



**HAL**  
open science

# Synthèse par arc électrique de nanotubes de carbone dopés au bore et/ou à l'azote : analyses structurales chimiques et caractérisation optiques et électriques en corrélation avec les propriétés du plasma

Soumaya Ben Nasr

► **To cite this version:**

Soumaya Ben Nasr. Synthèse par arc électrique de nanotubes de carbone dopés au bore et/ou à l'azote : analyses structurales chimiques et caractérisation optiques et électriques en corrélation avec les propriétés du plasma. Plasmas. Université Paul Sabatier - Toulouse III; Université de Sousse (Tunisie), 2023. Français. NNT : 2023TOU30232 . tel-04547198

**HAL Id: tel-04547198**

**<https://theses.hal.science/tel-04547198>**

Submitted on 15 Apr 2024

**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.



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par : l'université Toulouse III - Paul Sabatier (UT3)

Cotutelle internationale avec l'université de SOUSSE - ESSTHS

---

Présentée et soutenue par

**Soumaya BEN NASR**

Le mercredi 08 février 2023

**Titre :**

Synthèse par arc électrique de nanotubes de carbone dopés au bore et/ou à l'azote : analyses structurales chimiques et caractérisation optiques et électriques en corrélation avec les propriétés du plasma

---

**École doctorale et discipline ou spécialité**

ED GEET : Ingénierie des PLASMAS

**Unité de recherche**

Laboratoire PLAsma et Conversion d'Énergie - UMR5213

**Thèse dirigée par**

Flavien VALENSI et Riadh HANNACHI

**Jury :**

M. Habib Sammouda	Professeur des universités	Président de Jury
Mme. Marie-Pierre Planche	Professeure des universités	Rapporteure
M. Hassen Ghalila	Professeur des universités	Rapporteur
M. Yann Cressault	Professeur des universités	Examineur
M. Riadh Hannachi	Maitre de conférences	Directeur de thèse
M. Flavien Valensi	Maître de conférences	Directeur de thèse

# *Remerciements*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce travail de recherche.*

*Je suis particulièrement reconnaissante envers les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail. Un grand merci au Président du Jury, Pr Habib Sammouda, et aux rapporteurs, Pr Marie-Pierre Planche et Pr Hassen Ghalila, pour leur temps et leur expertise.*

*Mes remerciements s'adressent également à mes directeurs de thèse, MCF. Flavien Valensi et Pr Lotfi Beji, ainsi qu'à mes co-directeurs de thèse, Pr Yann Cressault et MCF. Riadh Hannachi, pour leur soutien inestimable, leurs conseils précieux et leur patience tout au long de ce parcours.*

*Ce travail a été réalisé dans le cadre d'un projet de recherche CMCU du Comité Mixte Franco-Tunisien pour la Coopération Universitaire, intitulé "Caractérisation d'un plasma d'arc dédié à la synthèse de produits nano structurés". Je suis reconnaissante pour la collaboration entre le Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE, Université Paul Sabatier), le Laboratoire des Energies et des Matériaux (LABEM) de l'ESSTHS de l'université de Sousse, et le Laboratoire LSAMA de la FST de l'université de Tunis El Manar.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers l'équipe du Laboratoire Plasma et Conversion d'Energie (LAPLACE, Université Paul Sabatier). Votre soutien et votre expertise ont été inestimables tout au long de ce parcours. Un grand merci à M. Manitra RAZAFINIMANANA, professeur à l'université Paul Sabatier de Toulouse III, pour sa contribution précieuse à ce travail de recherche. Sa compétence et son dévouement ont été une source d'inspiration tout au long de ce parcours. Je tiens également à remercier Pr Philippe TEULET pour son aide inestimable sur le plan administratif. Sa disponibilité et son soutien ont grandement facilité la réalisation de ce travail. Je suis également reconnaissante envers M. Mathieu MASQUERE et tous les autres membres de l'équipe pour leur accueil chaleureux, leur aide occasionnelle et leur bonne humeur.*

