two main directions of the graphite. These two waves will interfere onto the plane of the analyser, rotated by an angle  $\theta$  from its crossed position

From the Fresnel's equations of a plane polarized wave reflected by an absorbing material, one finds the reflection factor between the incident ( $E_i$ ) and the reflected ( $E_r$ ) beams:

$$r = \frac{E_r}{E_i} = \frac{\bar{n}_1 - \bar{n}_2}{\bar{n}_1 + \bar{n}_2}. \quad (2)$$

Where  $\bar{n}_1$  and  $\bar{n}_2$  are the complex indices of the incident and reflective media. If the polarization is perpendicular to the c axis of graphite and if the incident media is air. If  $n_o$  and  $k_o$  are the ordinary coefficients of refraction and absorption. Eq. 2 leads to the ordinary reflectance coefficient  $R_o$  and to the optical phase shift  $\phi_o$  between the incident and the reflected beam:

$$R_o = \|r\|^2 = \frac{(1-n_o)^2 + k_o^2}{(1+n_o)^2 + k_o^2} \quad \text{and} \quad \tan(\varphi) = \arg(r) = \frac{2k_o}{1-n_o^2 - k_o^2}. \quad (3)$$

If the polarization is parallel to the c axis, one finds:

$$R_e = \|r\|^2 = \frac{(1-n_e)^2}{(1+n_e)^2} \quad \text{and} \quad \tan(\varphi) = 0. \quad (4)$$

Where  $n_e$  is the extraordinary indice of refraction. In fact, in the visible, the extraordinary coefficient of absorption is equal to zero. Thus, the phase shift between the ordinary and extraordinary reflected waves is equal to  $\varphi_o$ . This is the optical phase shift observed when a graphite-like material is observed under crossed Nicols.

If  $I_0$  is the amplitude of the incident beam of pulse  $\omega$ ,  $y_e$  and  $y_o$  the reflected beams in the two directions and  $z_1$  and  $z_2$  the projections of  $y_e$  and  $y_o$  in the plane of the analyzer, one finds:

$$y_e = \sqrt{R_e \cdot I_0} \cdot \cos(45) \cdot e^{j\omega t} \quad \text{and} \quad y_o = \sqrt{R_o \cdot I_0} \cdot \sin(45) \cdot e^{j\omega t} \cdot e^{j\varphi},$$

$$z_1 = y_e \cdot \sin(45 - \theta) \quad \text{and} \quad z_2 = y_o \cdot \cos(45 - \theta),$$

$$z = z_1 - z_2 = \frac{\sqrt{2I_0}}{2} \cdot e^{j\omega t} \cdot (\sqrt{R_e} \cdot \sin(45 - \theta) - \sqrt{R_o} \cdot e^{j\varphi} \cdot \cos(45 - \theta)). \quad (5)$$

Finally, from Eq. 5 the amplitude  $I(\theta) = z \cdot z^*$  is found to be:

$$I(\theta) = \frac{I_0}{2} \cdot [R_e \cdot \sin^2(45 - \theta) + R_o \cdot \cos^2(45 - \theta) - 2\sqrt{R_e \cdot R_o} \cdot \sin(45 - \theta) \cdot \cos(45 - \theta) \cdot \cos(\varphi)]. \quad (6)$$

Where  $R_e$  and  $R_o$  are the extraordinary and ordinary reflectances,  $I_0$ , the absolute incident intensity,  $\theta$ , the rotating angle of the analyser from the crossed polarization position,  $\lambda$  the wavelength of the measurement and  $\delta$ , the optical phase shift, between the ordinary and extraordinary reflected waves. From this equation, the theoretical curve of extinction ( $2I/I_0$ ) can be plotted for several wavelengths, using the optical indices of graphite measured by Greenaway et al. [5]. Focalizing on

the 22-28° window, the first minimum of the extinction curve, corresponding to the angle of extinction, is shifted toward higher values as the wavelength increases ( $A_e=24^\circ$  at 450nm and  $26^\circ$  at 750nm) Figure 2.

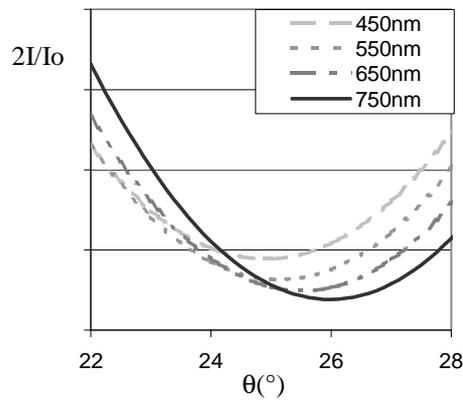


Figure 2  
Shift of the curve of extinction as the wavelength increases

The value of the extinction angle for graphite or pyrocarbons will therefore vary whether the light source is an halogen or a xenon lamp. This discrepancy has been solved using a spectrometer mounted on the microscope, allowing the measurement of the extinction curve at 550nm. All the curves were recorded at 550nm, since many optical indices of graphitic materials have been measured at this wavelength, for instance by Greenaway et al. [5] and Ergun et al. [6].

An accurate value of  $A_e$  is therefore obtained after a fit of the complete curve,  $A_e$  corresponding to the first minimum of the function  $I=f(\theta)$ . Other parameters,  $R_e$ ,  $R_o$  and  $\varphi$  can also be deduced from the extinction curve fit, the absolute intensity  $I_0$  being calibrated beforehand.

In order to prevent intensity fluctuations from the light source,  $I_0$  was calibrated using an hexagonal-SiC monocrystal orientated along the (0001) direction before the analysis of each sample. The reflected intensity was recorded from the SiC specimen from  $\theta=0$  (crossed polars) to  $\theta=\pi$  with a  $\pi/36$  step. The absolute intensity value  $I_0$  at 550 nm was then given by:

$$I_{0(550nm)}(\theta) = \frac{I_{SiC}(\theta)}{R_{SiC(550nm)} \cdot (\sin(\theta))^2}$$

where  $I_{SiC}(\theta)$  is the intensity measured at  $\theta$ ,  $R_{SiC}$  is the reflectance coefficient for SiC at 550nm.

### 3. Experimental

Various Carbon/Carbon composites with different kinds of pyrocarbons were studied. These carbons were elaborated from Chemical Vapor Deposition and Thermal gradient Chemical Vapor Infiltration industrial or laboratory processes. Transverse cuts of these composites were polished with a semi-automatic polishing machine from STRUERS. The ultimate step was completed with a 1 $\mu$ m diamond abrasive. Table 1 resumes the origin of each sample. Whether the aspect of their Maltese cross through crossed, pyrocarbons were called Rough laminar, Regenerative laminar, Smooth laminar or dark laminar, according to the works of Granoff [7] and Lieberman et Pierson [8] completed by Bourrat et al. [9].

Table 1 Definitions of the names and elaboration processes of the samples

<i>Sample</i>	<i>Process</i>
ReL 1	CVD/CVI
ReL 2	CVD/CVI
ReL 3	CVD/CVI
ReL 4	TGCVD
ReL 5	CVD/CVI
SL 1	CVD/CVI
SL 2	CVD/CVI
SL 3	CVD/CVI
SL 4	CVD/CVI
SL 5	CVD/CVI
SL 6	CVD/CVI
SL 7	CVD/CVI
SL 8	CVD/CVI
RL 1	CVD/CVI
RL 2	CVD/CVI
RL 3	CVD/CVI
RL 4	CVD/CVI

DL	CVD/CVI
----	---------

The system used consisted of a NIKON ECLIPSE microscope mounted with a X100 objective, an infra-red filter, an halogen light source, and two rotating polariser/analyser. The photo-spectrometer is a PARISS system, with a Pelletier cooled analyser. The resolution was about 0.1 nm at the wavelentgh, and the analysed area was  $0.162 \times 0.255\mu\text{m}^2$ .

A uniform cylindrical layer of pyrocarbon deposited on an isolated fiber is examined from the cross section of a composite. The selected area of the coating is taken at an angle of  $\pi/4$  between the growth direction and the incident light polarization (**P**). The linearly polarized beam is reflected along the two main directions of the material, i.e. parallel,  $\mathbf{y}_o$  and perpendicular,  $\mathbf{y}_e$  to the basal planes (Figure 1). The two reflected waves have different amplitude and phase shift. They both interfere after projection ( $\mathbf{y}_e \rightarrow \mathbf{z}_1$ ,  $\mathbf{y}_o \rightarrow \mathbf{z}_2$ ) onto the plane of the analyzer, rotated by an angle  $\theta$  from the crossed polarization position (Figure 1).

Ordinary and extraordinary reflectance coefficients were determined on the transverse cut with the incident beam polarized parallel and perpendicular to the anisotropy plane. The polarization of the incident beam is North-South, so ordinary and extraordinary reflectance coefficients were measured respectively at  $\theta=90^\circ$  and  $0^\circ$ .

In addition, Orientation Angle of each matrix will be given. These values were obtained by the Selected Area Electronic Diffraction technique, using a  $0,1\mu\text{m}$  diameter diaphragm of selection.

#### 4. Results

The normalized extinction curves ( $I(\theta)/I_o$ ) at 550 nm of the various pyrocarbon materials are reported in Figure 3.

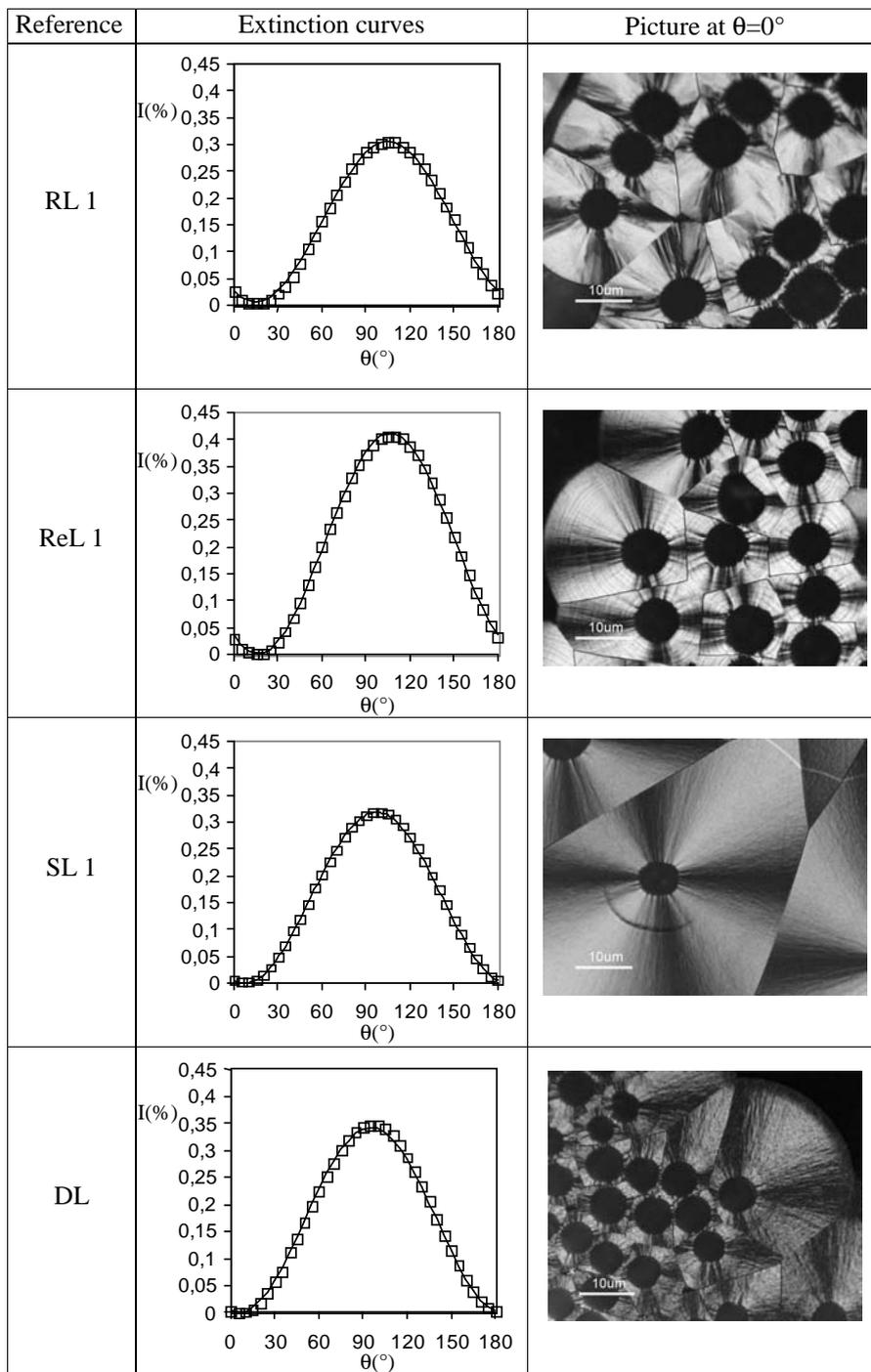


Figure 3

Normalized extinction curves of the four main types of pyrocarbons. Experimental points (full squares) are fitted by the full-line curves. Corresponding pictures of the pyrocarbons under crossed polars are also presented.

The optical parameters have been determined from the fit of the  $I(\theta)/I_0$  functions, i.e. the extinction angle  $A_e(^\circ)$ , the phase shift  $\delta$  (nm), the ordinary and extraordinary reflectances  $R_o$  and  $R_e$  (%). They are listed in Table 2 together with the corresponding OA value (as measured by DEAS). All the extinction curves have a similar shape, in agreement with equation (6). However, the positions of the maxima and minima vary, from one pyrocarbon to another, as well as the absolute intensity value (higher for ReL and P1 than for the other materials).

Table 2  $A_e$ ,  $\delta$ ,  $R_o$  and  $R_e$ , are deduced from the extinction curves.  $A_e'$  is the usual extinction angle value (visually-measured), and OA the orientation angle determined with a  $0,1\mu\text{m}$  diaphragm by SAED.

<i>Sample</i>	<i>Ae' (°)</i>	<i>Ae (°)</i>	<i>δ(nm)</i>	<i>R<sub>o</sub>(%)</i>	<i>R<sub>e</sub>(%)</i>	<i>OA(°)</i>
ReL 1	19-20	17,5	8	32,1	8,7	39
ReL 2	19-20	15,3°	9	32,4	10,6	39
ReL 3	19-20	16,4°	7	31,9	9,5	34
ReL 4	19-20	15,1°	9	30,8	10,2	?
ReL 5	19-20	14,3°	11	28,2	10,1	27
SL 1	10-11	8,8°	3	20,9	11,2	49
SL 2	10-11	8,2°	4	18,8	10,5	60
SL 3	10-11	9,2°	4	23,5	12,2	47
SL 4	10-11	7,8°	0	21,0	12,1	58
SL 5	10-11	7,4°	4	18,0	10,6	50
SL 6	10-11	7,0°	8	19,7	12,0	63
SL 7	10-11	8,3°	5	22,8	12,6	74
SL 8	10-11	8,6°	3	19,8	10,3	63
RL 1	19-20	17,0°	18	22,8	6,6	25
RL 2	19-20	15,1°	19	23,3	7,8	23
RL 3	19-20	18,0°	16	22,5	5,9	25
RL 4	19-20	16,0°	16	21,6	6,8	23
DL	5-6	5,3°	2	20,3	14,0	90

The extinction angles measured at 550nm are lower than those visually assessed ones ( $A_e$  usually reaches  $20^\circ$  for anisotropic materials, as shown by Bourrat et al. [2]). The calculated extinction angles increase with the wavelength because of the variation of the optical indices of graphite

within the visible range (e.g. the optical indices measured by Greenaway et al. [5]). In the present case,  $Ae'$  was obtained by mean of an Halogen lamp, i.e. at wavelengths higher than that used for the spectroscopic measurements. This feature indicates that the optical indices of pyrocarbons vary similarly to those of graphite throughout the visible spectrum and that the extinction angle measurement of pyrocarbons should be done at a precise wavelength.

Since extraordinary absorption indice of graphite is equal to zero in the visible [5, 6], the theoretical optical phase shift of graphite can be calculated thanks to eq.7.

$$\varphi = -\arctan\left(\frac{2.k_o}{1-n_o^2-k_o^2}\right) \quad (7)$$

Optical phase shifts obtained from the extinction curves agree well with the theoretical values for graphite at 550nm (25nm, when considering the optical indices determined by Greenaway et al. [5], or 41nm after Ergun et al. [6]). Moreover, the experimental values are very close to the optical phase shift measured by Fitz Gerald et al. [10] from a mesophase using a Berek compensator (50nm). However, they are significantly lower than the values given for pyrocarbons by Oberlin [3] using a  $\lambda$  retarder plate and the Michel-Levy standard table [300-400nm].

Results from  $Ae_{550}$ , Figure 4.a), show three main groups of pyrocarbons.

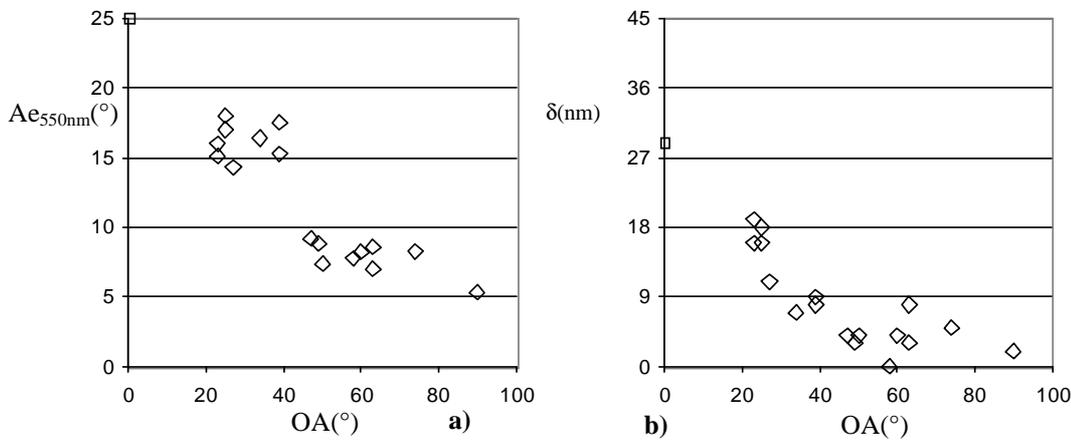


Figure 4

Variation a) of the extinction angle and b) of the optical phase shift versus the orientation angle. Values of graphite, at  $OA=0^\circ$ , are deduced from the optical constants of Greenaway et al. [5]

- $14 < A_{e550} < 19^\circ$  Rough and Regenerative Laminars all belong to the anisotropic pyrocarbons, even if their OA values can reach almost  $40^\circ$ .
- $7 < A_{e550} < 10$  Smooth Laminars fulfill this condition. Their OA vary from  $40^\circ$  up to  $80^\circ$ .
- $A_{e550} \approx 5^\circ$  Dark Laminar exhibits the lowest anisotropy of all the pyrocarbons of this study.

Even if values are lower than with the classical technique, the results are in agreement with previous ones from Bourrat et al. [2]. The optical phase shift ( $\delta$ ) is also found to vary approximately linearly with the anisotropy as measured by electronic diffraction. As  $\delta$  is the phase shift between the beams reflected along and perpendicular to the graphene planes, its value must decrease from the graphite one down to zero for isotropic materials, as the anisotropy is lowering. This is experimentally checked in Figure 4.b).

Ordinary and extraordinary reflectance coefficients deduced from the extinction curves ( $R_o$  e.c. and  $R_e$  e.c.) are found to be equivalent to the one measured by a classical way ( $R_o$  cl. and  $R_e$  cl.), Figure 5.