## Remerciements

*Je tiens aussi à exprimer ma profonde gratitude envers l'équipe du Laboratoire des Energies et des Matériaux (LABEM) de l'ESSTHS de l'université de Sousse. En tête de cette liste se trouve le Professeur Habib Sammouda, directeur du laboratoire, dont le soutien tant sur le plan moral qu'administratif a été d'une aide précieuse pour surmonter les nombreuses difficultés rencontrées lors de la réalisation de cette thèse. Je suis également reconnaissante envers M. Najeh Hamdaoui, Mme Amira Labib et le reste de l'équipe du laboratoire tunisien. Leur soutien constant a été inestimable tout au long de ce parcours.*

*Je suis honorée d'avoir eu l'opportunité de travailler avec vous tous. Merci pour tout.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mes amis et collègues de Toulouse qui ont été là pour moi tout au long de ce parcours. Votre soutien, votre amitié et votre camaraderie ont été une source constante de réconfort et d'inspiration. Un grand merci à Abdel et Ali, avec qui j'ai partagé le bureau et de nombreux moments agréables. Votre présence a rendu chaque journée de travail plus lumineuse. Je tiens également à remercier Narjisse et Tania. Nous avons partagé de nombreux bons moments ensemble, à la fois au sein du laboratoire et en dehors. J'apprécie énormément votre amitié et votre soutien. Je suis également reconnaissante envers Xavier, Gabriel, Thibaut, Thomas, Shuangshuang, Simo, Mohamed, Sidhant et tous les autres pour leur soutien et leur amitié. Chaque interaction avec vous a été précieuse.*

*Je tiens aussi à remercier mes amis en dehors du laboratoire LAPLACE, notamment Ayda, Malek, Mariem et bien d'autres. Votre soutien et votre amitié ont été une source constante de réconfort et d'inspiration.*

*Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude envers mes amis et collègues de Sousse : Emna, Marwa et Hiba. Vous avez été plus que des collègues pour moi. Un grand merci à Emna, qui était non seulement ma collègue et binôme, mais aussi ma meilleure amie. Ta présence a rendu chaque journée de travail plus lumineuse et chaque défi plus facile à surmonter. Je suis également reconnaissante envers Amira J., Amira A, Rym et Hajer, mes colocataires et amies, votre soutien jusqu'à la dernière minute a été une source de réconfort pour moi.*

*Enfin, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers ma famille qui a toujours été là pour moi. Un grand merci à ma mère, Khadouja, qui m'a élevée avec tant d'amour et de*

## Remerciements

*dévouement. Je suis également reconnaissante envers mes parents pour leur soutien inébranlable. Je tiens à remercier mes frères et sœurs, Adnan, Imen, Ayda, Zied, Ameni, ainsi que mes frères triplés, Tarek et Omar, dont je fais partie. Votre présence a enrichi ma vie de manière incommensurable.*

*Chacun de vous a joué un rôle important dans ma vie et dans la réalisation de ce travail de recherche. Qu'ils soient tous assurés de ma sincère et profonde amitié et gratitude. Merci pour tout.*

*Il est important de noter que même si certaines personnes n'ont pas été mentionnées ici, leur soutien et leur contribution n'en sont pas moins appréciés.*

*Je dédie ce travail à ma mère, Khadouja Naceur. C'est à elle que je dois tout ce que je suis aujourd'hui. Sa force, son amour et son soutien inébranlable ont été ma source d'inspiration tout au long de ce parcours. Cette thèse est le fruit de son amour et de son dévouement. Maman, cette réalisation est la tienne autant que la mienne. Merci pour tout.*

## TABLE DES MATIERES

---

Contenu	
Remerciements .....	i
Liste des figures.....	viii
Liste des tableaux .....	xi
INTRODUCTION GENERALE .....	1
CHAPITRE I Etat de l'art : Synthèse des nanotubes de carbone, propriétés et applications.....	7
I. Nanotubes de carbone.....	7
I.1. Genèse des nanostructures carbonées.....	7
I.2. Classification des nanotubes de carbone.....	9
I.3. Configuration des nanotubes de carbone .....	11
II. Elaboration des nanotubes de carbone monoparois hétérogènes .....	14
II.1. Intérêt .....	14
II.2. Dopage .....	15
II.2.1. Dopage des NTC par substitution.....	15
II.2.2. Dopage des nanotubes de carbone dans la littérature .....	17
II.3. Choix des catalyseurs .....	18
III. Méthodes de synthèse de nanotubes de carbone .....	19
III.1. Décharge par arc électrique.....	20
III.2. Autres techniques de synthèse .....	22
III.2.1. Ablation laser .....	22
III.2.2. Méthode CVD (Chemical Vapor Deposition) .....	24
IV. Mécanismes de croissance.....	26
IV.1. Modèle de croissance «Vapeur-Liquide-Solide » (modèle VLS) .....	27
IV.2. Modèle de l'instabilité Bénard Marangoni (Modèle BMI).....	29
IV.3. Modèle du scooter.....	30
V. Propriétés et applications potentielles des nanotubes de carbone .....	30
V.1. Propriétés mécaniques .....	31
V.2. Propriétés électroniques.....	32
V.3. Propriétés thermiques .....	33
V.4. Applications des Nanotubes monoparois dopés .....	34

V.4.1.	Sources d'émission .....	34
V.4.2.	Batterie lithium-ion.....	35
V.4.3.	Capteurs de gaz.....	36
V.4.4.	Composites à matrice polymère avec NTC dopés .....	36
V.4.5.	Ancrage des molécules et des amas.....	37
V.4.6.	Toxicité et bio-applications .....	37
VI.	Travaux de l'équipe.....	38
Conclusion	44	
CHAPITRE II	Dispositif expérimental et diagnostic du plasma .....	46
I.	Dispositif expérimental .....	47
I.1.	Présentation générale du dispositif .....	47
I.1.1.	Chambre à arc .....	47
I.1.2.	Catalyseurs.....	51
I.1.3.	Remplissage de l'anode .....	52
I.1.4.	Thermocouples .....	54
I.1.5.	Montage électrique .....	55
I.1.6.	Gaz plasmagène.....	56
I.1.7.	Montage optique .....	57
I.2.	Etalonnage .....	59
I.2.1.	Etalonnage en longueur d'onde .....	59
I.2.2.	Dispersion et résolution spectrale.....	59
I.2.3.	Etalonnage des intensités des raies .....	61
I.3.	Protocole d'expérimentation.....	63
II.	Diagnostic du plasma .....	64
II.1.	Spectroscopie d'émission des raies atomiques .....	64
II.1.1.	Température d'excitation : méthode.....	65
II.1.2.	Choix des raies.....	67
II.2.	Spectroscopie d'émission des bandes moléculaires.....	67

II.2.1.	Calcul des positions des raies .....	68
II.2.2.	Simulation du système C <sub>2</sub> (0-0).....	72
II.2.3.	Température rotationnelle.....	73
II.3.	Spectroscopie d'absorption .....	77
II.4.	Inversion d'Abel .....	78
Conclusions	80	
CHAPITRE III	Résultats.....	80
<b>A- cette étude</b>	<b>Approche théorique et résultats des caractéristiques des plasmas utilisés dans</b> 82	
I.	Bases théoriques : composition chimique et rayonnement .....	82
I.1.	Composition chimique .....	82
I.1.1.	Méthode de calcul de composition .....	82
I.2.	Propriétés thermodynamiques .....	88
I.2.1.	Densité de masse .....	88
I.2.2.	Enthalpie massique .....	88
I.2.3.	Chaleur spécifique .....	90
I.2.4.	Transfert radiatif .....	91
I.3.	Méthode CEN .....	92
II.	Température de la zone de croissance des NTCs hétérogènes .....	93
III.	Température du plasma.....	96
III.1.	Optimisation de la procédure .....	98
III.1.1.	Fluctuations d'arc.....	99
III.1.2.	Auto-absorption .....	100
III.2.	Effet du gaz plasmagène Ar/He sur la synthèse .....	103
III.2.1.	Intensité Spectrale .....	103
III.2.2.	Profils de température .....	104
III.2.3.	Propriétés thermodynamiques des gaz .....	105
<b>B- nanotubes</b>	<b>Influence des paramètres opératoires sur la croissance et morphologie des</b> 106	
I.	Effet de la composition chimique du plasma.....	106