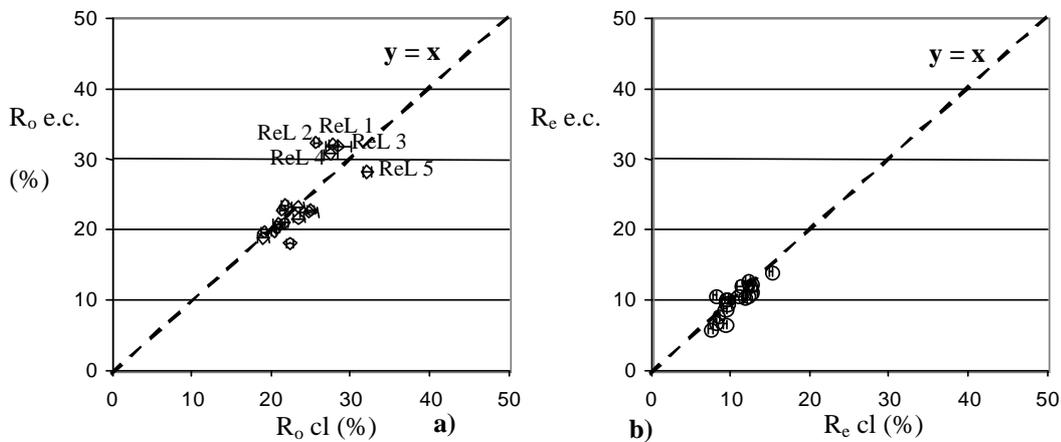


Figure 5

Relations between a) the ordinary and b) the extraordinary reflectance coefficients determined at 550nm by means of the curves of extinction (c.o.e) or by the usual way (cl)

It must be noted that all regenerative-like pyrocarbons exhibit a higher ordinary reflectance coefficient, Figure 5.a), whether there exists no gap in the  $R_e$  values, Figure 5.b). This might explain the  $A_e=f(OA)$  step-like diagram of Figure 4.a). Referring to their OA values (lower than RL), ReL pyrocarbons would normally exhibit intermediate values of  $A_e$  (from 10 to 14°). However, their high ordinary reflectance coefficients make the extinction angle values overcoming 14°. This creates a step in the  $A_e=f(OA)$  diagram and means that the extinction angle technique is not only anisotropy dependent.

## 5. Conclusions

An accurate method for the determination of the extinction angle of pyrocarbons is described, which is based on the modelisation of the extinction curves. A theoretical upper limit of 24.8° for the measure is derived from the calculation of the extinction curve of graphite. This agrees with the experiment, as the experimental extinction angles reach 18-19°. Three other parameters are deduced from the extinction curves:

- The ordinary and extraordinary reflectance coefficients were found to be close to the values measured by the usual way.
- The optical phase shift of pyrocarbons is coherent with theoretical value of graphite and measurements on mesophase with a Berek's compensator. It is linearly related to the anisotropy.

The step-like  $A_e=f(OA)$  diagram suggests that the extinction angle technique might not be an exclusive function of anisotropy. Further works on the electronic properties of pyrocarbons are needed to clear this point.

## Acknowledgements

The authors thank Snecma and CNRS for their grant to JMV, and the Conseil Régional d'Aquitaine for financial support to the PARISS system.

## References

1. Diefendorf RJ, Tokarsky WE. The relationships of structure to properties in graphite fibers part I. US Air Force report; AFML-TR-72-133, 1972
2. Bourrat X, Trouvat B, Limousin G, Vignoles G, Doux F. Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarized light. *J. Mater. Res.* 2000; 15 (1): 92-101
3. Oberlin A. Pyrocarbons. *Carbon* 2002; 40 (1): 7-24
4. Vallerot JM, Bourrat X. Optical anisotropy measurement of pyrocarbons. Proceeding at Carbon'03 in Oviedo.
5. Greenaway DL, Harbeke G, Bassani F, Tosatti E. Anisotropy of the Optical Constants and the Band Structure of Graphite. *Physical Review* 1969; 178 (3): 1340-8
6. Ergun S, Yasinsky JB, Townsend JR. Transverse and longitudinal properties of graphite. *Carbon* 1967; 5 (4): 403-8
7. Granoff B. Microstructures of carbon-felt/carbon-matrix composites. *Carbon* 1974; 12 (6): 681-3
8. Lieberman ML, Pierson HO. Effect of gas phase conditions on resultant matrix pyrocarbons. *Carbon* 1974; 12 (3) 233-42
9. Bourrat X, Fillion A, Naslain R, Chollon G, Brendlé M. Regenerative Laminar Pyrocarbon. *Carbon* 2002; 40 (15): 2931-45
10. Fitz Gerald JD, Taylor GH, Pennock GM. Microstructure of hydrogenated coal-tar pitches. *Carbon* 1994; 32 (7): 1389-95

## Figure captions

### Figure 1

The incident polarized wave P is reflected in two waves along the two main directions of the graphite. These two waves will interfere onto the plane of the analyser, rotated by an angle  $\theta$  from its crossed position

### Figure 2

Shift of the curve of extinction as the wavelength

### Figure 3

Normalized extinction curves of the four main types of pyrocarbons. Experimental points (full squares) are fitted by the full-line curves. Corresponding pictures of the pyrocarbons under crossed polars are also presented

### Figure 4

Variation a) of the extinction angle and b) of the optical phase shift versus the orientation angle. Values of graphite, at  $OA=0^\circ$ , are deduced from the optical constants of Greenaway et al. [5]

### Figure 5

Relations between a) the ordinary and b) the extraordinary reflectance coefficients determined at 550nm by means of the curves of extinction (c.o.e) or by the usual way (cl)

## Table captions

### Table 1

Definitions of the names and elaboration processes of the samples

### Table 2

$A_e$ ,  $\delta$ ,  $R_o$  and  $R_e$ , are deduced from the extinction curves.  $A_e'$  is the usual extinction angle value (visually-measured), and  $OA$  the orientation angle determined with a  $0,1\mu\text{m}$  diaphragm by SAED.

# UV Raman of pyrocarbons, interests in the deconvolution of visible Raman spectra

Jean-Marie Vallerot.<sup>1</sup>, Georges Chollon.<sup>\*1</sup>, Michel Couzi.<sup>2</sup> and Xavier Bourrat.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> University of Bordeaux 1, Laboratoire des composites Thermo-Structuraux, 3 allée de la Boétie, 33 600 Pessac, France

<sup>2</sup> University of Bordeaux 1, Laboratoire de Physico-Chimie Moléculaire, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

## ABSTRACT

This work is focused on the comparison of the first order Raman features of pyrocarbons, recorded with both UV (325 nm) and visible (632.8 nm) excitations. Several main results arise. Firstly, as expected, the frequency of the disorder induced D mode is shifted to higher frequency and its intensity strongly decreases with increasing laser energy. Secondly, the frequency and FWHM of the  $E_{2g}$  mode determined from a graphitized pyrocarbon are identical for both exciting wavelengths. Accordingly, for each as-deposited pyrocarbon, the UV spectral parameters of the  $E_{2g}$  mode were used to fit the spectrum recorded with the 632.8 nm wavelength. The results suggest the presence of a rather intense disorder D' mode in the visible spectra of pyrocarbons. The lack of the D' component in the fitting procedure indeed leads to a misfit of the frequency of the  $E_{2g}$  mode.

**Keywords.** Raman spectroscopy Composites Electron-phonon interactions

---

\* Georges Chollon. Laboratoire des Composites thermosturcturaux, Allée de la Boetie, F-33600 Pessac, France. Fax : (33) 5 56 84 12 25. Email : chollon@lcts.u-bordeaux1.fr.

## INTRODUCTION

Pyrocarbons have been extensively studied through the past decades because of their numerous technological applications. Due to its high sensitivity to structural disorder, Raman Microspectroscopy is a non-destructive and local analysis particularly suited to the characterisation of pyrocarbons. As other graphite-like materials, their first order spectrum exhibits the following main features :

- The in-plane mode with  $E_{2g}$  symmetry, first identified from a graphite single crystal at a wavelength of  $1575\text{ cm}^{-1}$  by Tuinstra and Koenig [1],
- The disorder induced D mode [1], observed at  $\approx 1330\text{ cm}^{-1}$  for a laser excitation of  $1.97\text{ eV}$  (wavelength  $632.8\text{ nm}$ ),
- The D' mode, found at about  $1500\text{ cm}^{-1}$  [2].

When the pyrocarbons are heat treated, a D' band clearly appears around  $1620\text{ cm}^{-1}$ . Moreover, if the incident light is polarized perpendicularly to the planes (E//c), a sharp "A" band at  $867\text{ cm}^{-1}$  is observed. This feature might be a vibrational mode with "out-of-plane" atomic displacements [3]. In their study of graphite edge planes with E//c, Kawashima and Katagiri indeed reported the presence of this band, which is not predicted by the space group theory when assuming a  $D_{6h}^4$  symmetry. According to these authors [4], the zone-center  $A_{2u}$  Infrared-active mode becomes  $A_1$  Raman and Infrared active, due to a nonplanar atomic arrangement in graphite ( $C_{6v}^4$  symmetry) [4].

For a few years, the dispersive effect of the D mode has been explained by resonant phenomena occurring between electrons and phonons having the same wave vector near the K

point of the Brillouin zone [5]; this was known as the  $k = q$  quasi selection rule. This dispersive effect is now rather attributed to a double resonance Raman scattering mechanism (DRRS) [6].

Most of the features in the spectra of  $sp^2$  carbonaceous materials (e.g. the D, D' and D'' bands) can be predicted by means of the DRRS theory [7]. The phonon modes experimentally observed for a laser energy  $E_L < 3$  eV can be successfully correlated with the phonon dispersion curves, covering a large area of the 2D graphite Brillouin zone [8].

The frequency of the  $E_{2g}$  mode is of great interest to compare pyrocarbons with a different organization degree. However, the frequency shift may be limited (from 1600 to 1580  $cm^{-1}$ ) and it should be therefore accurately measured. Moreover, in as-deposited pyrocarbons, the bands of the first order spectrum are relatively broad because of their high density of textural and structural defects. As the ascription of both the G and D' band becomes more difficult, the existence of the latter may be debated.

Increasing the energy of the incident beam drastically decreases the intensity of the D band [9], leading to a first order spectrum easier to fit. The parameters of the  $E_{2g}$  mode (frequency, FWHM) are expected to remain constant whatever  $E_L$  [7]. This point will be examined in the present study of a Regenerative Laminar pyrocarbon (ReL) [10]. The UV parameters of the  $E_{2g}$  mode, measured for various pyrocarbons, will be subsequently used for the deconvolution of their first order spectra recorded with  $E_L = 632.8$  nm.

## **EXPERIMENTAL DETAILS**

A regenerative laminar pyrocarbon (ReL) matrix of a C/C composite [10], was heat treated at various temperatures (2200°C, 2400°C, 2600 °C, 2920 °C). This pyrocarbon is graphitizable. The  $d_{002}$  cell parameter indeed tends to reach the ideal value for graphite while the graphitization degree  $P_1$  [11], obtained by the Fourier transform of the 11(2) modulation of the XRD pattern, reaches 93 % for  $T_{HTT} = 2920$  °C (Figure 1).

The Raman microprobe was focused on polished cross-sections of the specimen (with a lateral resolution of about  $1\mu\text{m}^2$ ), with the incident electric vector  $E$  polarized along the  $Y$  axis of the laboratory and along the  $c$  axis of the graphene layers (Figure 2).

Two incident energies  $E_L$ , in the visible (632.8 nm) and the UV (325 nm) light were used to record the first order Raman spectra of the samples.

## RESULTS

The G band was fitted with a Lorentzian function, and the evolution of its parameters (frequency, FWHM) with the heat treatment temperature is shown for both wavelengths in Figure 3.

The values of the two G band parameters remain equivalent for both wavelengths whatever the  $T_{HTT}$  value. As the pyrocarbon structure becomes closer to that of graphite, the G band sharpens and its wavenumber shifts down to  $1581\text{ cm}^{-1}$ .

Figure 4 shows the  $E_L$  influence on the first order spectrum of the graphitized pyrocarbon. Both the G and “A” bands are unaffected by  $E_L$ . This is in agreement with Kawashima and Katagiri [3], who reported that the frequency of the G band remains almost constant with the

incident energy. These authors however noticed a slight variation of the frequency of the A mode with  $E_L$  ( $0.07\text{cm}^{-1}/\text{eV}$ ) [3]. Such a frequency shift was not observed in the present study. The disorder induced D mode is significantly shifted to a higher frequency and its intensity strongly decreases when  $E_L$  increases. The D' band has almost vanished for  $E_L = 325$  nm. It is worthy of note that the D band actually consists of two components clearly evidenced when the pyrocarbon was submitted to a heat treatment (Figure 5).

This could be an illustration of the results of Cançado et al [12]. These authors observed that the frequency of the overtone G' band is not exactly twice the D band frequency. They suggest that the D band in the Stokes region is actually a convolution of two Lorentzian components  $D_1$  and  $D_2$ , with the frequency of the G' band being twice that of the  $D_1$  band. The two bands observed in the above spectrum might be evidences of the  $D_1$  and  $D_2$  components proposed by Cançado et al [12]. However, their assumption is only valid for  $E_L < 3$  eV.

The "A" band remains present for as-deposited pyrocarbon (Figure 6 a). It is however broad and asymmetrical and its intensity is very low. The Figure 6 b suggests that the feature at  $1600\text{ cm}^{-1}$  observed in the visible Raman spectrum might actually be a convolution of several bands. The G component is indeed clearly identified in the UV Raman spectrum with an apparent Lorentzian shape and parameters (FWHM, frequency) easily assessable. Since these parameters remain constant whatever the incident energy, they can be used for the deconvolution of the visible first order Raman spectrum.

Both fits of the same experimental  $1600\text{ cm}^{-1}$  feature observed in the visible Raman spectrum, resulting from the two distinct deconvolution procedures (Figure 7), are equally accurate. The UV parameters of the G band (frequency =  $1589\text{ cm}^{-1}$ , FWHM =  $52\text{ cm}^{-1}$ ) were used for the deconvolution of the visible  $1600\text{ cm}^{-1}$  feature (Figure 7 a). The use of this set of parameters resulted in the ascription of a D' band with a Lorentzian shape at  $1616\text{ cm}^{-1}$ . On the other hand,

the classical deconvolution leads to a single band with a Lorentzian-Gaussian shape centred at  $1601\text{ cm}^{-1}$  (Figure 7 b). For disordered materials like as-deposited pyrocarbons, this feature has so far been attributed to the only  $E_{2g}$  mode, leading to a significant error in its frequency measurement ( $12\text{ cm}^{-1}$  in the present case).

## DISCUSSION / CONCLUSIONS

From the UV-Raman analyses of the graphitized pyrocarbon, the intensity and the FWHM of the “A” mode are found to remain constant whatever the incident energy. Moreover, the intensity of this mode is maximum when the electric vector is parallel to the c axis, while in graphite, no electronic transitions can be observed along the c axis if  $E_L < 5\text{ eV}$  (transitions between the  $\pi$  bands are forbidden when the light is polarized with the electric vector parallel to the c axis) [13]. These features claim for a non resonant process, confirming the results of Kawashima et Katagiri [4]. These authors suggest that graphite may actually have a  $C_{6v}^4$  symmetry, the  $A_{2u}$  infrared active mode in the planar  $D_{6h}^4$  symmetry becoming a simultaneously infrared and Raman active A mode (zone-center mode). The wavevector of the phonon mode being equal to zero, the frequency of the “A” mode is therefore not expected to change with the excitation energy.

The frequency and the FWHM of the G band are characteristic of the graphitic state of the pyrocarbon. As the frequency tends to reach the value for graphite (or HOPG), the FWHM is expected to sharpen. A collection of pyrocarbons deposited in several conditions and having different structural and textural properties was available for Raman investigations. The evolution of the “UV-G + D’ ” band fit observed on Figure 8 for these pyrocarbons is found to be regular

and consistent with the structural properties (both the frequency and FWHM decrease when the structural state improves). It is obviously not the case if a “single-G” band fit (standard deconvolution) is computed from the Raman spectrum recorded with the visible excitation.

The evolution of the apparent G band parameters (obtained through a single band fit) observed in the visible is no longer contradictory when considering the UV experiments; the  $1600\text{ cm}^{-1}$  feature of the first order spectra obtained with a visible excitation is a convolution of the G and D' bands. When the pyrocarbon gets better organized, the frequency of the  $E_{2g}$  mode shifts down to  $1580\text{ cm}^{-1}$  while the frequency of the D' band remains constant. This leads to an apparent broadening and to a lower frequency of the main feature resulting from these two overlapping bands. As the D' and G bands are clearly distinct for HOPG. Such an inaccuracy can be easily avoided for graphitic materials (e.g., HOPG), as the D' and G bands are in this case clearly distinct.

## **ACKNOWLEDGEMENT**

The authors wish to thank SPS and CNRS for their grant to JMV.

## FIGURE CAPTIONS

**Figure 1.** Graphitization behaviour of the Regenerative Laminar pyrocarbon followed by their graphitization degree P1.

**Figure 2.** Configuration of the Raman experiment. The incident beam is polarized along the Y axis, i.e. along the c axis of the graphene planes.

**Figure 3.** Evolution of a) FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ ) and b) frequency ( $\text{cm}^{-1}$ ) of the G band with the heat treatment temperature for two  $E_L$ .

**Figure 4.** a) 800- 900  $\text{cm}^{-1}$  and b) 1100- 1700  $\text{cm}^{-1}$  first order spectrum recorded from a ReL pyrocarbon (E//c) heat treated at 2920 °C with the two wavelengths.

**Figure 5.** First order spectrum recorded from heat treated pyrocarbon with  $E_L = 3.8$  eV. The D band consists of two components.

**Figure 6.** a) 800- 900  $\text{cm}^{-1}$  and b) 1100- 1700  $\text{cm}^{-1}$  first order spectrum recorded from an as-deposited pyrocarbon (E//c).

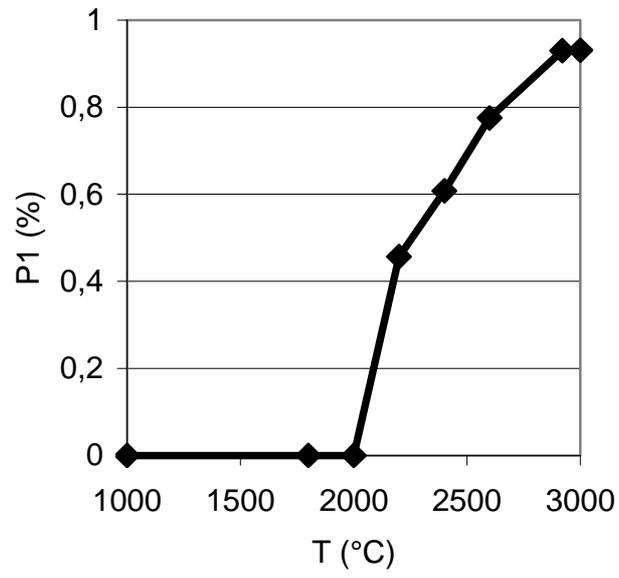
**Figure 7.** a) the use of the UV G band parameters leads to a Lorentzian profile and to an additional D' band; b) classical deconvolution leads to a Lorentzian-Gaussian G band at a higher frequency, with no D' component.

**Figure 8.** Correlation between the FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ ) and the frequency ( $\text{cm}^{-1}$ ) of the G band for different as-deposited pyrocarbon (the FWHM value at 1580  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to HOPG).

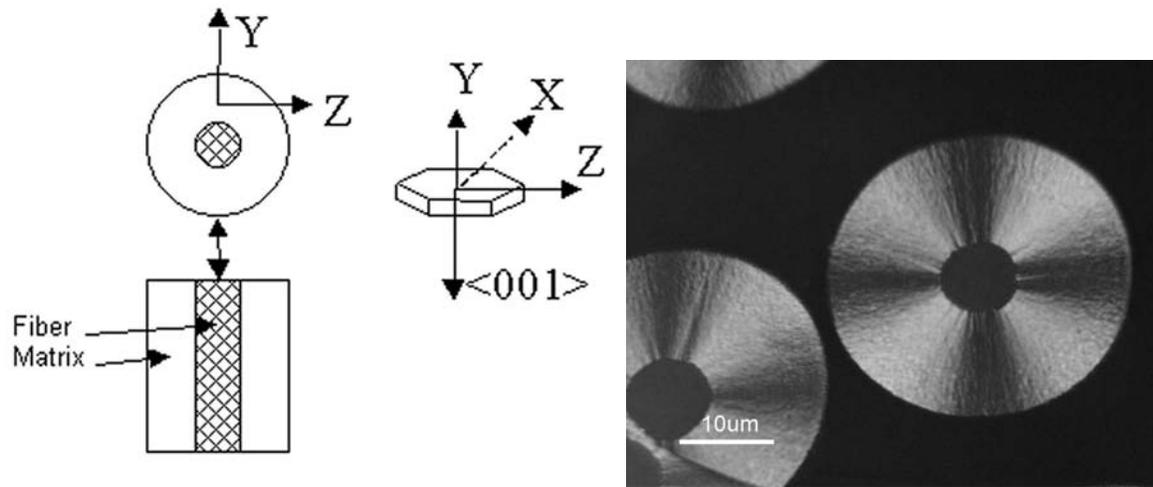
## REFERENCES

1. F. Tuinstra and J. Koenig. Characterization of Graphite Fiber Surfaces with Raman Spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics* **33**, 1126 (1970).
2. T. Jawhari, A. Roid, and J. Casado. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon* **33**, 1561 (1995).
3. Y. Kawashima, and G. Katagiri. Observation of the out-of-plane mode in the Raman scattering from the graphite edge plane. *Physical Review B* **59**, 62 (1999).
4. Y. Kawashima, and G. Katagiri. Evidence for nonplanar atomic arrangement in graphite obtained by Raman spectroscopy. *Physical Review B* **66**, 104109 (2002).
5. I. Pócsik, M. Hundhausen, M. Koós, and L. Ley. Origin of the D peak in the Raman spectrum of microcrystalline graphite. *Journal of Non-Crystalline Solids* **227-230**, 1083 (1998).
6. C. Thomsen, and S. Reich. Double resonant Raman scattering in graphite. *Physical Review B* **59**, 6585 (1999).
7. R. Saito, A. Jorio, A.G. Souza-Filho, A. Grueneis, M.A. Pimenta, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. Dispersive Raman spectra observed in graphite and single wall carbon nanotubes. *Physica B* **323**, 100 (2002).
8. R. Saito, A. Jorio, A.G. Souza-Filho, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, and M.A. Pimenta. Probing phonon dispersion relations of graphite by double resonance Raman scattering. *Physical Review letters* **88**, 027401-1 (1999).
9. A.K. Sood, R. Gupta, and S.A. Asher. Origin of the unusual dependence of Raman D band on excitation wavelength in graphite-like materials. *Journal of Applied Physics* **90**, 4494 (2001).