I.1.	Effet des catalyseurs .....	106
I.1.1.	Effet sur la température du plasma .....	106
I.1.2.	Morphologie des NTCs obtenus .....	108
I.2.	Effet de dopage des SWCNT .....	110
I.2.1.	Effet sur la température d'excitation .....	111
I.2.2.	Morphologies des NTCs obtenus .....	114
I.3.	Effet du courant .....	115
I.3.1.	Effet du courant sur la température .....	115
I.3.2.	Effet du courant sur la morphologie .....	117
II.	Effet de l'érosion .....	117
II.1.	Effet des paramètres opératoires de la synthèse sur l'érosion .....	117
II.2.	Étude du processus d'érosion .....	118
II.3.	Conséquence sur la stabilité de l'arc .....	120
	CONCLUSION GENERALE .....	123
	Références bibliographiques .....	129

## Liste des figures

FIGURE I-1 : ALLOTROPES DU CARBONE .....	9
FIGURE I-2 : ALLOTROPIES DE CARBONE A STRUCTURES 0D, 1D, 2D ET 3D .....	10
FIGURE I-3 : L'ENROULEMENT D'UN FEUILLET DE GRAPHENE POUR FORMER DES NANOTUBES DE CARBONE (A) MONOFEUILLETS ET (B) MULTIFEUILLETS .....	11
FIGURE I-4 : CONFIGURATION DES NANOTUBES DE CARBONE.....	12
FIGURE I-5 : STRUCTURE DES NANOTUBES DE CARBONE .....	13
FIGURE I-6 : TECHNIQUES DE DOPAGES : A) INTERCALATION, B) FONCTIONNALISATION, C) SUBSTITUTION .....	15
FIGURE I-7 : INSERTION DE L'AZOTE DANS LE RESEAU GRAPHENIQUE.....	17
FIGURE I-8 : SCHEMA DE LA CHAMBRE D'ARC ELECTRIQUE POUR LA SYNTHESE DES SWCNT ET MWCNT.....	21
FIGURE I-9 : REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE L'ABLATION LASER UTILISANT LE SYSTEME LASER ND: YAG .....	23
FIGURE I-10 : SCHEMA DU DISPOSITIF CVD .....	25
FIGURE II-1 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL .....	47
FIGURE II-2 : REACTEUR.....	50
FIGURE II-3 : DIMENSIONS DE L'ANODE PERCEE .....	53
FIGURE II-4 : POSITION DES THERMOCOUPLES.....	55
FIGURE II-5 : MONTAGE ELECTRIQUE .....	56
FIGURE II- 6 : DISPERSION DU MONOCHROMATEUR EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE .....	60
FIGURE II- 7 : RESOLUTION SPECTRALE DU MONOCHROMATEUR EN FONCTION DE LA LONGUEUR D'ONDE.....	61
FIGURE II- 8 : COEFFICIENT D'EMISSIVITE DU TUNGSTENE .....	61
FIGURE II- 9 : DIAGRAMME DE BOLTZMANN POUR 2 RAIES ATOMIQUES .....	66
FIGURE II- 10 : COURBES D'ENERGIE POTENTIELLE DE MORSE POUR QUELQUES ETATS ELECTRONIQUES DU RADICAL C2 .....	68
FIGURE II- 11 : DIAGRAMME DE FORTRAT DE LA BANDE DE SWAN 0-0.....	72
FIGURE II- 12 : DIAGRAMME DE BOLTZMANN APPLIQUE AUX RAIES ROTATIONNELLES .....	74

FIGURE II- 13 : EXEMPLE DE SPECTRES OBTENUS DE LA BANDE DE SWAN C <sub>2</sub> (0,0) (A 60 KPA, 0,6AT.%NI-1,2AT.%Y, 4AT.%B, I=80A) .....	75
FIGURE II- 14 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL POUR LES MESURES D'ABSORPTION.....	78
FIGURE II- 15 : SCHEMA DE LA METHODE DE MESURE RADIALE DE L'EMISSION .....	79
FIGURE III- 1 : COMPOSITION CHIMIQUE DU PLASMA POUR LA CONDITION : 4% AT B ; 0,6AT %NI ; 0,6% AT Y, A 600 MBAR (50% HE -50% N <sub>2</sub> ) (A) ESPECES MOLECULAIRES (B) ESPECES NEUTRES (C).....	87
FIGURE III- 2 : ENTHALPIE ET DENSITE MASSIQUE .....	89
FIGURE III- 3 : CHALEUR SPECIFIQUE .....	90
FIGURE III- 4 : EMISSION RADIATIVE SUIVANT UNE DIRECTION PRIVILEGIEE X.....	92
FIGURE III- 5 : L'ÉVOLUTION DE LA TEMPÉRATURE DU GAZ SUR UNE EXPÉRIENCE DE 100 S POUR LES POSITIONS P <sub>1</sub> ET P <sub>2</sub> .....	94
FIGURE III- 6 : PROFIL DE LA BANDE DE SWAN C <sub>2</sub> (0-0) LE LONG DE LA SECTION TRANSVERSALE DE L'ARC (HE A 60 KPA, 0,6A.%NI-1,2A.%Y, 4A.%B) : (A) : I=80A ET T <sub>EXP</sub> =400MS, (B) : I=50A ET T <sub>EXP</sub> = 10 MS.....	99
FIGURE III- 7 : SPECTRES DE C <sub>2</sub> OBTENUS EXPERIMENTALEMENT EN PRESENCE D'ARGON ET D'HELIUM.....	100
FIGURE III- 8 : TRANSMISSION EN FONCTION DE LA DISTANCE A L'AXE POUR LA TETE DE BANDE ET LA RAIE DE ROTATION K=39. ....	102
FIGURE III- 9 : PROFILS RADIAUX : (A) LA RAIE DE NICKEL A 349.296NM, (B) LA TETE DE BANDE A 516.61NM .....	103
FIGURE III- 10 : TEMPERATURE D'EXCITATION : AR 100% [C X% - NI Y%] VS HE 100%- [C X%-NI Y%] .....	104
FIGURE III- 11 : PROFILS DE TEMPERATURE DE (0,6% AT NI ; 0,6% AT Y) ; (0,6% AT NI ; 1,2% AT Y) ET (2% AT NI ; 2% AT Y) POUR I=80A ET 4% AT B.....	107
FIGURE III- 12 : TEMPERATURE DU PLASMA POUR DIFFERENTES PROPORTIONS DE BORE : (A) (0.6% AT. NI/0.6% AT. Y/1% AT.B), (B) (0.6% AT.NI/1.2% AT.Y/2% AT.B) ET (C) (0.6% AT.NI/1.2% AT.Y/4% AT.B) .....	112
FIGURE III- 13 : EFFET DU COURANT SUR LA TEMPERATURE DU PLASMA.....	116
FIGURE III- 14 : SEQUENCE D'IMAGES MONTRANT L'EROSION DES ANODES EN GRAPHITE SOLIDE (90% HE+10% N <sub>2</sub> A 60 KPA, I= 80A), 1000 FPS - T= 1 MS .....	119
FIGURE III- 15 : ÉVOLUTION DE L'ARC DANS LE TEMPS (90% HE+10% N <sub>2</sub> A 60 KPA, 0,6A.%NI-1,2A.%Y, 4AT.%B, I=80A), 1000 FPS - T=1 MS.....	120

FIGURE III- 16 : ÉVOLUTION DE L'ARC DANS LE TEMPS (90% HE+10% N<sub>2</sub> A 60 KPA,  
0,6A.%NI-1,2A.%Y, 4A.%B, I=80A), 10000 FPS - T =100 MS ..... 121

## LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU I- 1 : TABLEAU RECAPITULATIF DES TRAVAUX DE D. GOURARI .....	42
TABLEAU I- 2: TABLEAU RECAPITULATIF DES RESULTATS DE D. GOURARI .....	44
TABLEAU II- 1 ; CONSTANTES DES RAIES DU NII UTILISEES .....	67
TABLEAU II- 2 : CONSTANTES SPECTROSCOPIQUES.....	69
TABLEAU II- 3 : CONSTANTES ROTATIONNELLES DES ETATS ELECTRONIQUES : $D^3\Pi_G$ ET $A^3\Pi_U$ .....	70
TABLEAU II- 4 : CONSTANTES MOLECULAIRES DES RAIES ROTATIONNELLES UTILISEES .....	75
TABLEAU III- 1 : COEFFICIENTS DES EQUATIONS DE CONSERVATION. ....	84
TABLEAU III- 2 : TABLEAU RECAPITULATIF DES TRAVAUX DE DJAMEL GOURARI.....	96

### **Nomenclature :**

#### CONSTANTES PHYSIQUES

$c = 2.99792458 \text{ m.s}^{-1}$  : Vitesse de la lumière.