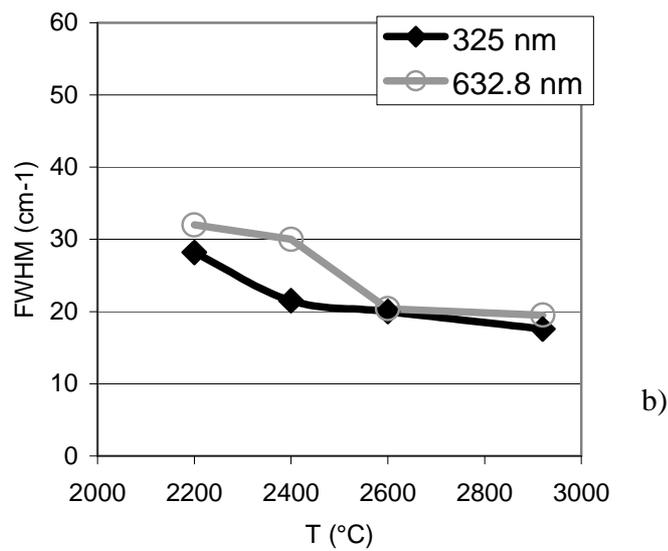
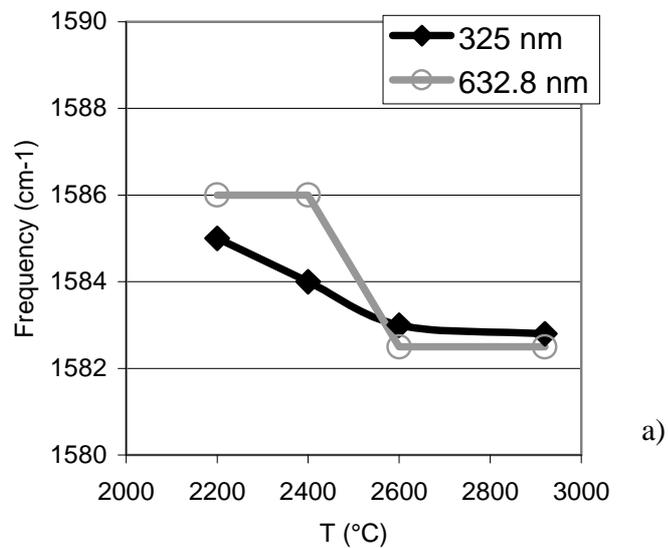
10. X. Bourrat, A. Fillion, R. Naslain, G. Chollon, and M. Brendlé. Regenerative laminar pyrocarbon. *Carbon* **40**, 2931 (2002).
11. X. Bourrat. *The Science of Carbon Materials*, (Harry Marsh, Francisco Rodriguez-Reinoso eds, 2000) 1, ISBN 84-7908-544-4.
12. L.G. Cançado, M.A. Pimenta, R. Saito, A. Jorio, L.O. Ladeira, A. Grueneis, A.G. Souza-Filho, G. Dresselhaus, and M.S. Dresselhaus. Stokes and anti-Stokes double resonance Raman scattering in 2D graphite. *Physical Review B* **66**, 1 (2002).
13. D.L. Greenaway, G. Harbeke, F. Bassani, and E. Tosatti. Anisotropy of the Optical Constants and the Band Structure of Graphite. *Physical review* **178**, 1340 (1969).



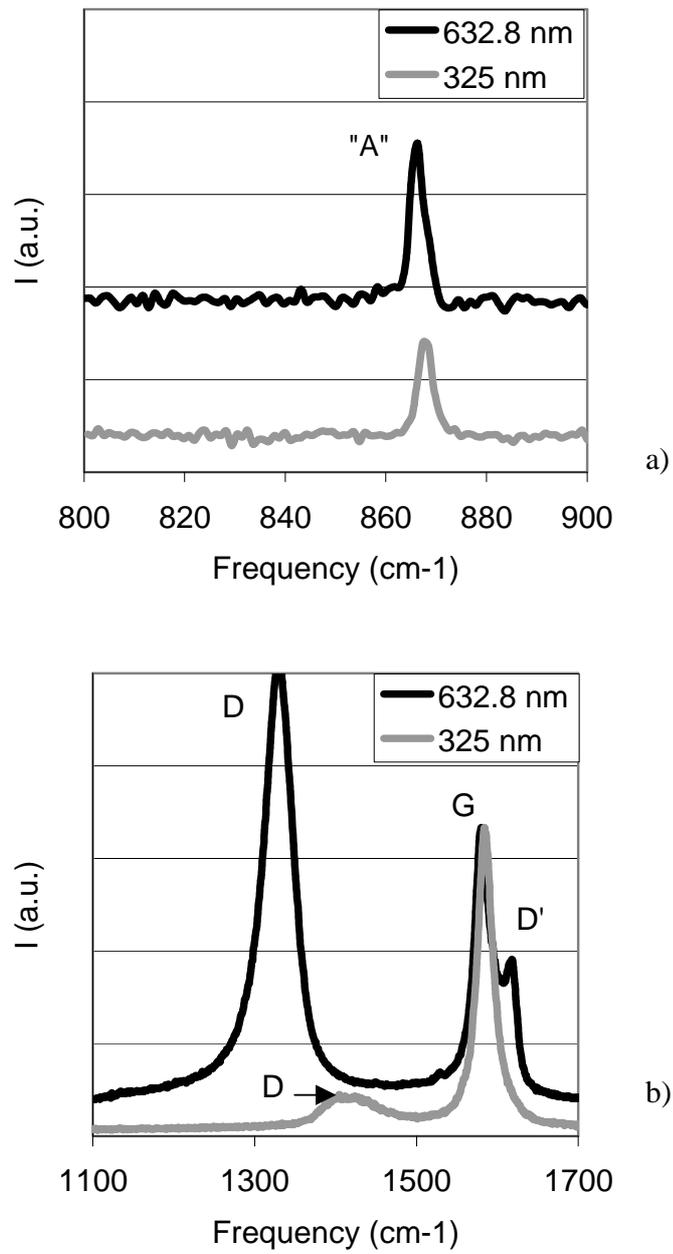
**Figure 1.** Graphitization behaviour of the Regenerative Laminar pyrocarbon followed by their graphitization degree P1.



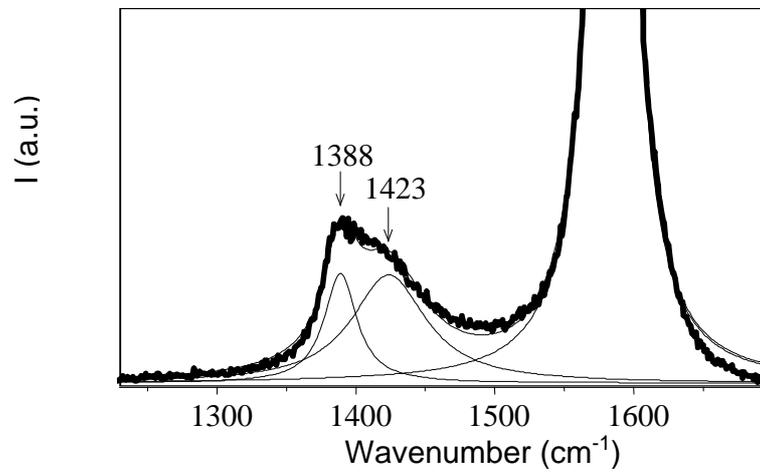
**Figure 2.** Configuration of the Raman experiment. The incident beam is polarized along the Y axis, i.e. along the c axis of the graphene planes.



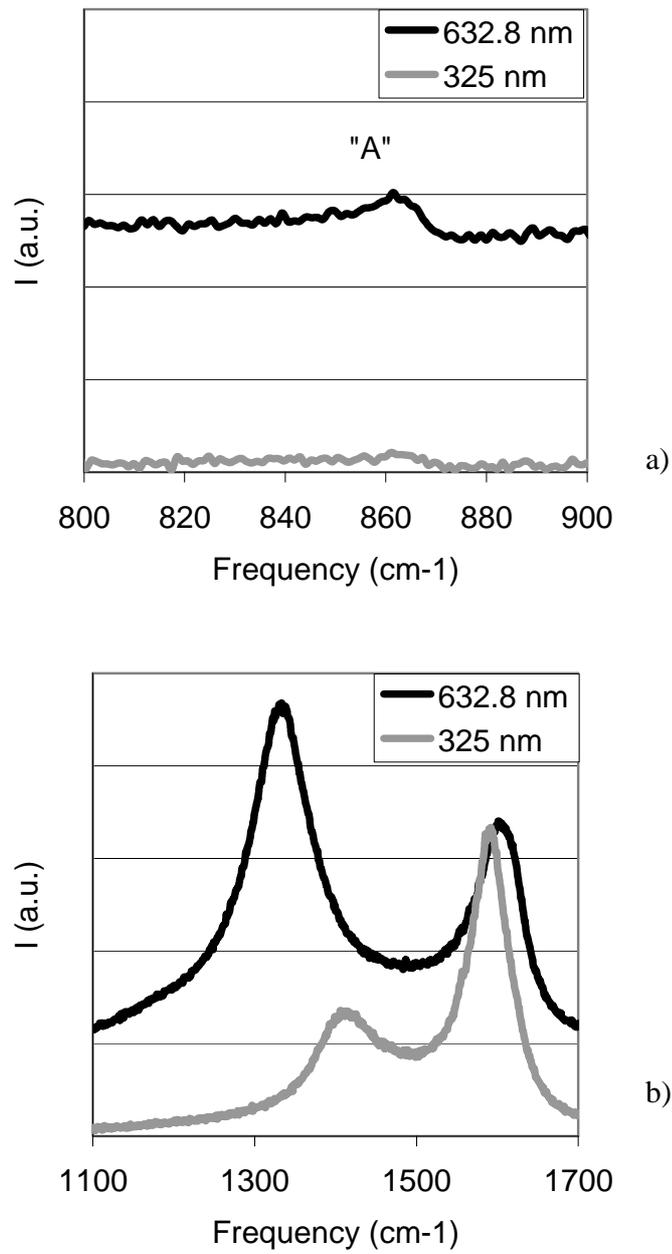
**Figure 3.** Evolution of a) frequency ( $\text{cm}^{-1}$ ) and b) FWHM ( $\text{cm}^{-1}$ ) of the G band with the heat treatment temperature for two  $E_L$ .



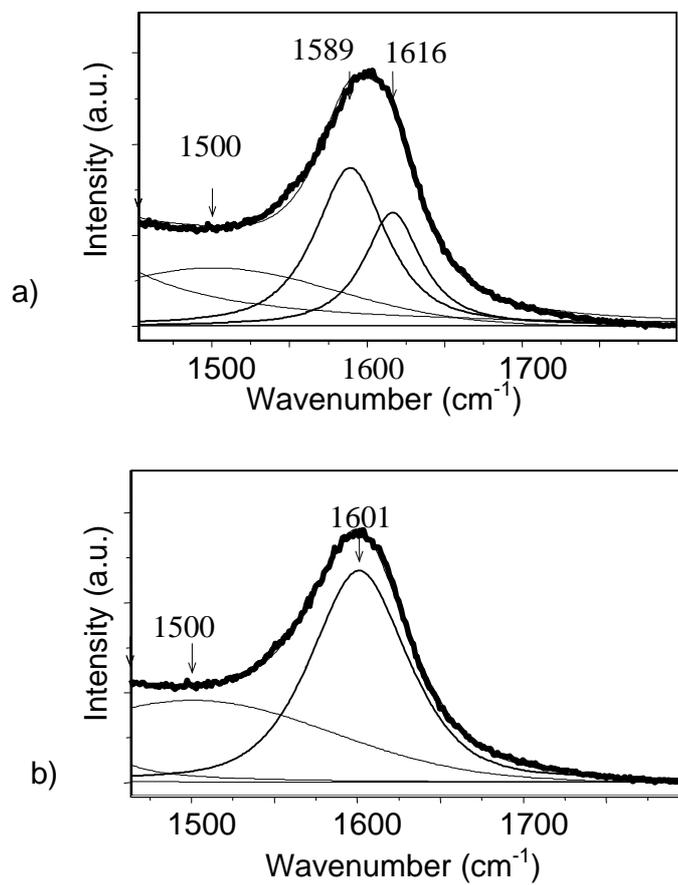
**Figure 4.** a) 800- 900 cm<sup>-1</sup> and b) 1100- 1700 cm<sup>-1</sup> first order spectrum recorded from a ReL pyrocarbon (E//c) heat treated at 2920 °C with the two wavelengths.



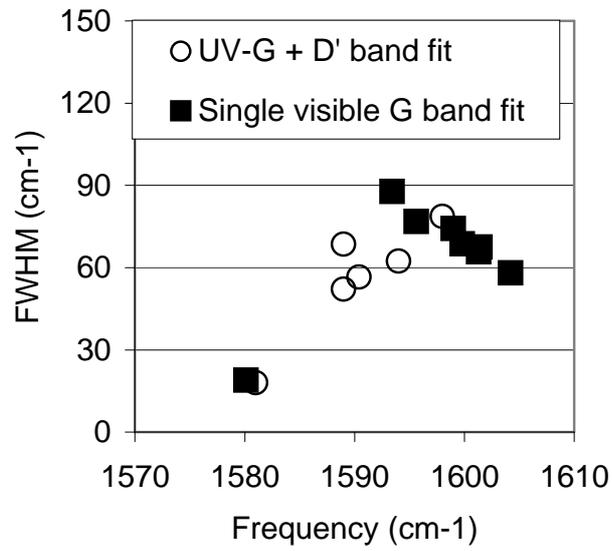
**Figure 5.** First order spectrum recorded from heat treated pyrocarbon with  $E_L = 3.8$  eV. The D band consists of two components.



**Figure 6.** a) 800- 900cm<sup>-1</sup> and b) 1100- 1700cm<sup>-1</sup> first order spectrum recorded from an as-deposited pyrocarbon (E//c).



**Figure 7.** a) the use of the UV G band parameters leads to a Lorentzian profile and to an additional D' band; b) classical deconvolution leads to a Lorentzian-Gaussian G band at a higher frequency, with no D' component.



**Figure 8.** Correlation between the FWHM (cm<sup>-1</sup>) and the frequency (cm<sup>-1</sup>) of the G band for different as-deposited pyrocarbon (the FWHM value at 1580 cm<sup>-1</sup> corresponds to HOPG).

# **Quantitative TEM analysis on Carbon/Carbon Composites prepared by FIB-Lift Out technique**

*Hugues François Saint Cyr, Kathleen Richardson, Jean-Marie Vallerot\*, Xavier Bourrat\*\**

*School of Optics/CREOL, University of Central Florida, Orlando FL 32816-2700, USA*

*\*University BordeauxI, Laboratoire des Composites Thermostructuraux (LCTS)*

*3 Allée La Boétie, 33600 Pessac, France*

## **Abstract**

**The focused ion beam (FIB) lift-out technique was tested as an alternative technique to mechanical thinning and ion milling to prepare electron transparent specimens of carbon composite for transmission electron microscope (TEM) analysis. This technique is efficient and very rapid to prepare thin carbon specimens. The transparency was sufficient to process high resolution TEM in phase contrast mode. FIB was not sought after for its site-specificity on other techniques; also the specimen size is a limiting factor in the case of carbon. It is necessary to multiply the number of slices to get a statistical overview of the material. The main advantage is the limitation of artefacts in graphitic carbons, especially in the interfacial region. Rough laminar pyrocarbon matrix could be analyzed, quantifying the existence of a low anisotropy (transitory regime) due to the regeneration of growth cones before the development of a high anisotropy with a columnar texture (steady state). The tentative to measure d002-spacing on FIB samples failed. It was concluded that the thinning of anisotropic carbon sample prevents access to this value by electron diffraction anyway.**

*Keywords* : transmission electron microscopy; sample preparation; pyrolytic carbon; image analysis

\*\* corresponding author. Tel +33 556 844715; fax: +33 556 841225

E-mail address: [bourrat@lcts.u-bordeaux.fr](mailto:bourrat@lcts.u-bordeaux.fr) (X. Bourrat).

## 1. Introduction

A significant body of research [1-15] has demonstrated the use of focused ion beam (FIB) in the preparation of TEM and SEM (scanning electron microscopy) specimens. FIB has been found to be very useful for several reasons. First, the method is site specific ; that is, any part of the sample can be used to mill out a specimen with lateral resolution of about 0.1  $\mu\text{m}$ . Second, the process minimizes the number of sample preparation steps since this method allows for a bulk sample to be placed in the machine and then milled. Finally, the process permits relatively simple and rapid sample preparation.

Traditional TEM preparation methods involve ultramicrotomy, regular ion milling to obtain an electron transparent piece or region surrounding a hole, or tripod polishing [16], which is accomplished by grinding a sample down to electron transparency using a series of abrasive slurries. These techniques mentioned can take several hours to produce a specimen. FIB is a good alternative to them because of a high yield for site specific samples and reduction of sample preparation time. Recent FIB preparation [17] of a range of materials, including polymers, shows no indication of significant specimen modification during the FIB process, other than in the Ga interaction region at the top 20 nm. The purpose of this work is to extend the lift-out method to bulk carbon composites. The use of FIB fabrication techniques is fairly new to the carbon field. The composite materials prepared using traditional FIB technique required that the traditional FIB methods be adjusted as the roughness of the as-received bulk samples does not ease the FIB preparation. Problems encountered are described along with successful changes in procedure.

## 2. Experimental Procedure

As for any other conductive material, preparing a thin section using a FIB does not require any initial sample preparation step prior insertion in the FIB sample chamber. Before starting the ion source, the FIB sample chamber is pumped to minimum  $5 \times 10^{-5}$  torr. FIB milling is accomplished using a FEI 200-TEM focused ion beam workstation. The FIB cutting sequence used to obtain composite specimens is similar to the sequence described by Giannuzzi *et al.* [9]. After finding a suitable sample location using a low current 100 pA-beam, the area above and surrounding the future specimen location is coated with a thin layer of platinum by inserting the deposition needle. Usually, the deposited platinum line is about 30  $\mu\text{m}$ -long x 1  $\mu\text{m}$ -wide x 1.25  $\mu\text{m}$ -tall and prevents the specimen from being

sputtered away by the beam used for milling. This step, usually applied on polished or plane materials cannot be followed as described on composite fibers due to the roughness of these samples, as shown in figure 1. Actually, when depositing platinum to protect the future electron transparent membrane, the heavy metal layer takes the shape of the non-planar surface as seen on figure 1. Therefore, the actual platinum layer has to be laid down with the new dimensions as follows : 40  $\mu\text{m}$ -long x 1.5  $\mu\text{m}$ -wide x 3  $\mu\text{m}$ -high. In order to reduce contamination or undesirable sputtering of the region of interest, the ion-image is focused on a defect, some distance from the platinum line. As explained in [12], using a 7000 pA beam, stair-step trench cuts are made on both sides of the platinum line and later small clean-up cuts are performed at 3000 pA to reduce the thickness of the membrane of interest as depicted in figure 2. Material removal is not uniformly even due to this non-planar geometry as depicted by the shape of the stair steps. Moreover, in order to obtain valuable TEM specimens, the length of the stair steps has to be less than 60% of the platinum length instead of the usual 95%, allowing the resulting membrane to be supported from both sides by the platinum.