$e = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  : Charge de l'électron.

$h = 6.626176 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$  : Constante de Planck.

$m_e =$  : Masse de l'électron

$k_B = 1.380662 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  : Constante de Boltzmann.

### **NOTATIONS :**

$A_{hb}$  : Probabilité d'émission spontanée de la transition atomique hb ( $s^{-1}$ ).

$A_{n'',v'',K'',J''}^{n',v',K',J'}$  : Probabilité de transition entre deux niveaux de rotation ( $s^{-1}$ ).

$A_{n'',v''}^{n',v'}$  : Probabilité de transition électro-vibrationnelle ( $s^{-1}$ ).

$A_p(\lambda)$  : Profil d'appareil.

d: Distance inter-électrodes(mm).

$D_{\lambda\Box}$ : Dispersion en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (nm/mm).

E :Energie totale ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$f_{hb}$  :Force d'oscillateur de la transition atomique hb.

$f_{K'',J''}^{K',J'}$  : Force d'oscillateur pour la transition rotationnelle.

$f_{n'',v''}^{n',v'}$  : Force d'oscillateur pour la transition électro-vibrationnelle.

$F_v(J)$  : Energie de rotation de la molécule ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$G_v(J)$  : Energie de vibration de la molécule ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$g_b$  : Dégénérescence du niveau atomique b inférieur.

$g_e$  : Poids statistique électronique.

$g_h$  : Dégénérescence du niveau atomique h supérieur.

$g_J$  : Poids statistique de rotation.

$g_v$  : Poids statistique de vibration

H : Hamiltonien.

I : Intensité du courant (A).

$I_\lambda(x)$  : Luminance spectrique mesurée pour la longueur d'onde  $\lambda$  ( $\text{U.A.} \equiv \text{V}/\text{cm}^2 \cdot \text{Sr}$ ).

J : Nombre quantique de rotation.

$J_\lambda(r)$  : Emissivité locale pour la longueur d'onde  $\lambda$  ( $\text{U.A.} \equiv \text{V}/\text{cm}^3 \cdot \text{Sr}$ ).

K : Niveau quantique de sous rotation.

$k_0$  : Coefficient d'absorption au centre de la raie ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$k'_\lambda(\lambda, x)$  : Coefficient d'absorption corrigé de l'émission induite ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$k_{\text{total}, \lambda}(x)$  : Coefficient d'absorption total à la longueur d'onde  $\lambda$  ( $\text{cm}^{-1}$ ).

L : Moment angulaire électronique.

$L_\lambda(x)$  : Luminance spectrique mesurée pour la longueur d'onde  $\lambda$  ( $\text{W}/\text{cm}^2 \cdot \text{Sr}$ ).

M : Masse de l'atome émetteur (kg).

n: Nombre quantique électronique.

N : moment angulaire nucléaire.

$N(T)$  : Densité totale de la molécule à la température  $T$  ( $\text{cm}^{-3}$ ).

$N(n, v)$  : Densité du niveau de vibration  $v$  de l'état électronique  $n$  ( $\text{cm}^{-3}$ ).

$N(n, v, K)$  : Densité du niveau de rotation  $K$  ( $\text{cm}^{-3}$ ).

$N(n, v, K, J)$  : Densité du sous-niveau de rotation  $J$  ( $\text{cm}^{-3}$ ).

$p$ : La pression (kPa).

$P(\lambda)$  : Profil Doppler.

$Q_{\text{elec.}}(T)$  : La fonction de partition interne de l'état électronique de la molécule.

$Q_{\text{int.}}(T)$  : La fonction de partition interne totale de la molécule.

$Q_{\text{rot.}}(T)$  : La fonction de partition interne de l'état rotationnel de la molécule.

$Q_{\text{vib.}}(T)$  : La fonction de partition interne de l'état vibration de la molécule.

$q_{v',v''}$  : Facteur de Franck-Condon.

$R$  : Rayon de la décharge (mm).

$r$  : Distance radiale (mm).

$R_e$  : Moment de transition électronique (C.m).

$S$  : Spin de l'état électronique.

$S_{K',J'}^{K'',J''}$  : Facteur de Höln-London.

$S_{n'',v''}^{n',v'}$  : Force de bande

$T$  : La température (K).

$T_e$  : Energie électronique d'un état moléculaire ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$v$ : Nombre quantique de vibration.

$\varepsilon$ : Emissivité locale pour une raie (atomique ou rotationnelle) ( $\text{W}/\text{cm}^3 \cdot \text{Sr}$ ).

$\varepsilon_0$ : Coefficient d'émission volumique au centre de la raie ( $\text{W}/\text{cm}^3 \cdot \text{Sr}$ ).

$\Delta\lambda$ : Largeur à mi-hauteur (nm).

$\Phi$ : Nombre quantique de parité.

$\lambda$ : La longueur d'onde (nm).

$\lambda_D$ : Longueur de Debye (m).

$\sigma$ : Le nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$\sigma_h$ : Constante d'homonucléarité ( $\sigma_h=1$  pour CN,  $\sigma_h=2$  pour  $\text{C}_2$ ).

$\psi$ : Fonction d'onde totale.

$\Psi_{v\gamma}$ : Fonction d'onde de vibration.

$\zeta$ : Transmission du plasma.

$\Lambda$ : Nombre quantique associé à la projection du moment angulaire électronique L.

$\omega_e$ : Largeur de fente ( $\mu\text{m}$ ).

# ***INTRODUCTION GENERALE***

La découverte des nanotubes de carbone mono-parois (ou SWCNT : Single-Wall Carbon Nanotubes) par Bethune chez IBM [1] et Iijima au NEC [2] en 1993 a considérablement accéléré la recherche sur cette nouvelle classe de matériaux à structure tubulaire. L'engouement que provoquent ces matériaux est dû à leurs propriétés électriques, mécaniques (résistance  $\sim 63$  GPa), thermiques (conductivité thermique  $\sim 3500$  W / m / K) et aussi optiques exceptionnelles.

En outre, ils peuvent être semi-conducteurs ou métalliques en fonction de leur chiralité et de leurs caractéristiques structurelles. Ces deux paramètres étant difficiles à contrôler simultanément dans la majorité des procédés de synthèse, il est souhaitable de modifier les structures électroniques des nanotubes en introduisant des éléments chimiques dans le réseau carboné. Dans ce contexte, la substitution des atomes de carbone par d'autres atomes (hétéro-atomes) est une approche prometteuse pour adapter certaines propriétés électroniques. Ainsi, des efforts importants ont été consacrés à la recherche de méthodes efficaces de dopage des nanotubes de carbone (C-NT) [3]. Les éléments de dopage les plus couramment utilisés sont les atomes de bore et/ou d'azote pour les nanotubes substitués carbone-azote ( $C_xN_z$ ), carbone-bore ( $C_xB_y$ ) ou carbone-bore-azote ( $C_xB_yN_z$ ) (les indices x, y et z décrivent le pourcentage atomique des éléments).

## INTRODUCTION GENERALE

Les nanotubes dans lesquels les atomes de carbone sont partiellement substitués par des atomes de bore (B) et/ou d'azote (N), possèdent des propriétés électriques et thermiques uniques. Cela les a rendus intéressants pour un large éventail d'applications en tant qu'émetteurs, matériaux photoluminescents, nanotransistors travaillant à haute température, nano composites et matériaux de stockage de gaz [3].

Les nanotubes C-BN ont été synthétisés pour la première fois par Stephan et al. [4] en 1994, ils ont produit de longs nanotubes de carbone contenant une faible concentration de B et N (< 2%) en créant une décharge d'arc entre une anode en graphite remplie d'un mélange de poudres de bore et de graphite et une cathode de graphite dans une atmosphère d'azote.