Further reduction in thickness is done at 1000 pA and once the specimen is about 0.5  $\mu\text{m}$  thick, the bulk sample is tilted at 45° and bottom cuts are milled using a 500 pA beam as illustrated in Fig. 3. This secondary electron image shows clearly in cross-section several whole fibers within the matrix, as well as an additional proof of the uneven cut of the membrane. After final thinning down to electron transparency, the specimen is released using a 300 pA beam to cut the sides (Fig.4).

A second location is managed in the sample after polishing the surface. The idea is to reach the intra- bundle region of the composite.

The specimens analyzed in this paper are carbon/carbon composites densified at industrial scale but with different heat-treatment of the carbon fiber reinforcement. The matrix is a rough laminar pyrocarbon in any case. This matrix is known to possess a high anisotropy and the best applicable properties [19]. The interest of FIB is the new capability for TEM to locally measure the anisotropy or the  $d_{002}$ -spacing as described in previous papers[20].

### **3. Results and Discussion**

#### **3.1. Milling Effects**

A significant difference in milling effect was observed between a first set of carbon composite taken as a reference and others indexed as process-enhanced. From the user's point of view, it was much easier to obtain a specimen from the second type of fibers than from the reference ones, probably due to the fact that the process-enhanced composite possess better mechanical behavior than the regular : less brittle. Anyway it is difficult to cut a large wedge in a composite comprising weak interfaces as those known in carbon/carbon composites.

#### **3.2. Specimen Lift-Out**

After the specimen is cut free from the bulk, it is then removed from the FIB and lifted out of the bulk with a micro-manipulation system (traditionally found in the biological field) using a glass rod pulled to a tip of  $\approx 2$  microns in diameter and an optical light microscope [9]. The *lift-out* specimen is then placed on a carbon coated copper grid.

#### **3.3. TEM examination of the FIB specimen as compared to regular ion-milling ones**

Many differences were observed during this comparative study. A low magnification of 2 of the FIB specimens can be seen on Fig. 5. One is located at the surface (Fig. 5a, same as Fig. 1 to 4). The other is located at the center of the bundle after polishing (Fig. 5b).

First and main point, there is no selectivity based on the milling rate of the different constituents. Depending on the composition and/or graphitization state of carbon, it is usual to get the fiber sputtered away before the matrix or *vice versa*. This is not the case with FIB because the specimen thickness is constant with the fiber, the matrix or the interfacial region. A large source of artifacts is produced by the Ar-ion milling. Figure 6 gives two SEM images of typical behaviors known in carbon/carbon by ion-milling [18]. If the matrix density is high and that of fiber low, the milling rate of the fibers is a little bit higher and the fibers appear systematically in the bottom of large dimples (Fig. 6a). On the contrary, if the matrix has a low density and is deposited around a heat-treated fiber, the matrix is sputtered

away before the fiber (Fig. 6b). This is not the case *with FIB for which the samples keep a constant thickness*. Thus, numerous artifacts are avoided. This is the case of those created by *pseudo* “grain boundaries” arising at the cells limits around the fibers (double arrow in Fig. 6a). An other example is given by the growth-cones limits in the case of rough laminar (simple arrow). It is also the case for any features produced in the matrix as hills and valleys with no evident relationships with the underlying texture (triple arrow).

Secondly, with FIB the specimen location can be chosen at the original surface of the composite (without preparation to minimize the number of steps). This location is not usual with the classical technique where the sample is systematically located in the core of the composite. As mentioned above, the roughness obliged to increase the amount of deposited Pt. On this slice, it could be seen that the platinum entered the intra-bundle porosity, especially at the interface between the fiber and the matrix (as it is widely debonded). So a high amount of platinum could be seen coating the fiber and the matrix sides (Pt in figure 5a). At the center of the bundle (polished section of the specimen prepared for optical microscopy) interfaces are not debonded and for the first time the interface could be easily imaged by means of high resolution TEM mode (Fig. 7). The structural and textural changes are clearly located on the FIB sample : isotropic fiber (F) and oriented pyroclitic carbon matrix (M).

### **3.4 Quantitative TEM measurement on the rough laminar matrix**

The occurrence of large areas of matrix free of sampling artefacts and keeping the same thickness, is ideal to manage quantitative measurement. The local anisotropy is one of the major concern. Anisotropy is a textural parameter which characterizes the long range ordering of pyrocarbons. This measurement can be managed by electron diffraction as pointed out for some times [20], but the thinning of the samples has remained the main limitation. With FIB, at least one main drawback is eliminated : the thickness variations. A second drawback is partially eliminated: the release of the residual stress existing in carbon. This release goes with deformation of the structure. This second point will be discussed later on with the measurement of the d002-spacing.

By using the selected area diffraction mode, a constant volume of mater is selected as represented in Fig. 8 for the diffraction. In this measurement a small aperture (110nm in diameter) is moved step by step following the growth direction, starting close to the fiber surface. At each location, 3 electron diffraction patterns are recorded with different exposure times. Then, the pattern with the optimum exposure is selected, scanned and corrected for the film response (emulsion has a bad dynamic response). By an image analysis routine (home made) [20], the arcs are detected and the ring is scanned in azimuth. The intensity is fitted by two Gaussian curves. The full width at half height of the two Gaussians measure the opening of the arcs (in degrees) : it is expressed as OA (for orientation angle). OA quantifies the anisotropy at the scale of the volume analyzed, *i.e.* at the size of the aperture used (here 110nm). With FIB sample this volume is constant in thickness and OA is more precise in this way. It can be seen that OA decreases from 57° at the beginning of the deposit down to 45~40°. Then, it reaches a constant value (OA ~ 25° : high anisotropy) when the texture stabilizes with the typical columnar texture of rough laminar.

Infiltration of rough laminar was managed in the same conditions on a silicon carbide wafer or an alumina felt. In both cases the deposit was characterized by the same occurrence of the granular transitory texture as shown in Fig. 9 by optical microscopy. It was concluded that the granular texture results from the growth mechanism and not the surface state of the fiber as previously supposed; both the wafer and the alumina fiber are smooth supports : rough laminar pyrocarbon deposit comprises a transitory step with a low anisotropy under the form of a granular texture. Then the growth stabilizes as a steady state under the form of the columnar texture.

The schematic model given in Fig. 10a shows these two-steps growing texture visible on Fig. 10b. At higher magnification in darkfield it is possible to observe the organization of the carbon with long columnar structure underlined by the very fine 002 Bragg fringes (Fig. 10d). This is quit in line with the high values of  $L_c$  measured by X-ray diffraction in this pyrocarbon.

The d002-spacing is a key parameter to characterize the structure. This value can be obtained from the same diffraction pattern. d002-spacing is the inverse of the distance from

the center to the 002 peak. After correction from the emulsion response, a scan gives the intensity across the diameter through the maximum of the two 002 arcs. The central diffusion is removed making the approximation of a diffusion with a squared Lorentzian function following Egerton [21]. The two 002 reflexions are then subtracted and the d002-spacing drawn following a standard in the same conditions. A value of 353pm was obtained in the previous series. This is not in agreement with  $d_{002} = 345,7\text{pm}$  obtained by XRD. By changing the location all over the sample (and the selected area from 110 to 800nm) a high dispersion was noticed :  $349 < OA < 355\text{pm}$ . It has been known for a long time that electron diffraction values are systematically higher than XRD's with a strong dispersion. Many reasons can be considered to rationalize that discrepancy. The main one is the residual stress release, that occurs during the thinning of the sample to electron transparency. This release is responsible for the expansion of the stacking of few percents. It was underlined in this work that FIB is already much better to preserve interfaces but not sufficient to perform quantitatively the measurement of d002-spacing. The relaxation of the turbostratic structure in the case of anisotropic carbons is probably a limit to access correct values in the  $\bar{c}$  direction by electron diffraction.

#### **4. Conclusions**

The present effort has shown FIB-LO to be a valuable technique for preparation of carbon composites TEM specimens. The use of the lift-out FIB sample preparation method reduces sample preparation even further. Here, the specimen is cut away from the bulk in the FIB and micromanipulated onto a carbon film covered TEM grid. This approach requires virtually no sample preparation prior to FIB milling, especially if the starting material is a polished sample for optical studies. Because of the open porosity, it was seen in this work that it is probably better to use a polished surface to limit the infiltration of platinum especially inside the interface. The amount of time required to produce a TEM specimen by using the FIB can be less than three hours (instead of about 20). By designing wedges at the final step of the cutting sequence, the FIB-LO technique allows to perform high resolution TEM in phase contrast mode. Due to its site specificity, the FIB lift-out technique gave us the opportunity to sample the outer zone of the composite, for the first time.

Crystallographic analysis were improved with FIB compared to classical TEM approach [22]. It is the case for the measurement of OA, the local anisotropy of pyrocarbon. Rough

laminar pyrocarbon studied here, was found to grow first with a granular texture and a low anisotropy ( $55 < OA < 60^\circ$ ), then with a columnar texture and the highest anisotropy known for a pyrocarbon at pristine state, *i.e.* with no subsequent heat treatment or no doping growth conditions ( $OA \sim 25^\circ$ ). Whereas to structural measurement as d002-spacing, even with FIB the values obtained were much too high as compared to XRD references. It was concluded that the thinning is probably incompatible with the stability of anisotropic graphitic structures.

## References

1. E.C.G. Kirk, D.A. Williams, H. Ahmed, "Cross-sectional transmission electron microscopy of precisely selected regions from semiconductor devices", *Inst. Phys. Ser.* **100** (1989) 501-506.
2. R.J. Young, E.C.G. Kirk, D.A. Williams, H. Ahmed, "Fabrication of planar and cross-sectional TEM specimens using a focused ion beam", in Anderson, R. (Ed.), *Materials Research Society Symposium Proceedings*, MRS, Pittsburgh, **199** (1990) 205-216.
3. K. Park, "Cross-sectional TEM specimen preparation of semiconductor devices by focused ion beam etching", in Anderson, R. (Ed.), *Materials Research Society Symposium Proceedings*, MRS, Pittsburgh, **199** (1990) 271-280.
4. D.P. Basile, R. Boylan, B. Baker, K. Hayes, D. Soza, "FIBX-TEM-Focused ion beam milling for TEM sample preparation", in Anderson, R., Tracy, R., Bravman, B. (Eds.), *Materials Research Society Symposium Proceedings*, MRS, Pittsburgh, **254** (1992) 23-41.
5. M.H.F. Overwijk, F.C. van der Heuvel, C.W.T. Bulle-Lieuwma, "Novel scheme for the preparation of transmission electron microscopy specimens with a focused ion beam", *J. Vac. Sci. Technol.* **B 11** (6) (1993) 2021-2024.
6. Y. Kitano, Y. Fujikawa, H. Takeshita, T. Kamino, T. Yaguchi, H. Matsumoto, H. Koike, "TEM observation of micrometer-sized Ni powder particles thinned by FIB cutting technique", *J. Electron Microsc.* **44** (1995) 376-383.
7. M.W. Phaneuf, N. Rowlands, G.J.C. Carpenter, G. Sundaram, "Focused ion beam sample preparation of non-semiconductor materials", in Anderson, R. (Ed.), *Materials Research Society Symposium Proceedings*, MRS, Pittsburgh, **480** (1997) 39-48.

8. H. Saka, S. Abe, "Plan-view observation of crack tips by focused ion beam/transmission electron microscopy", *Mat. Sci. Eng.* **234/236** (1997) 552-554.
9. L.A. Giannuzzi, J.L. Drown, S.R. Brown, R.B. Irwin, F.A. Stevie, "Focused ion beam milling and micromanipulation lift-out for site specific cross-section TEM specimen preparation", in Anderson, R. (Ed.), *Materials Research Society Symposium Proceedings*, MRS, Pittsburgh, **480** (1997) 19-27.
10. B.I. Prenitzer, L.A. Giannuzzi, K. Newman, S.R. Brown, R.B. Irwin, T.L. Shofner, F.A. Stevie, "Transmission electron microscope specimen preparation of Zn powders using the focused ion beam lift-out technique", *Metallurgical and Materials Transactions* **29A** (1998) 2399-2406.
11. F.A. Stevie, S.R. Brown, R.B. Irwin, T.L. Shofner, J.L. Drown, L.A. Giannuzzi, "Plan view TEM sample preparation using the focused ion beam lift-out technique", *Characterization and Metrology for ULSI Technology : 1998 International Conference*, 868-872.
12. L.A. Giannuzzi, J.L. Drown, S.R. Brown, R.B. Irwin, F.A. Stevie, "Applications of the FIB lift-out technique for TEM specimen preparation", *Microscopy Research and Technique* **41** (1998) 285-290.
13. L.A. Giannuzzi, F.A. Stevie, "A review of focused ion beam milling techniques for TEM specimen preparation", *Micron* **30** (1999) 197-204.
14. L.A. Giannuzzi, B.I. Prenitzer, J.L. Drown-MacDonald, S.R. Brown, R.B. Irwin, F.A. Stevie, T.L. Shofner, "Advances in the FIB lift-out technique for TEM specimen preparation : HREM lattice imaging", *Microstructural Science* **26** (1999) 249-253.
15. B.I. Prenitzer, "Investigation of variables affecting focused ion beam milling as applied to specimen preparation for electron microscopy : a correlation between Monte Carlo based simulation and empirical observation", *Dissertation for Doctor of Philosophy in the Department of Mechanical, Materials and Aerospace Engineering at the University of Central Florida* (1999).
16. J.P. Benedict, R.M. Anderson, S.J. Klepeis, "Cross sectioning materials for TEM analysis using the tripod polisher", in *Advances and Applications in the Metallography and Characterization of Materials and Microelectronic Components*, Albuquerque, ASM International (USA) (1996) 277-284.
17. H.J. White, Y. Pu, M. Rafailovich, J. Sokolov, A.H. King, L.A. Giannuzzi, C. Urbanik-Shannon, B.W. Kempshall, A. Eisenberg, S.M. Schwarz, Y.M. Strzhemechny,

- "Focused ion beam/lift-out TEM cross sections of block copolymer films ordered on silicon substrates", *Polymer* **42**, 4 (2000) 1613-1619.
18. S. Labruquere, X. Bourrat, R Paillet, R. Naslain, "Structure and oxidation of C/C composites : role of the interface", *Carbon* **39** (2001) 971-984.
  19. X. Bourrat, Structure of Pyrocarbon, *World of Carbon Vol. 3 Fibers and Composites*, P. Delhaes ed, in press.
  20. X. Bourrat, B. Trouvat, G. Limousin, G.L. Vignoles and F. Doux Pyrocarbon anisotropy as measured by electron diffraction and polarised light , *J. Material Research* **15** (2000) 92-101.
  21. R.F. Egerton, *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*, 1989 Plenum Press.
  22. X. Bourrat, Structure of carbon and carbon artefacts, In H. Marsh and F. Rodriguez-Reinoso (Eds.) *Sciences of Carbon Materials*, Ch 1 (2000) 1-97.

## Figure captions

Figure 1 Deposition of platinum strip on the surface

Figure 2 Stair-step trench cuts are made on both sides of the platinum line

Figure 3 The bulk sample is tilted at 45° and bottom cuts are milled using a 500 pA beam

Figure 4 The specimen is released using a 300 pA beam to cut the sides

Figure 5 FIB samples obtained in the same composite at different locations :  
a) surface (bright field) and b) intra-bundle (002 dark-field, reversed contrast)

Figure 6 Regular TEM samples obtained by ion-milling as seen by SEM :  
a) in the case of rough laminar matrix and b) in the case of pre-treated carbon fibers with smooth laminar pyrocarbon (F: fiber, M : matrix)

Figure 7 Interfacial zone in a carbon/carbon composite showing the isotropic texture of the fiber and the long range anisotropy of the matrix (F: fiber, M : matrix)

Figure 8 Evidence of a change in anisotropy during the growth of rough laminar. OA is the full width at half height of the gaussian fit of the intensity measured along the Debye-Scherrer 002 ring

Figure 9 Rough laminar pyrocarbon infiltrated on alumina felt (longitudinal section in crossed-polarized light)

Figure 10 Evidence of the high Lc coherence in rough laminar pyrocarbon :  
a) model of texture (granular and columnar)  
b) bright field in cross section  
c) higher magnification of a cone (002-darkfield)  
d) same at higher magnification showing the needle-like Bragg fringes (the bar is 100nm)

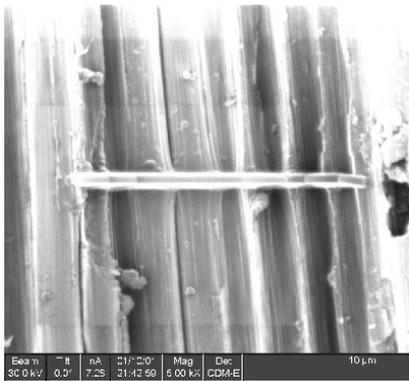


Figure 1  
Deposition of platinum strip on the surface

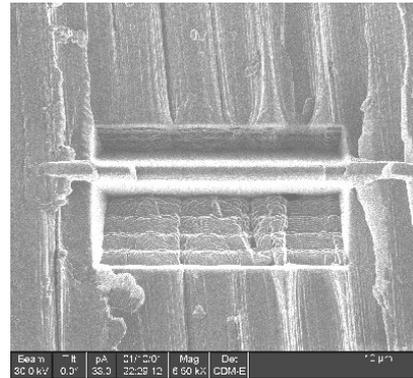


Figure 2  
Stair-step trench cuts are made on both sides of the platinum line

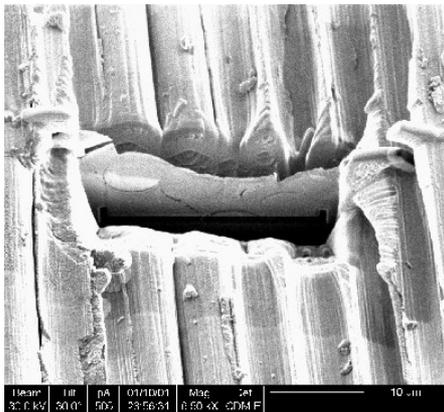


Figure 3  
The bulk sample is tilted at 45° and bottom cuts are milled using a 500 pA beam

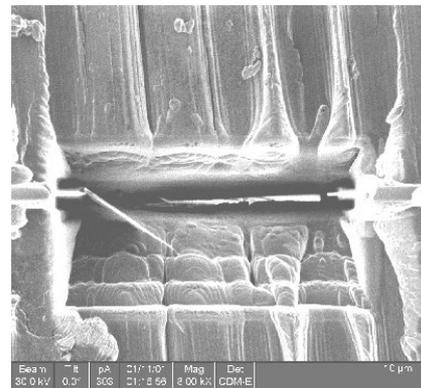


Figure 4  
The specimen is released using a 300 pA beam to cut the sides

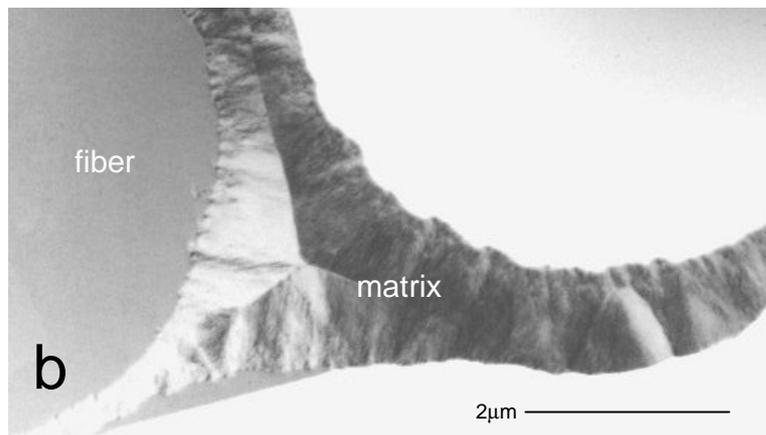
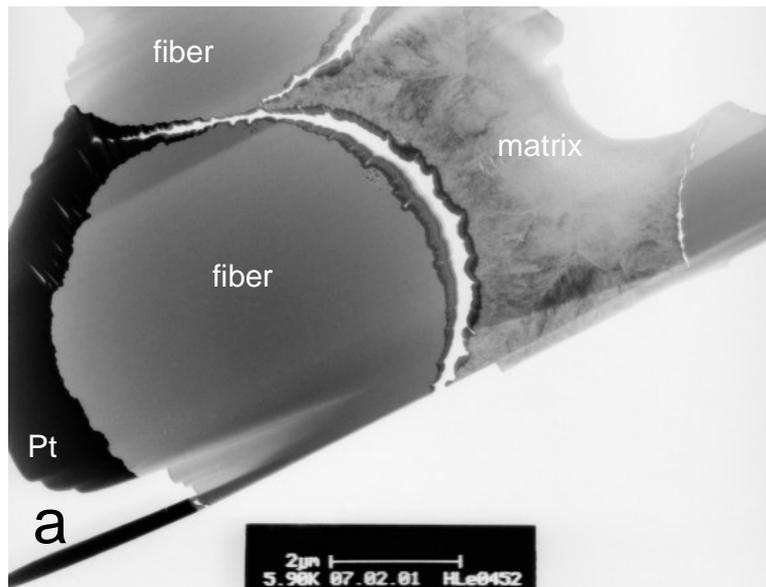


Figure 5

FIB samples obtained in the same composite at different locations :  
a) surface (bright field) and b) intra-bundle (002 dark-field)

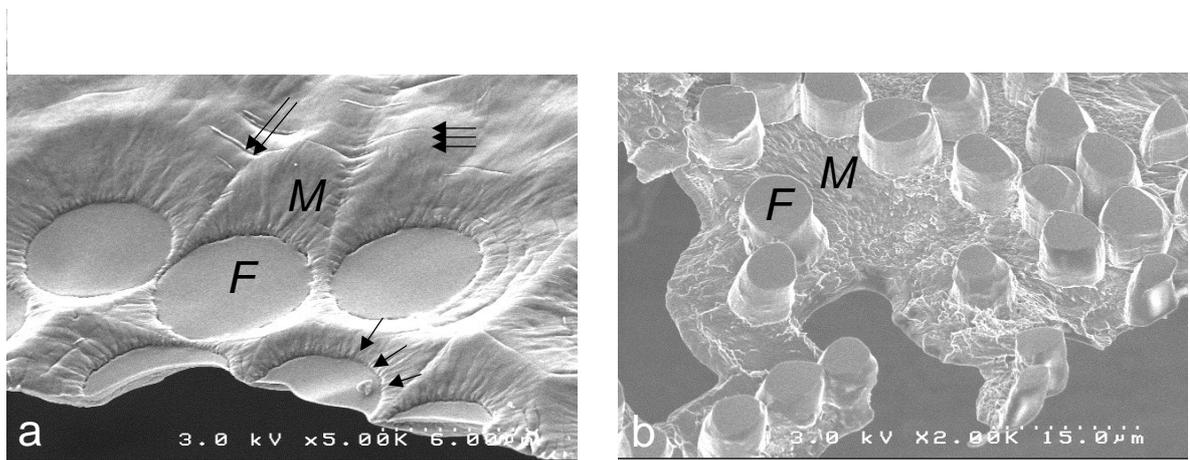


Figure 6  
Regular TEM samples obtained by ion-milling :  
a) in the case of rough laminar matrix and b) in the case of  
pre-treated carbon fibers with smooth laminar pyrocarbon (F: fiber, M : matrix)

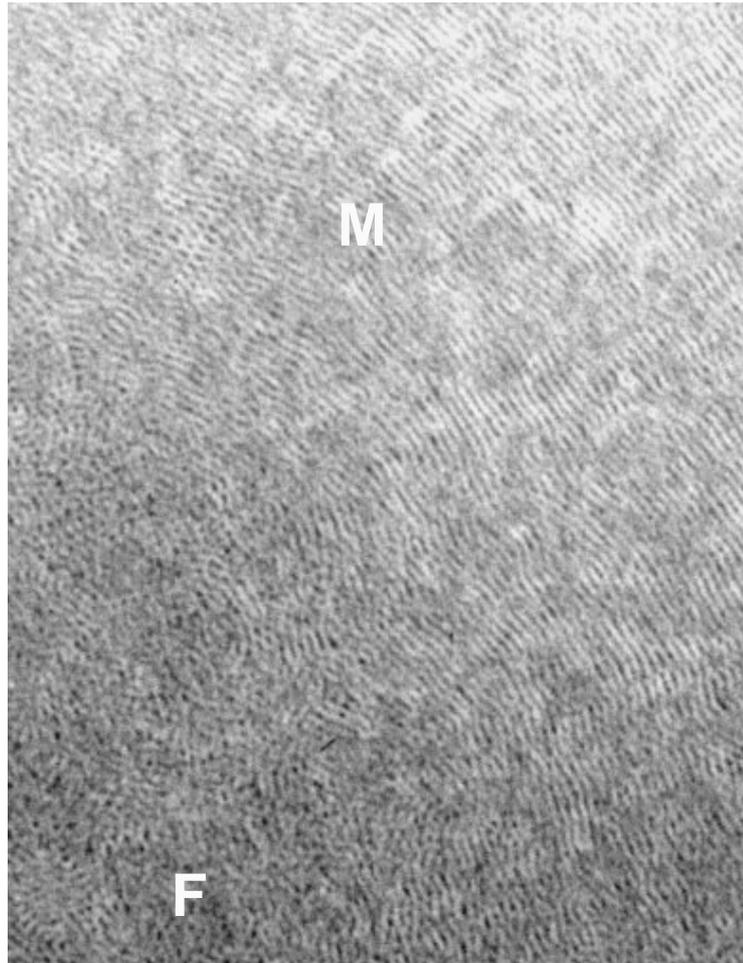


Figure 7  
Interfacial zone in a carbon/carbon composite showing the isotropic texture of the fiber  
and the long range anisotropy of the matrix (F: fiber, M : matrix)

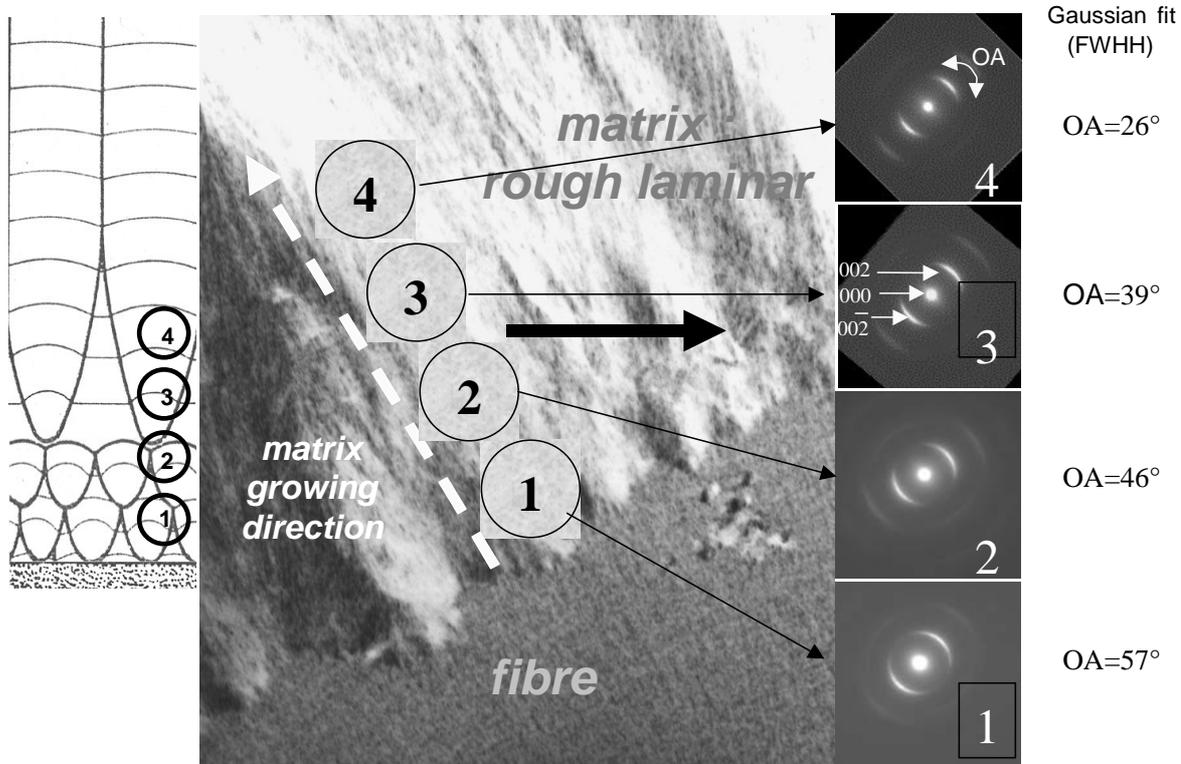


Figure 8  
 Evidence of a change in anisotropy during the growth of rough laminar. OA is the full width at half height of the gaussian fit of the intensity measured along the Debye-Scherrer 002 ring

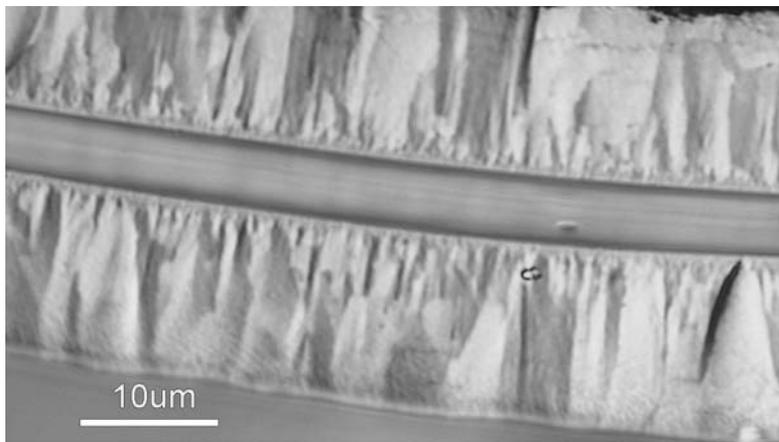


Figure 9  
Rough laminar pyrocarbon infiltrated on alumina felt (longitudinal section in crossed-polarized light)

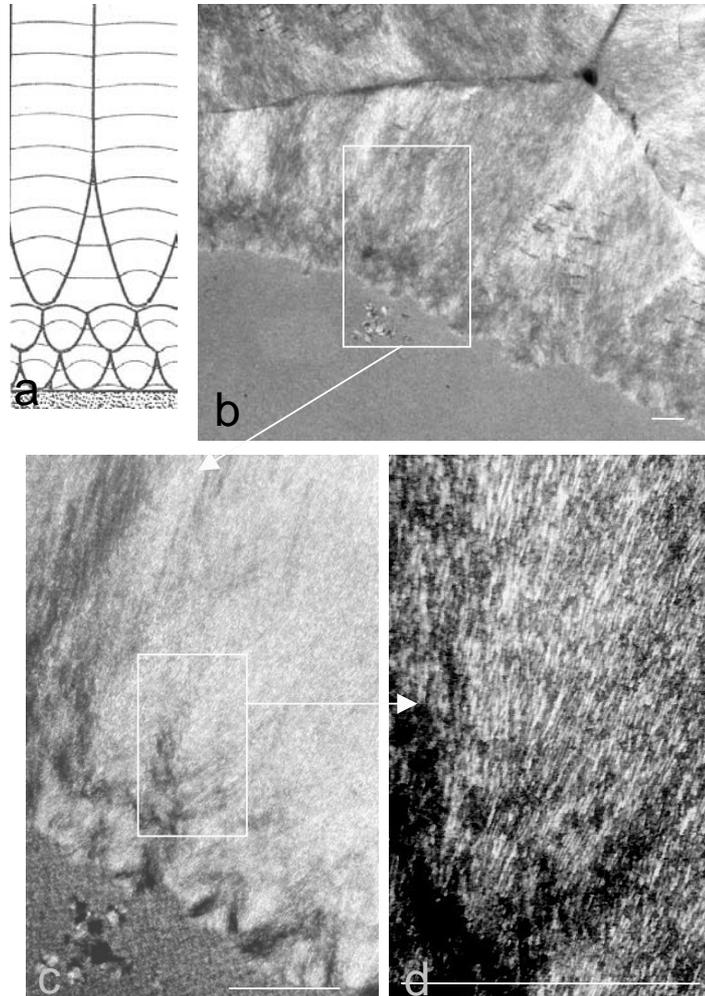


Figure 10  
 Evidence of the high Lc coherence in rough laminar pyrocarbon :  
 a) model of texture (granular and columnar)  
 b) bright field in cross section  
 c) higher magnification of a cone (dark field)  
 d) same at higher magnification showing the Bragg fringes  
 (the bar is 100nm)

# In situ Gas Phase Analysis during Pyrocarbon CVI from Propane and Correlation with Texture

A. MOUCHON, J.M. VALLEROT, F. LANGLAIS, G.VIGNOLES AND X. BOURRAT

## **Introduction**

Chemical Vapor Infiltration (CVI) of pyrocarbon (PyC) is a widespread process for the production of high-performance carbon-carbon composite materials with applications in aerospace and braking technology. These materials are thus employed in the manufacturing of rocket propeller nozzles, heat shields for re-entry vehicles or aircraft brake discs, because of their good thermomechanical properties [1], and also as medical prostheses owing to their biocompatibility.

The physical and mechanical properties of these materials are highly related to the matrix microstructure [2]. A key issue in PyC CVI is therefore the control of the deposit microstructure during the fabrication, which depends on processing parameters such as temperature  $T$ , pressure  $P$  and composition ratios, as well as residence time  $t_R$  and surface-to-volume ratio  $S_v$  [3-5]. The nature of the hydrocarbon precursor is also a key point, as it may alter strongly the gas phase composition and reactivity [6].

The underlying chemistry is rather complex as gas phase and surface reactions occur simultaneously during carbon deposition. The hydrocarbon pyrolysis, which precedes the PyC deposition, follows a long chain of homogeneous reactions in a so-called "maturation" process [7-8]. Since many years, this initial step has been known to control the microstructure of the deposit, as it yields effective precursors of the various forms of pyrocarbon. However the nature of these precursors and the related heterogeneous processes are still a subject of controversial debate.

Pyrolytic carbon exhibits a broad variety of microstructures, ranging from nearly isotropic to highly anisotropic. The first terminology for describing these microstructures arises from early polarized light optical microscopy (PLOM) observations of growth and Maltese cross features [4-5]. Three typical microstructures are thus distinguished : (1) isotropic (ISO) showing few, if any, extinction crosses, (2) smooth laminar (SL) showing regular and well-defined extinction crosses, and (3) rough laminar (RL) exhibiting irregular and well defined ones.

The preferred orientation of carbon layers with respect to the substrate surface correlates with the extinction angle of light  $A_e$  [3, 9]. Microstructures are then defined, with increasing preferred orientation, as: ISO ( $A_e < 4^\circ$ ), DL ( $4 \leq A_e < 12^\circ$ ), SL ( $12 \leq A_e < 18^\circ$ ) and RL ( $A_e \geq 18^\circ$ ) PyC. Dark laminar (DL) is an intermediate microstructure between ISO and SL. The observations made by PLOM are

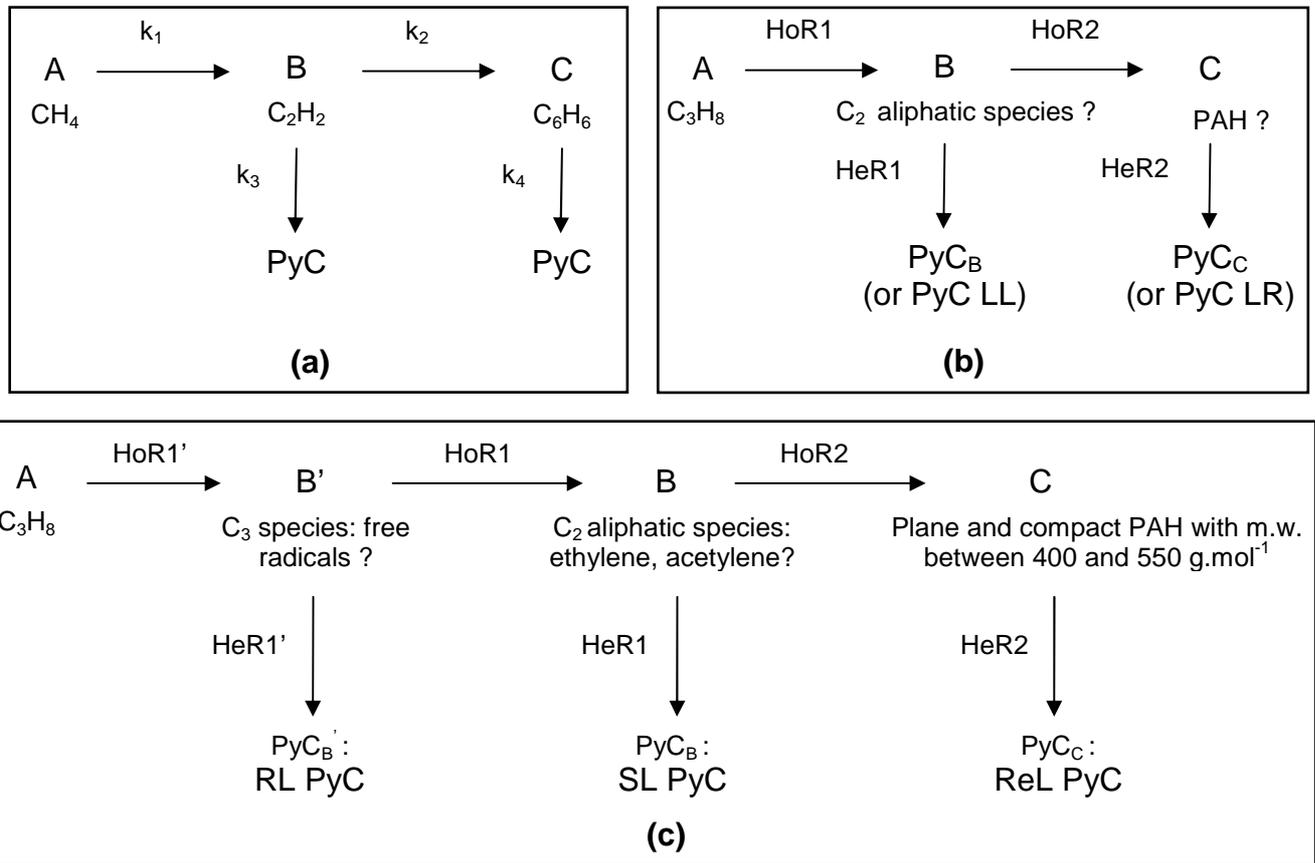
nevertheless limited by the resolution of visible light. Preferred orientation can be revealed for submicron structures, such as fiber-matrix interphases or isotropic PyC, with the help of transmission electron microscopy (TEM) coupled to selected area electron diffraction (SAED) [9-11]. The so-called orientation angle OA, extracted from SAED patterns, is a quantitative measure of preferred orientation. This technique is a powerful tool, as most PyC are heterogeneous at various scales and in various areas [12].

Over the years numerous models e.g. [13-16] have been proposed for deposition of the different PyC microstructures. Some of them stem from multi-approach studies, combining gas phase analyses, kinetic studies or microstructure characterization (by MOLP, TEM ...) [14, 16]. If all authors now agree on the crucial role of the maturation process, conclusions about the effective deposit precursors differ. These contradictions may be explained through the various conditions of deposition investigated, such as the nature of the hydrocarbon precursor or the S/V ratio of infiltrated porous media. Nevertheless, distinction has been made between nucleation and growth mechanisms. Active sites are required in a growth mechanism for the chemisorption of reactive gaseous species, while the nucleation mechanism is controlled by physisorption and incorporation of relevant species on the surface.

Fig. 1 shows the main recent deposition models, starting either from (a) methane [13] or (b-c) propane [8, 14, 16-17] as precursors. All the authors state that a PyC deposit may originate from both light and heavy hydrocarbons, with distinct mechanisms. According to Benzinger (i) ethylene and acetylene are able to form carbon directly, but (ii) benzene and probably higher condensed aromatics are the dominating growth species of pyrocarbon. Small species are thought to participate to RL PyC growth, whereas heavier species such as polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are put forward by the author for SL PyC growth (see Fig. 1a).

Hüttinger et al. have recently developed the so-called "particle-filler" model for the growth mechanism [15], which postulates that high-textured carbon is formed from a gas phase displaying a special or optimum ratio of aromatic to small linear hydrocarbons where acetylene is the major component. Acetylene acts as molecular "filler" between aromatic molecular "particles", to transform open carbon skeleton to fully condensed planar structures. However, more details concerning shape and size distribution of aromatic particles are still not given.

Starting from propane at low pressure, Féron et al. have developed a model inspired by Benzinger's one [14] (see Fig. 1b), but on the contrary to Benzinger small aliphatic species such as ethylene or acetylene are proposed as SL PyC precursor and large PAH as RL PyC precursor.



**Figure 1:** Qualitative models for PyC deposition with (a) methane and (b-c) propane as carbon source (adapted from (a) Benziger and Hüttinger [13], (b) Féron et al. [14] and (c) Le Poche [16])

HoR and HeR stand respectively for homogeneous and heterogeneous reactions. As almost all preceding authors [4-5,18-19], they pointed out the succession of SL to RL microstructure as temperature and residence time increase, then a return to SL as temperature and residence time increase further.

In infiltration conditions, many authors have evidenced that pyrocarbon does not always exhibit the same microstructure within porous media e.g. [17, 20-21]. In CVI studies from propane, Lavenac et al. have identified four main families of infiltration profiles from measurements of  $A_e$  at the outer regions and in the core of infiltrated preforms: profiles with increasing  $A_e$  from the surface to the centre of the preforms, profiles with decreasing  $A_e$  from the surface to the centre, homogeneous profiles of SL with no texture gradient and homogeneous profiles of RL with no texture gradient [17].

In infiltration experiments on capillaries or carbon felts from methane, other authors have also observed varying profiles depending on process parameters such as  $T$ ,  $S_v$  or  $P_{CH_4}$  [20-21]. Highly textured carbon is only obtained at the intermediate or higher values of these parameters. Apart from the intermediate values, the texture degree increases from the higher part to the lower part of the substrates. This feature may be explained by the low methane reactivity (C-H bond cleavage energy of

439kJ/mol), which implies a longer induction time before yielding appreciable amounts of intermediate reactive species in the core of the preforms [6, 22].

Very recently, in similar CVI studies as Lavenac, Le Poche et al. have described the formation of a high textured or “columnar laminar” pyrocarbon at low propane pressure and very low residence time [16]. This highly anisotropic carbon is only obtained in the core of porous media and is related to the RL form previously mentioned in pyrocarbon deposition from methane. Another highly anisotropic laminar carbon is obtained at high residence time and is related to the so-called “regenerative laminar” pyrocarbon as described by Bourrat et al. [23].

With the aid of kinetics and FTIR studies, Le Poche proposes  $C_3$  free radical species as effective precursors of the RL form, resulting from a weakly advanced maturation of the gas phase. According to the author, the associated growth mechanism is a coherent crystal-like mechanism.  $C_2$  aliphatic species, such as ethylene or acetylene, are put forward for the SL formation. Based on the analysis of heavy condensed species by GC-MS and MALDI-TOF spectrometries, plane and compact PAH with molar weight between 400 and 550  $g.mol^{-1}$  have been identified as precursors of the ReL form. These PAH species are thought to deposit by physisorption/condensation, as stated by many previous works [3-5].

The aim of the present study is to try to determine “tracer-species” during the infiltration of porous media with propane as gaseous precursor. For this purpose, gas phase analyses were carried out by FTIR and by on-line GPC (gas phase chromatography) with or without substrate. FTIR studies were also conducted in the case of CVI. These results are correlated to microstructural characterization of the deposits (by TEM and PLOM). Three conditions of infiltration have been investigated corresponding to the three main textures described by Le Poche at increasing residence time: RL, SL and ReL. Effective precursors are proposed for the earliest textures, in agreement with the model developed by Le Poche.

In the first part of this paper, we will present the experimental CVD/CVI equipment and the explored conditions of infiltration. In the second part, we will expose the results of the analyses of gas phase composition by FTIR and on-line GPC. These results will be correlated in the third part to TEM and PLOM observations. Finally, proposals for effective precursors or “tracer-species” will be made in the fourth part and results will be compared to previous studies.

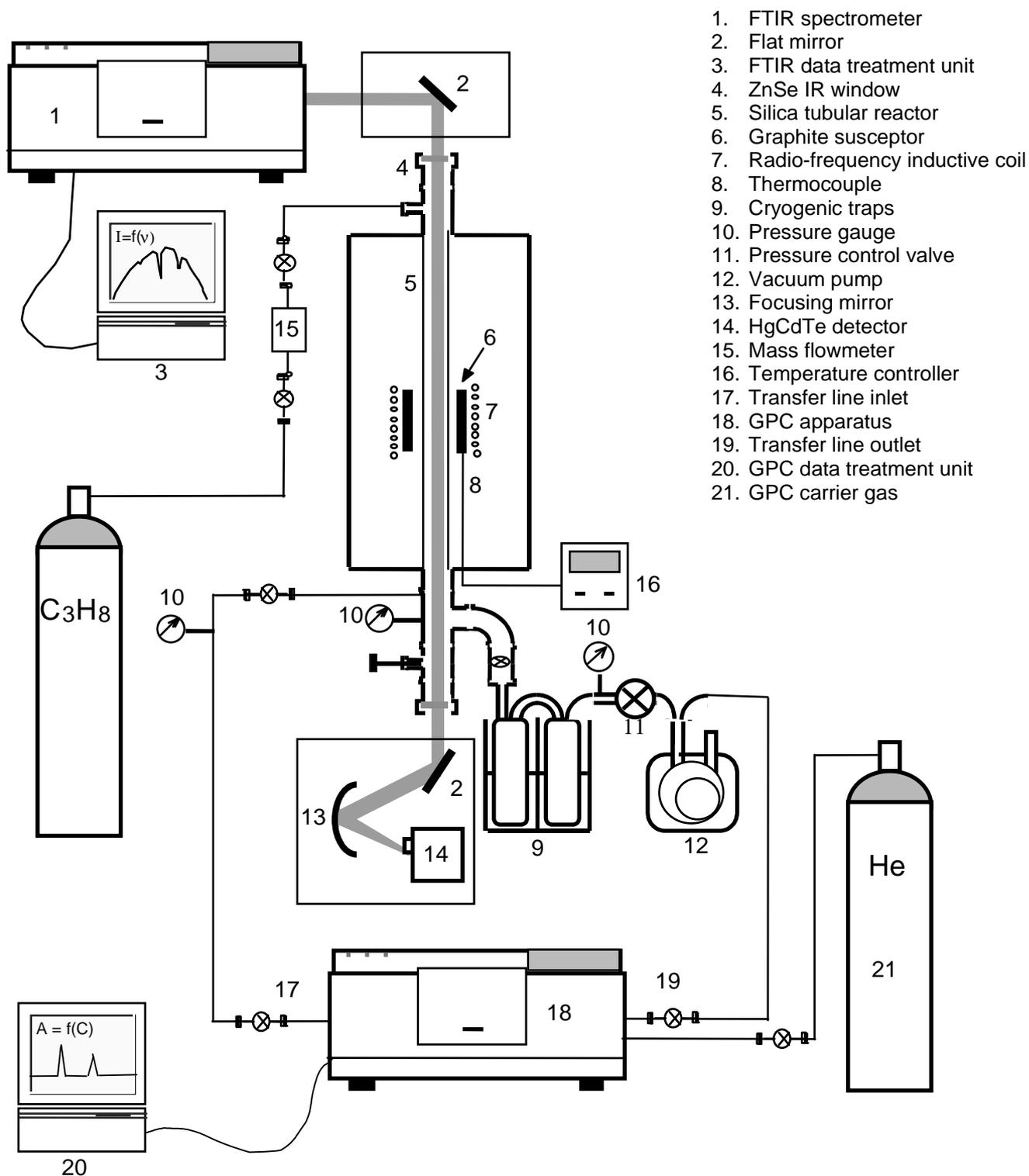
## I/ Experimental setup and conditions of infiltration

### I.1/ CVD/CVI equipment

The experimental setup is sketched at Fig. 2. Infiltration experiments are performed in a hot-wall CVD/CVI reactor, consisting of a vertical silica-glass tube (700 mm length and 34 mm I.D.) heated by radio-frequency induction through a graphite susceptor (130 mm long). A quasi-isothermal zone of 100 mm is obtained with a  $\pm 25^\circ\text{C}$  temperature range. The inlet propane flow is measured and controlled with an electronic mass flowmeter. The effluent gases are pumped via cold traps by a rotary pump. The pressure is measured downstream with a variable-capacitance sensor and controlled by a throttle valve. Cold traps prevent condensed heavy species and tars from polluting the regulation system and the vacuum pump.

The optical bench (Nicolet Magna-IR 550) for FTIR analysis is located above the CVD/CVI reactor. The infrared beam coming out of the spectrometer is directed towards the entrance ZnSe window by a flat mirror (2). The parallel beam passes then axially through the reactor, integrating signals due to the propane precursor in the cold zone and to the various gaseous products in the hot zone. The output infrared beam is directed and focused on an HgCdTe detector (14) cooled by liquid nitrogen. All optical parts (1-2-13-14) are contained in boxes, which are purged with nitrogen gas to prevent parasite IR absorption by atmospheric water and carbon dioxide. The variations of the gas phase composition are studied by infrared absorption spectroscopy, allowing fast measurement of the relative amounts of the various gaseous species. For each spectrum, 128 scans are collected in a spectral range from 600 to 4000  $\text{cm}^{-1}$  and with a spectral resolution of 1  $\text{cm}^{-1}$ . The relative concentrations of the different identified species are estimated by measuring the relative area on each absorption-wavenumber spectrum. Direct comparison can be made between concentration and absorption as the Beer-Lambert law can be assumed at low pressures.

Gaseous species are collected at the reactor outlet and directed to the on-line GPC apparatus (Chrompack CP9001) via a transfer line, which is connected to the gas sampling valve. This transfer line is pumped before each analysis to avoid any pollution of the sample. The GPC apparatus is equipped with a catharometer detector (TCD). Helium is the carrier gas and the separating column is a Varian Plot-Alumina column (50 m long and 0.53 mm i.d.) coated with an  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{Na}_2\text{SO}_4$  film ( $d_f = 25\mu\text{m}$ ). The carrier gas flow rate is 10ml/min, the detector temperature is  $340^\circ\text{C}$  and injector one is  $250^\circ\text{C}$ . Each run is 10 min long and a temperature program is used:  $T = 50^\circ\text{C}$  for [0-3 min],  $T = 50^\circ\text{C}$  to  $100^\circ\text{C}$  for [3-5.5 min] with a slope of  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  and  $T = 100^\circ\text{C}$  for [5.5-10 min].



**Figure 2:** Schematic of the CVD/CVI equipment coupled to FTIR spectrometer and on-line GPC apparatus

I.2/ Conditions of infiltration

The CVI experiments were carried out at an average hot-zone temperature  $T$  of 950°C. Temperature calibration was achieved with a thermocouple within the reactor, under actual working conditions and with a carbon deposit on the reactor wall. Pressure  $P$  was either 0.5 or 5.0kPa and gas phase residence time  $t_R$  was 0.06, 0.35 and 3.0s.  $t_R$  is determined by adjusting the propane flow-rate according to the assumed following relation:

$$t_R = \frac{V_R}{Q_0 \times \left(\frac{T}{T^0}\right) \times \left(\frac{P^0}{P}\right)} \quad (1)$$

where  $Q^0$  is the propane flow-rate expressed for standard conditions (i.e. at a pressure  $P^0 = 100\text{kPa}$  and temperature  $T^0 = 298\text{K}$ ), in standard cubic cm per min (sccm).  $V_R$  is the hot-zone volume assuming a length of 10cm ( $V_R \approx 90\text{cm}^3$ ). The infiltration conditions and the associated CVD deposition rate (determined by Le Poche et al. [16]) are summarized in table 1 for each of the three textures of interest.

Run #	PyC deposit texture	$T$ (°C)	$P$ (kPa)	$\rho$ ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	$t_R$ (s)	CVD depositon rate ( $\text{mg.min}^{-1}.\text{cm}^{-2}$ )	CVD depositon rate ( $\text{nm.min}^{-1}$ )
1	ReL	950	5.0	2.1	3.0	0.014	67
2	SL	950	5.0	1.9	0.35	0.0016	8.4
3	RL	950	0.5	2.1	0.06	0.001	4.8

**Table 1:** Infiltration conditions and CVD deposition rate (from Le Poche et al. [16])

The substrates are cylindrical preforms with 32 mm in i.d., 20 mm o.d. and 38 mm height. They are manufactured from a stack of woven fabrics made of ex-PAN fibres. These fabrics are needled in the perpendicular direction. The preforms are centered within the hot zone and their i.d. is large enough to let the infrared beam go through. Before CVI runs, they are already more or less infiltrated, in order to limit the experiment length (compared to ReL, CVD deposition rate is more than 10 times slower for RL). The infiltration lengths are chosen to ensure the closing of surface pores. The initial structural parameters (specific surface, density, porosity and  $S_v$  ratio) of these porous media are summarized in table 2, as well as the ensuing PyC texture.

The density of each deposit is determined by the sink float method. Specific area is determined by  $\text{N}_2$  absorption at 77K using the BET method, density by He

pycnometry and porosity by Hg porosimetry. The  $S_v$  ratio takes into account surface and volume of the hot zone ( $S_v = 1.18 \cdot 10^2 \text{ m}^{-1}$ ).

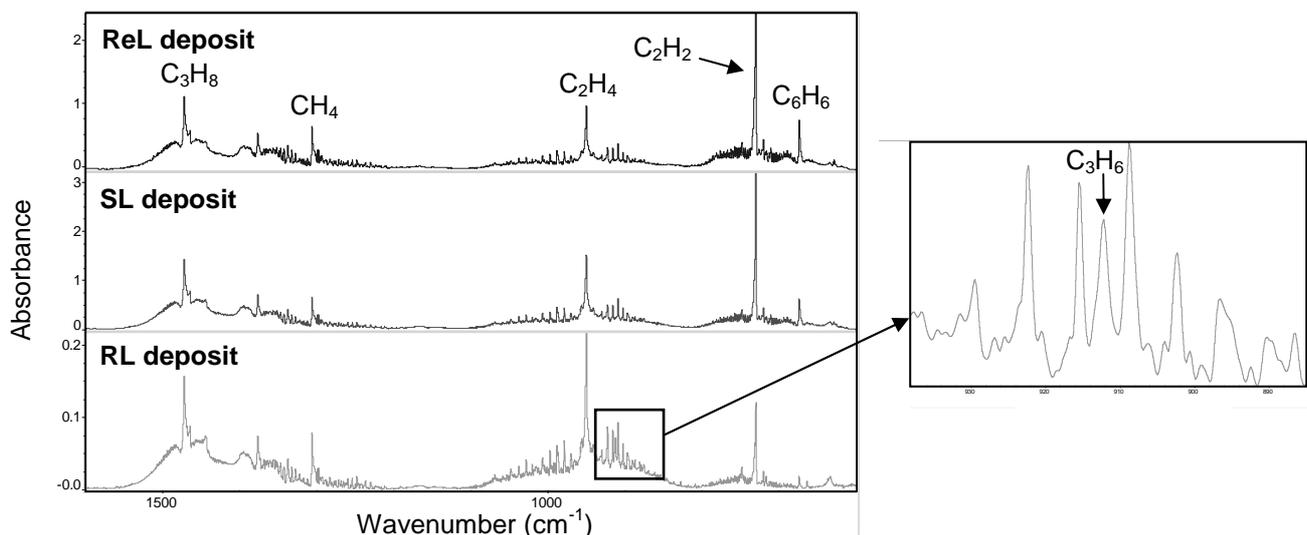
Run #	Porous medium	PyC deposit texture	Specific area ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	Density (skeleton) ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )	Porosity (%)	$S_v$ ratio ( $\text{cm}^{-1}$ )
1	P1	ReL	2.68	1.75	72.20	$2.08 \cdot 10^3$
2	P2	SL	1.94	1.96	11.00	$8.52 \cdot 10^3$
3	P3	RL	2.51	1.79	41.80	$6.21 \cdot 10^3$

**Table 2:** Structural parameters of cylindrical preforms

## II/ In situ FTIR and gas-chromatography analysis during pyrocarbon CVI from propane

### II.1/ Semi-quantitative FTIR analysis during infiltration

Figure 3 displays the typical infrared spectra restricted to the 600-1500  $\text{cm}^{-1}$  range, recorded without substrate in each of the deposition conditions described above. Among the identified species, the six most produced ones are selected for the infiltration studies: propane, methane, ethylene, acetylene, propylene (only in low  $t_R$  conditions) and benzene.

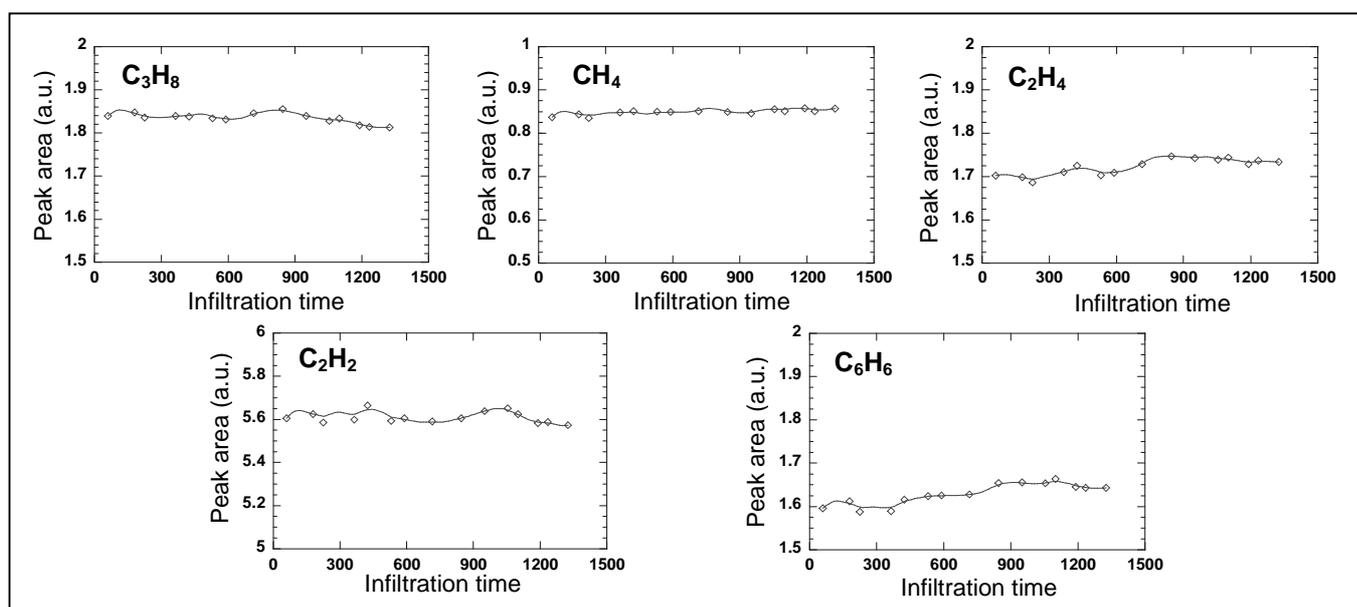


**Figure 3:** Typical FTIR spectra of propane pyrolysis in the conditions of study

For all the species the Q-branch of an intense rotation-vibration was chosen, except for methane, for which a P-branch of the C-H bending vibration was selected

[24]. The absolute value of absorbance is about 10 times smaller in run #3 as the pressure (0.5kPa) is 10 times smaller than in other runs. These typical spectra illustrate the gas phase maturation process with increasing residence time in the sequence RL→SL→ReL: propane is being more consumed and aliphatic products are getting more dehydrogenated. Furthermore, the absolute value of absorbance is lower in run #1 than in run #2, because more PAHs and hydrogen H<sub>2</sub> are produced from the small aliphatic species. Hydrogen can not be identified by infrared spectroscopy and PAHs exhibit too high molecular weights, thus shifting their specific peak frequencies towards lower wavenumbers. Figures 4, 5 and 6 show the evolutions of peak areas with respect to the infiltration time within respectively P1, P2 and P3 preforms. The size of the symbols is representative of the experimental error.

The first striking fact is that propane and methane peak areas do not display any noticeable evolution, whatever the infiltration conditions. Methane is, with propylene and ethylene, one of the first products of propane pyrolysis and is not implied in heterogeneous processes because of its low reactivity at the working temperature. The evolution of propane concentration is diluted by the integration of the infrared signal in the cold zone.



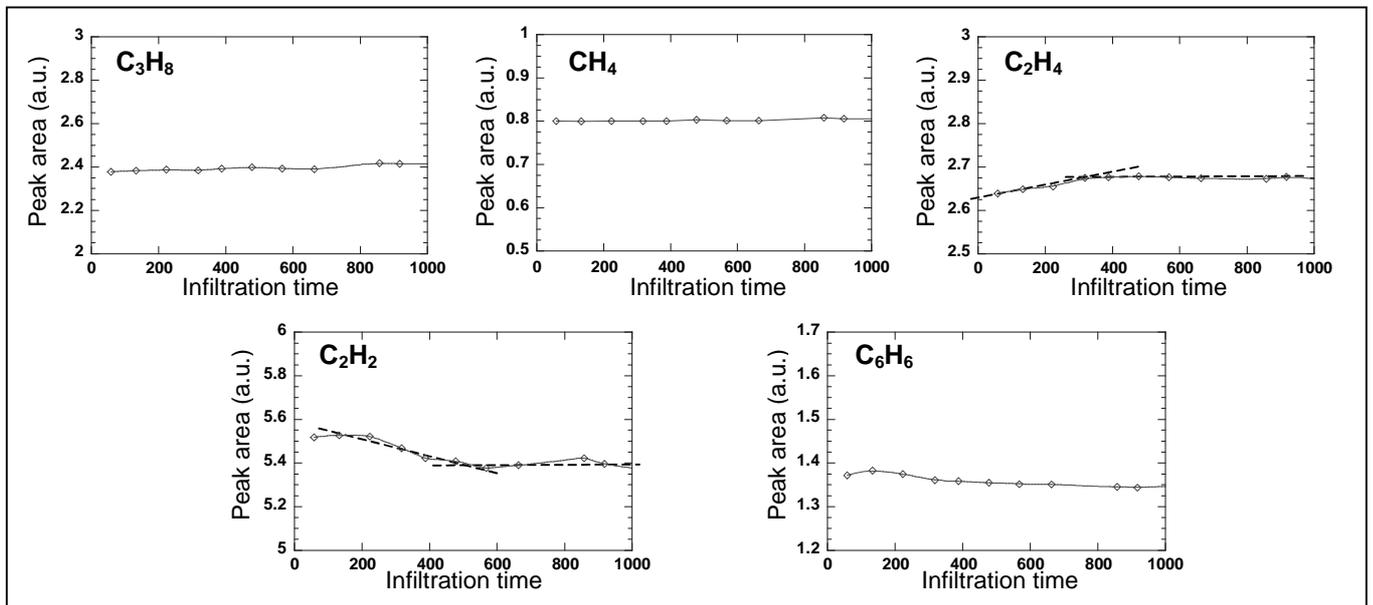
**Figure 4:** Evolution of peak areas with respect to infiltration time  
P1 preform (ReL deposit)

*At the higher residence time (ReL deposit) and whatever the species, the concentrations seem to be weakly affected by the surface reactions occurring within*

the porous media. This behavior is not surprising if one remembers that PAH and not small species are thought to form ReL pyrocarbon by a condensation-like mechanism.

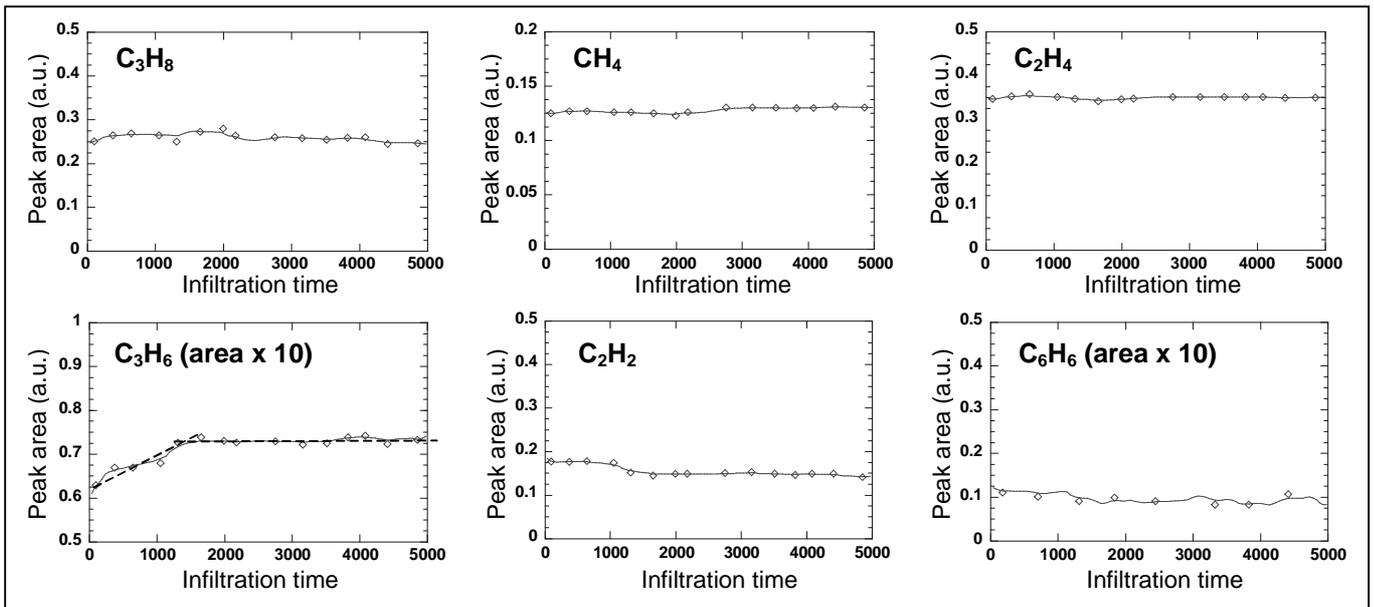
*At the intermediate residence time (SL deposit), only acetylene and ethylene exhibit, by relative comparison, a significant modification of their concentration in the course of infiltration. Firstly, until 400 min the acetylene concentration is decreasing while at the opposite the ethylene concentration is increasing. Both species reach then a quasi-plateau, which may correspond to the closing of external pores. The evolution of the ethylene concentration can be explained by the structural modification of porous media during CVI. Indeed, as it is evidenced in table 3 showing the  $S_v$  ratio modification, the available internal surface is getting smaller as the infiltration goes by. The part of heterogeneous reactions in the ethylene consumption is thus getting more limited. The decreasing acetylene concentration is quite surprising but it may be associated to a diminution of a heterogeneous production such as in catalysis process.*

*At the very low residence time (RL deposit), propylene is the only species the concentration of which is neatly modified during the infiltration of the P3 preform. The propylene concentration first increases until 1500 min and then gets roughly steady. Similarly to ethylene, the heterogeneous propylene consumption decreases when  $S_v$  also decreases, until the open porosity is almost closed, thus limiting this consumption by a CVD coating.*



**Figure 5:** Evolution of peak areas with respect to infiltration time

### P2 preform (SL deposit)



**Figure 6:** Evolution of peak areas with respect to infiltration time  
P3 preform (RL deposit)

Among the light species detected by FTIR, C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> species seem therefore to participate to the heterogeneous deposition processes of respectively SL and RL pyrocarbons. These results are consistent with the model established by Le Poche et al. [16].

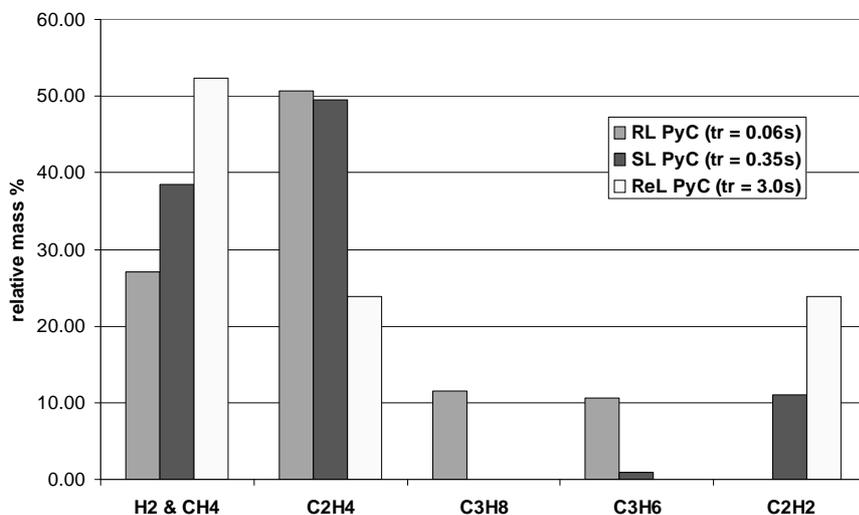
Porous medium	S <sub>v</sub> ratio before infiltration (cm <sup>-1</sup> )	S <sub>v</sub> ratio after infiltration (cm <sup>-1</sup> )
P1	2.08 10 <sup>3</sup>	1.24 10 <sup>3</sup>
P2	8.52 10 <sup>3</sup>	3.40 10 <sup>3</sup>
P3	6.21 10 <sup>3</sup>	3.84 10 <sup>3</sup>

**Table 3:** S<sub>v</sub> ratios before and after infiltration

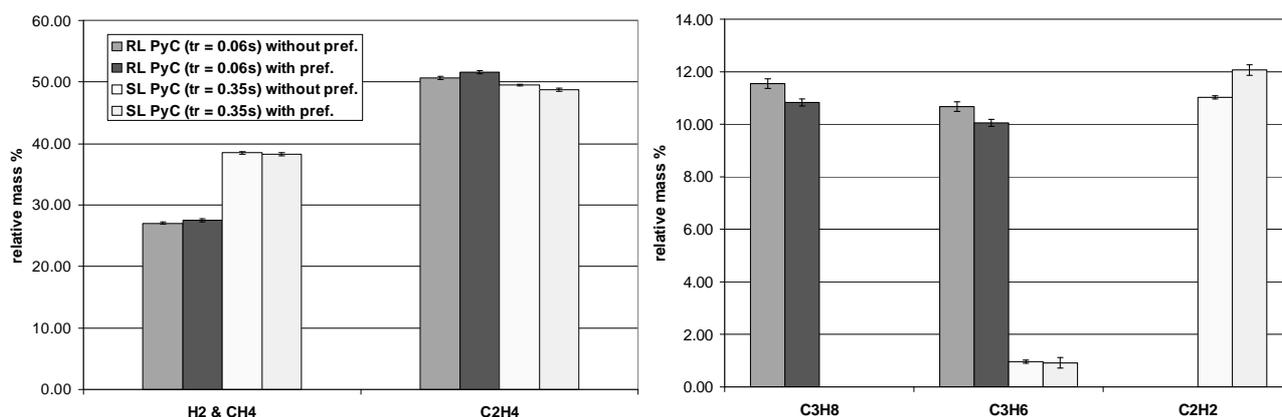
### II.2/ Quantitative GPC analysis in CVD and CVI conditions

On-line GPC analyses have been performed in CVD conditions, i.e. without preform, in each of the three deposit conditions. Analyses have been performed in CVI conditions only in the cases of runs #2 and #3, because only in these conditions, FTIR studies have emphasized the influence of the porous medium on the gas phase composition. Six light species have been identified and quantified in the gaseous samples collected at the reactor outlet: hydrogen, methane, ethylene, propane, propylene and acetylene. However it was not possible to separate sufficiently hydrogen and methane from each other, as well as heavier species such as benzene

or toluene, which are not in quantifiable amount and quickly eluted. These species are therefore considered together in the following results. On Fig. 7 are shown the results of CVD analyses in the three investigated deposit conditions, while the results of CVI analyses in SL and RL conditions are compared on Fig. 8 to CVD ones.



**Figure 7:** GPC gas phase analyses in RL, SL and ReL deposit conditions



**Figure 8:** GPC gas phase analyses with and without preform in RL and SL deposit conditions

Similarly to the FTIR analyses, these results illustrate the maturation process when the residence time increases: ethylene and propylene are formed in the early stages of pyrolysis, acetylene is produced later. Only at very low residence time, C<sub>3</sub> species (propane and propylene) are present in detectable amounts. Propane and propylene concentrations decrease significantly with the presence of a porous medium in the RL deposit conditions. Ethylene tends to decrease slightly in the SL deposit conditions, while acetylene increases neatly. These observations are in a total agreement with the FTIR studies.

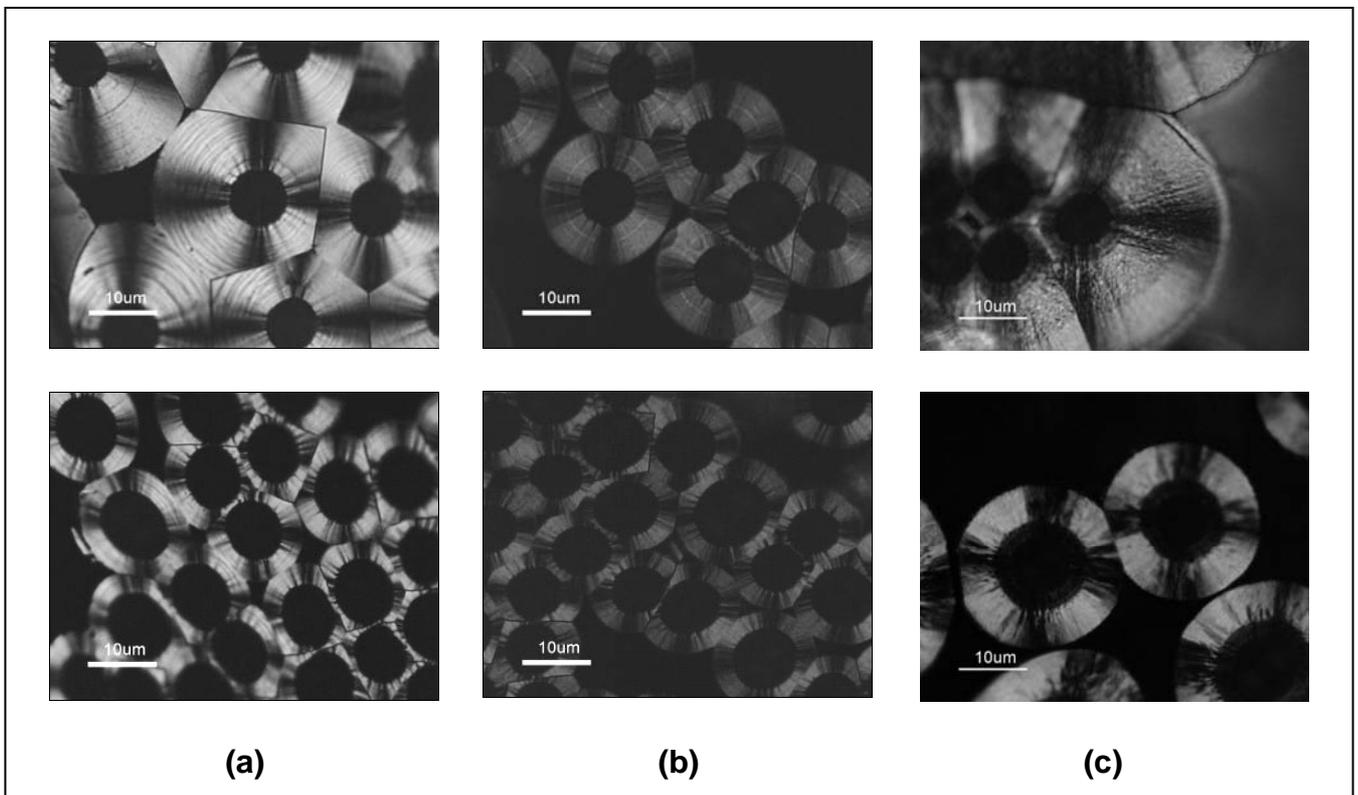
In conclusion of all these in situ analyses by complementary techniques,  $C_3$  species, and more particularly propylene, could be taken into account for RL pyrocarbon formation, while  $C_2$  species are serious candidates for SL pyrocarbon formation, especially ethylene.

### III/ Correlation with texture of infiltrated pyrocarbon

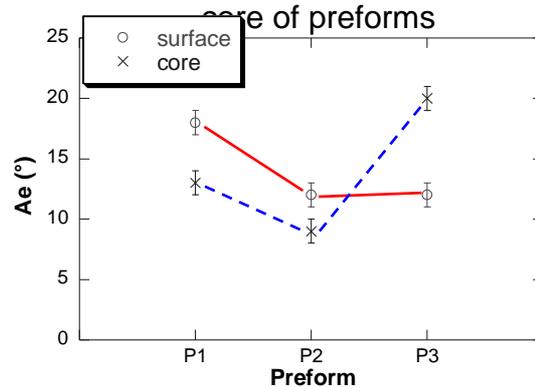
Each pyrocarbon deposit has been characterized by PLOM and TEM coupled to SAED observations. PLOM observations have been performed on the surface and in the core of the infiltrated preforms with the classical determination of the extinction angle  $A_e$  on coated fibers. The orientation angle  $OA$  has been extracted from SAED patterns with a diaphragm of 110 nm. This angle is actually the FWHM (full width at half maximum) intensity of the azimuthal opening of the arc of (002) planes reflections.  $OA$  is determined by the technique described by Bourrat et al. [9]. Diffraction patterns, dark fields and lattice fringes are only displayed for surface and core zones of P3 preform because of very interesting features.

#### III.1/ PLOM observations

The PLOM micrographs of the deposits are displayed on figure 9, with analyzer and polarizer at  $90^\circ$ . Values of  $A_e$  on the surface and in the core of preforms P1, P2 and P3 are shown on figure 10.



**Figure 9:** PLOM micrographs of PyC deposits (analyzer and polarizer at 90°) for (a) P1, (b) P2 and (c) P3 preforms – upper micrographs are taken on surface, lower ones in the



**Figure 10:** Extinction angles values for P1, P2 and P3 preforms

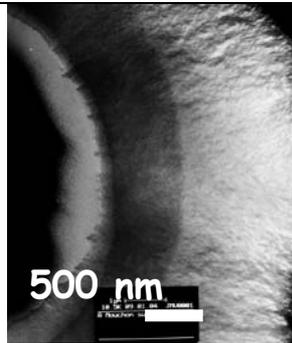
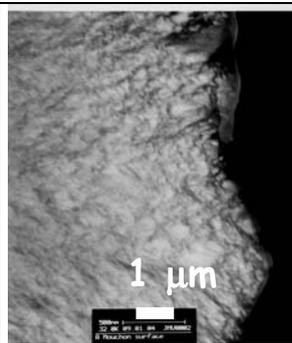
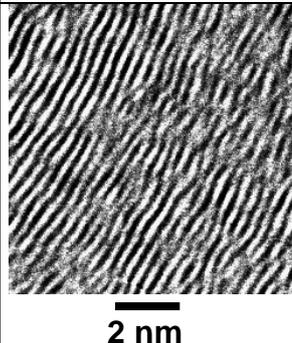
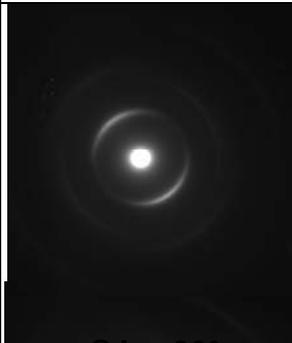
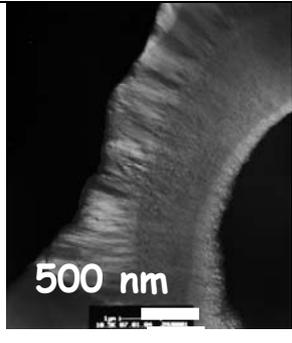
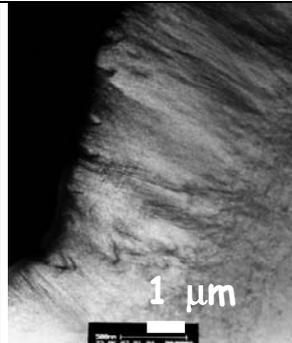
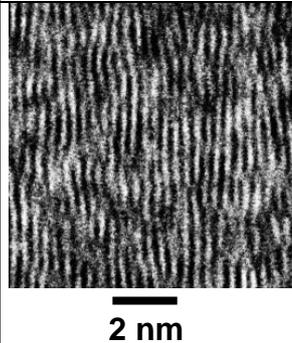
For P1 preform, the optical anisotropy neatly decreases from the surface to the core, while the difference of anisotropy is not relevant for P2. On the other hand, the Ae value is increasing for P3 in the core. Moreover the RL texture is only obtained in the core of P3 and exhibits specific growth cones. Another striking fact, when considering the surface of P1 and P3 preforms facing the gaseous flux, is that the texture transition in the first  $\mu\text{m}$  is continuous for P1 while it is abrupt for P3. This signifies a completely different growth mechanism between the surface and the core of P3, while the continuous evolution of texture in P1 may be related to a depletion effect of reactive species along the pores. The decrease of anisotropy in P1 is hence related to this depletion. The sharpness of this transition has already been reported by [4-5]. The results concerning the P3 preform are very similar to studies with methane as precursor in isothermal ( $T=1100^\circ\text{C}$ ) and isobaric ( $P=30\text{kPa}$ ) conditions [20]. Indeed, whatever the residence time, there is always a MT or SL carbon layer at the surface of the felt facing the flux before getting a HT or RL one in the core.

### III.2/ TEM/SAED observations

Dark fields, lattice fringes and diffraction patterns are shown on figure 11 only for the surface and the core of P3. The values of OA are displayed for each preform in table 4.

Preform	OA (°)
P1	39
P2	49
P3s	60
P3c	25

**Table 4:** values of orientation angles for P1, P2, P3 surface and P3 core

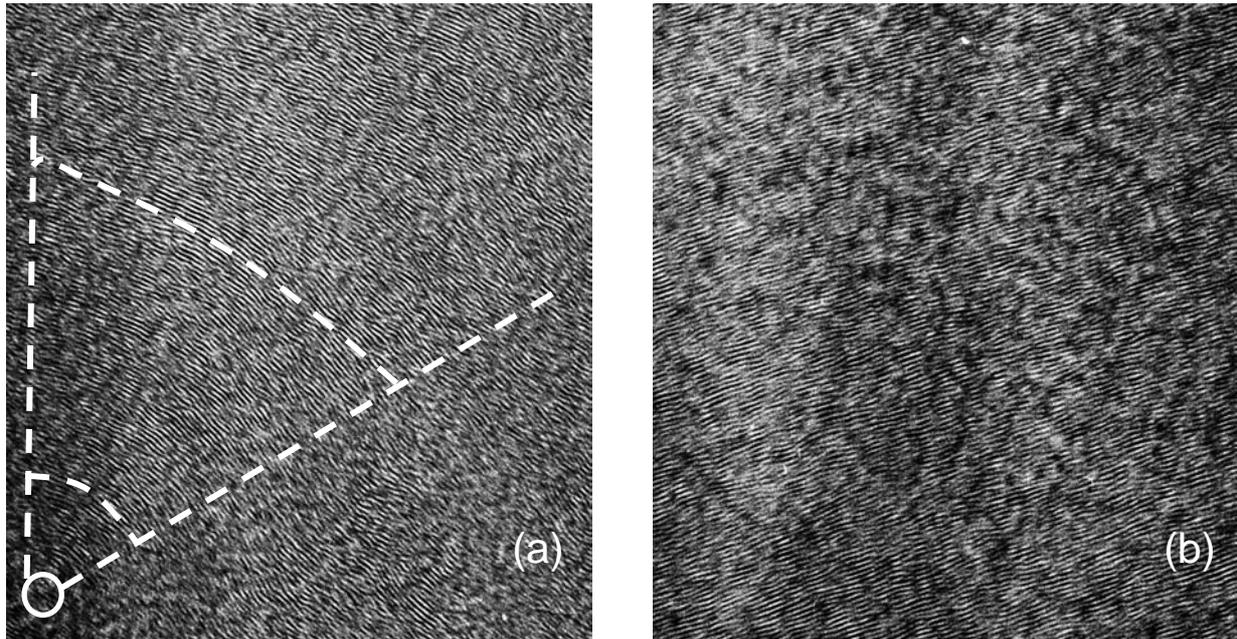
Dark field X 9000	Dark field X 32000	HRTEM	Diffraction pattern
			
			

**Figure 11:** Dark fields images, lattice fringes and SAED diffraction pattern for P3 preform – Upper micrographs are taken on surface, lower ones in the core of preforms

The values of the orientation angle are in agreement with other studies describing the evolution of this angle with the texture of pyrocarbon deposits [9-11]: ISO  $OA = 90^\circ$ , DL  $70 < OA < 90^\circ$ , SL  $40 < OA < 70^\circ$ , ReL  $30 < OA < 40^\circ$  and RL  $20 < OA < 30^\circ$ .

The surface and core pyrocarbons of P3 are clearly different. The surface deposit exhibits a low anisotropy and is made of growth cones with large angles, which regenerate each other inside the matrix (see DF x 32000 on Fig. 11). This explains the smooth aspect in PLOM. When observed at the lattice scale, anisotropy and structure display few faults; the texture faults appear at a larger scale such as the inception of an  $\Omega$  type cone (see the circle) shown on figure Fig. 12a.

The core deposit is strongly anisotropic and is made of cones which propagate all along the thickness of the deposit. Starting from the surface of the fibres, a preferential orientation is selected such as in a polycrystalline-like growth [25-26]. Like the surface deposit, there are few structure defects at low scale. The anisotropy is however better conserved at higher scale than at the preform surface, as it is evidenced on Fig 12b by the absence of large angle cones.



**Figure 12:** 002 lattice fringes of (a) P3s and (b) P3c

Summarizing all these observations, one can conclude that SL and RL exhibit similar anisotropy at local scale, which diminishes at a larger scale for the SL nanotexture while it is conserved for the RL one, once the privileged growth orientation is selected.

#### **IV/ Discussion**

The current results of gas phase analyses have evidenced that  $C_2$  and  $C_3$  species are committed to the formation of SL and RL. In the case of ReL no effective precursor has been identified among the light species detected. However previous works have evidenced the role of heavier species such as PAHs [16-17]. The results concerning the RL deposition are in contradiction with the postulate of the “particle filler” model, as no optimum ratio of acetylene to aromatic species can explain its formation, because of the lack of acetylene and even more of aromatic species in such conditions of a limited maturation of the gas phase. The main question is therefore to know why a RL texture can be obtained starting on one hand from methane with acetylene and aromatic species as precursors, and on the other hand from propane with perhaps ethylene or  $C_2$  species and propylene as precursors. The structure of the deposits may bring the answer to this discrepancy.

Indeed, the characterization of the deposits by optical and electronic microscopy has shown that RL is better organized and exhibits less defaults than SL.

The presence of defects is commonly related to the formation of  $C_5$  or  $C_7$  cycles, which leads to the curvature of graphene layers [27] and thus to a decline of the anisotropy.

Let us now consider the topology of PyC lateral growth. Possible growth mechanisms have been sketched on figure 13, involving  $C_2$ ,  $C_3$  or  $C_6$  species on a graphene edge [22]. Three kinds of surface site are taken into account: “boat” B site with 4 C, “zig-zag” Z site with 3 C and “Open  $C_5$ ”  $OC_5$  with 5C. B and Z sites are located on more stable graphene layers than  $OC_5$  ones. The latter ones are indeed reaction intermediates, located on very reactive graphene layers. The reactions involved in the growth mechanism are similar to polymerisation mechanisms, with initiation, propagation and termination stages. These reactions are summarized on

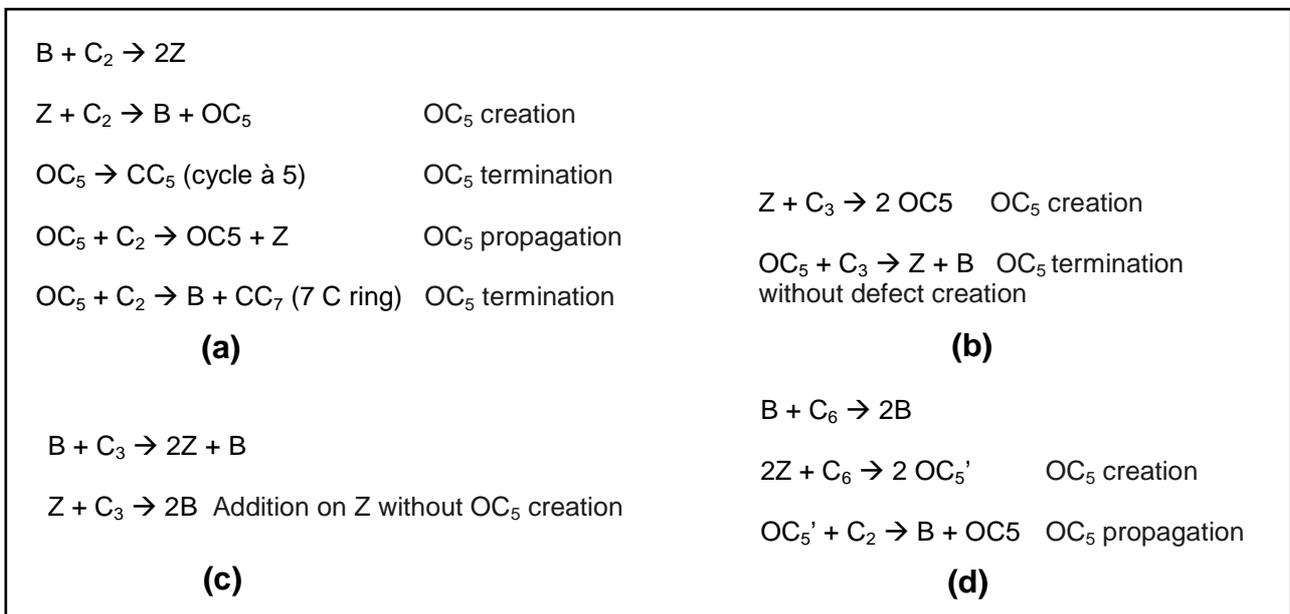


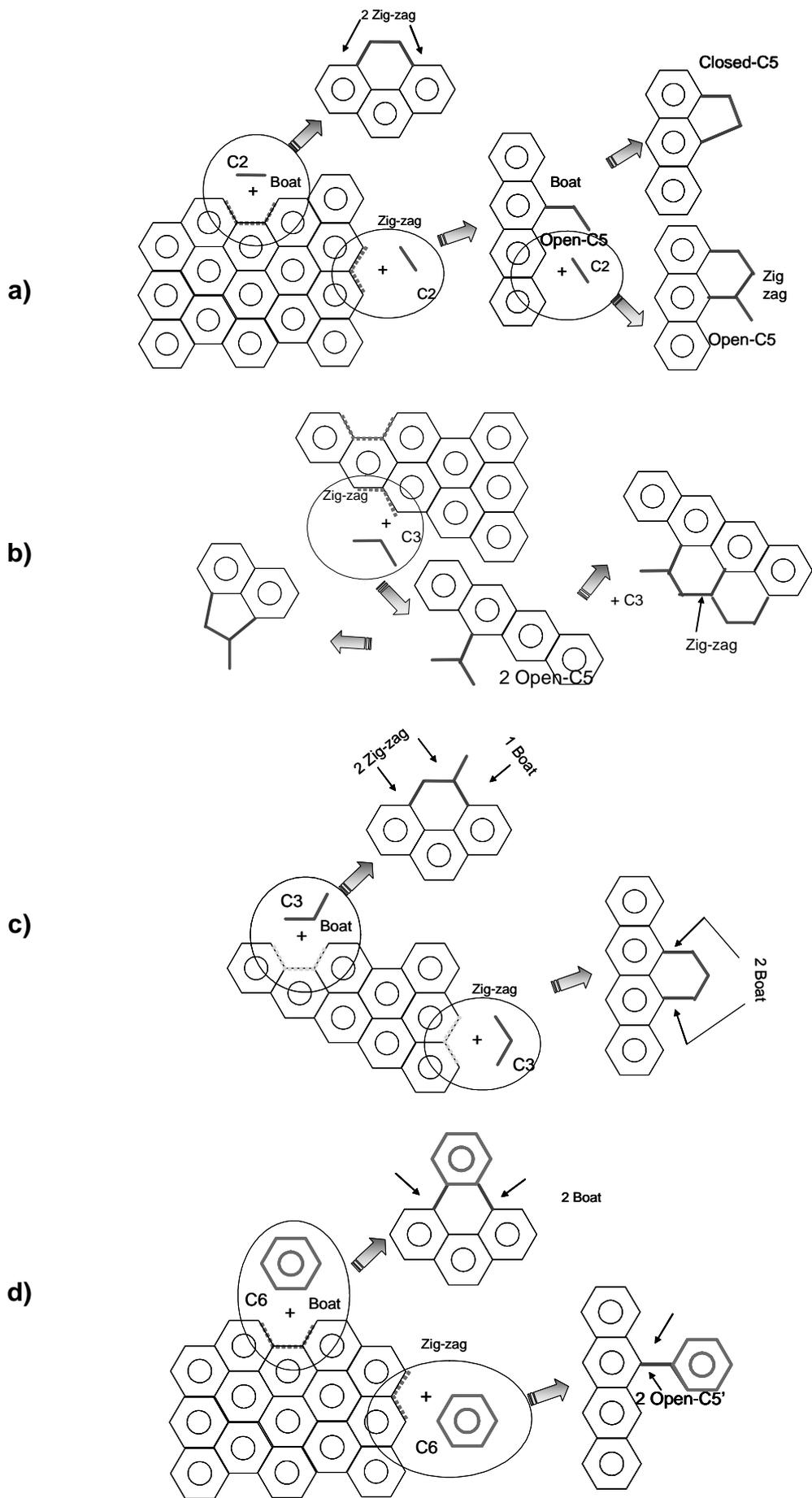
figure 14 with reference to the corresponding mechanism of figure 13.

**Figure 14:** Reactions of addition involving (a)  $C_2$ , (b-c)  $C_3$  and  $C_6$  species – (a), (b), (c) and (d) are related to mechanisms of figure 13

The addition of a  $C_2$  or  $C_6$  species, with an even number of C, on a Z site, with an odd number of C, leads to the formation of an  $OC_5$  site (see fig. 13-14a and 13-14d). This latter site can either propagate or terminate by a defect. If  $C_2$  species are in sufficient amount, then the  $OC_5$  site propagates and does not terminate that much. At the opposite a defect-free lateral growth mechanism is possible with  $C_3$  species (see fig. 13-14b and 13-14c). Indeed, the addition in an ad-hoc configuration of a  $C_3$  species, with an odd number, on a B site, with an even number of C, does not create an  $OC_5$  site (see fig. 13-14c).

In conclusion of these topological considerations, reactions with  $C_3$  species prevent the graphene layers from the formation of defects, whereas reactions with  $C_2$

or  $C_6$  species on Z sites always leads to  $OC_5$  creation, thus favouring the formation of  $C_5$  ring.



**Figure 13:** Addition on a graphene edge of (a) C<sub>2</sub>, (b-c) C<sub>3</sub> and (d) C<sub>6</sub> species

The nucleation process was not discussed until here, but one may think that the initial C<sub>6</sub> ring originates in a “Diels-Alder” like reaction involving two C<sub>2</sub> gaseous species and two surface carbon atoms located at the corner of the graphene layer. This reaction may probably occur when C<sub>2</sub> species dominate the gas phase, which is the case in both ex methane (acetylene) and ex propane conditions (ethylene). Besides, the condensation of small aromatic species, e.g. benzene, is still possible in ex methane conditions.

The sharpness of the SL to RL texture results may be explained by a bimolecular mechanism, involving both C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> species, and by the increase of the available surface inside the pores. In the ex propane case, C<sub>2</sub> species, which are dominating the gas phase over C<sub>3</sub> species, are the major participating species to the surface coating. When getting into the pores, the contribution of C<sub>2</sub> species decreases because of the depletion effect on surface, while C<sub>3</sub> species, then in increasing proportion, react much more.

In the ex methane case, no C<sub>3</sub> species have been evidenced in the gas phase [28], but they may be produced locally inside the pores through a catalysis process by the carbonaceous surface itself, the reactivity of which is strongly related to its microstructure [29]. Indeed in conditions of a higher pyrolysis temperature (1100°C), C<sub>1</sub> species such as CH<sub>3</sub> free radicals are in important amount [30] and may react with C<sub>2</sub> species such as acetylene to form C<sub>3</sub> species. However, some reactions of surface migration and conversion of C<sub>5</sub> ring to C<sub>6</sub> ring might also occur along a graphene edge. These reactions have been recently taken into account by Frenklach et al. [31] in soot formation, where they show sufficiently high rate values to compete with, and even dominate, other surface reactions. These two types of surface reactions may therefore explain the formation of a RL pyrocarbon from methane.

## **Conclusion**

Pyrocarbon CVI from propane has been investigated by means of in situ FTIR and GPC analyses of the gas phase. Based on these analyses proposals have been made for gaseous precursors of RL and SL pyrocarbons: C<sub>3</sub> species for the RL texture such as propylene and C<sub>2</sub> species such as ethylene for the SL one.

Characterization of the infiltrated preforms by PLOM and TEM/SAED has evidenced different and specific growth mechanisms for each texture. The RL texture thus exhibits features of a polycrystalline-like growth.

Topological arguments on surface reactions associated to gas phase analyses could explain the formation of this particular texture from both propane and methane precursors.

Moreover, these arguments, when correlated to the influence of available surface, could also be invoked for the SL→RL transition, observed from the surface to the core of a porous medium infiltrated in RL conditions.

## Acknowledgements

The authors wish to acknowledge the support of Centre National de la Recherche Scientifique and Snecma Propulsion Solide through a Ph. D. to A.M. The authors also thank C. Descamps and S. Bertrand (Snecma Propulsion Solide) for helpful discussions.

## References

- [1] F. Christin, *Adv. Eng. Mater.* **4** (12), 903 (2002)
- [2] B. Granoff, H.O. Pierson and D.M. Schuster, *Carbon* **11**, 177 (1973)
- [3] R.J. Diefendorf, in *Reactivity of solids*, J.W. Mitchell, R.C. De Vries and P. Cannon, Editors, Wiley & sons, New York (1969)
- [4] P. Lieberman and H.O. Pierson, *Carbon* **12**, 233 (1974)
- [5] H.O. Pierson and P. Lieberman, *Carbon* **13**, 159 (1975)
- [6] G.L. Vignoles, F. Langlais, N. Reuge, H. Le Poche, C. Descamps and A. Mouchon, *ECS Proceedings PV 2003-08* (2003), 144
- [7] P. Dupel, R. Pailler and F. Langlais, *Journal of Materials Science* **29**, 1341 (1994)
- [8] C. Descamps, G.L. Vignoles, O. Féron, F. Langlais and J. Lavenac, *Journal of the Electrochemical Society* **148**, 695 (2001)
- [9] X. Bourrat, B. Trouvat, G. Limousin, G. Vignoles and F. Doux, *J. Mater. Res.* **15**, 92 (2000)
- [10] V. De Pauw, B. Reznik, S. Kalhöfer, D. Gerthsen, Z.J. Hu and K.J. Hüttinger, *Carbon* **41**, 71 (2003)
- [11] A. Oberlin, in *Chemistry and Physics of Carbon* volume 22, 1-143 (1989), P.A. Throver, Marcel Dekker Inc., Editors, New York
- [12] J.F. Despres and A. Oberlin, *Tanso (Carbon Japan)* **171**, 2 (1996)
- [13] W. Benzinger and K.J. Hüttinger, *Carbon* **34** (12), 1465 (1996)
- [14] O. Féron, F. Langlais, R. Naslain and J. Thébault, *Carbon* **37**, 1343 (1999)
- [15] G.L. Dong and K.J. Hüttinger, *Carbon* **40**, 2515 (2002)
- [16] H. Le Poche, PhD thesis, University Bordeaux I, n° 2657 (2003)

- [17] J. Lavenac, F. Langlais, X. Bourrat and R. Naslain, *J. Phys. IV France* **11**, 1013 (2001)
- [18] J.C. Bokros, in Chemistry and Physics of Carbon volume 5, 1 (1969), P.L. Walker Jr., Marcel Dekker Inc., Editors, New York
- [19] P. McAllister and E.E. Wolf, *AIChE J.* **39**, 1196 (1993)
- [20] M. Guellali, R. Oberacker and M.J. Hoffmann, Carbon'02 Int. Conf. on Carbon, Beijing, China, Shanki Chunqin Audio Visual Press, Editor, ISBN 7-900-362-03-7/G.03 (2002)
- [21] Z.J. Hu, W.G. Zhang, K.J. Hüttinger, B. Reznik, D. Gerthsen, *Carbon* **41**, 749 (2003)
- [22] G.L. Vignoles, F. Langlais, C. Descamps, A. Mouchon, H. Le Poche, N. Reuge and N. Bertrand, International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films '2004, to appear in *Surface Coating Technology*
- [23] X. Bourrat, A. Fillion, R. Naslain, G. Chollon and M. Brendle, *Carbon* **40**, 2931 (2002)
- [24] G. Herzberg, in Molecular spectra and molecular structure volume 1, 1945 (1957), 2<sup>nd</sup> edition, Van Nostrand, Editor, New York, Toronto, London
- [25] A. Van der Drift, *Philips Res. Reports* **22**, 267 (1967)
- [26] M. Grujicic and S.G. Lai, *J. Mater. Sci.* **35**, 5359 (2000)
- [27] X. Bourrat, J. Lavenac, F. Langlais and R. Naslain, *Carbon* **39**, 2376 (2001)
- [28] A. Becker and K.J. Hüttinger, *Carbon* **36**, 225 (1998)
- [29] Z.C. Kang and Z.L. Wang, *J. of Mol. Cat. A: Chem* **118**, 215 (1997)
- [30] C. Guéret, M. Daroux and F. Billaud, *Chem. Eng. Sci.* **52** (5), 815 (1997)
- [31] M. Frenklach and J. Ping, *Carbon* **42**, 1209 (2004)