Depuis lors, plusieurs études ont été rapportées pour la synthèse de nanotubes  $C_xB_yN_z$ ,  $C_xB_y$  et  $C_xN_z$ . En effet, Droppa et al.[5] ont obtenu des nanotubes monoparois dopés à l'azote dans une atmosphère d'hélium-azote en utilisant du fer-nickel-cobalt avec un mélange de graphite et de bore. Pour améliorer cette approche, Glerup et al.[6] ont introduit des précurseurs organiques et inorganiques riches en azote/bore (mélamine  $C_3N_6H_6$ , h-BN et B) dans le mélange anodique avec du graphite et des catalyseurs (Ni/Y). Dans leurs travaux, ils ont rapporté les effets sur la distribution du diamètre et l'émission optique des SWCNTs dopés. De même, Babanejad et al. [7] ont réalisé des expériences pour la synthèse de nanotubes de carbone dopés. Les NTC dopés B ont été produits à partir d'un mélange de poudres de graphite/bore sans utiliser de catalyseurs et en présence d'argon (gaz), tandis que les NTC dopés au N ont été synthétisés dans l'atmosphère de  $N_2$  en utilisant  $Al_2O_3$  et  $MgO$  comme catalyseurs. Récemment, Grebenyukov et Arutyunyan et al. [8] ont étudié l'influence de l'incorporation du bore et de l'azote dans les structures des nanomatériaux de carbone et étudié leurs propriétés optoélectroniques. La présence de nitrure de bore hexagonal dans le mélange initial (C:BN:B<sub>4</sub>C ou C:BN) avec un mélange d'un catalyseur Ni:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> typique dans une atmosphère d'azote et d'hélium conduit à la modification des nanostructures de carbone et à la création de  $C_xB_yN_z$ . Et plus récemment, les travaux de D. Gourari [9], membre de notre équipe au LAPLACE, ont montré qu'une teneur élevée en bore entraîne une diminution de la température du plasma dans le réacteur à arc et entrave la formation de nanotubes.

En plus de la méthode de décharge d'arc, les nanotubes de carbone à simple paroi (SWCNTs) dopés ont également été synthétisés avec succès par d'autres méthodes. Par exemple, Redlich et al. [10] ont démontré que le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) peut

## INTRODUCTION GENERALE

être utilisé pour la synthèse des SWCNTs dopés. De même, Zhang et al. [11] ont réussi à synthétiser des SWCNTs dopés en utilisant la méthode d'ablation laser. Cependant, il est important de noter que la qualité structurale des SWCNTs obtenus par ces méthodes peut varier. En particulier, en raison du gradient de température plus faible dans le procédé CVD, les nanotubes obtenus par cette méthode ont souvent une qualité structurale inférieure à ceux obtenus par décharge d'arc. Cela signifie que bien que le procédé CVD soit capable de produire des SWCNTs dopés, les nanotubes résultants peuvent ne pas avoir les mêmes propriétés structurales que ceux produits par décharge d'arc. En résumé, bien que plusieurs méthodes soient disponibles pour la synthèse des SWCNTs dopés, toutes ne produisent pas des nanotubes de la même qualité structurale. Il est donc crucial de choisir la méthode de synthèse appropriée en fonction des exigences spécifiques de l'application envisagée.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi d'étudier le procédé de synthèse de nanotubes de carbone purs et hétérogènes par la méthode de l'arc électrique. Historiquement, cette technique a été développée en 1990 par Krätschmer et al. [12] lors de la production des fullerènes. L'adaptation de cette approche à la synthèse des nanotubes de carbone a été réalisée en introduisant des catalyseurs métalliques de transition (par exemple Fe, Co, Ni) dans les électrodes, car il a été prouvé que l'évaporation du métal catalytique joue un rôle crucial dans la synthèse de SWCNT hautement cristallins avec un taux de croissance élevé. Le principe est donc de vaporiser du carbone solide en présence de catalyseurs dispersés dans l'anode, dans un réacteur à arc établi dans un gaz rare et/ou réactif à pression réduite.

Cette technique présente un double intérêt car non seulement elle est peu coûteuse par rapport aux autres techniques, notamment la technique d'ablation laser, mais elle a également l'avantage de permettre de faire varier de nombreux paramètres expérimentaux.

Il est intéressant de souligner que les thèmes de recherche abordés dans cette étude concernent les propriétés du plasma dans les mélanges de gaz et de vapeurs, l'interaction arc-électrodes et processus d'érosion, et enfin les écarts à l'Equilibre Thermodynamique Local (E.T.L.) susceptibles de se manifester pour des pressions inférieures à la pression atmosphérique. L'objet de cette étude consiste à établir une corrélation entre la morphologie des nanoparticules synthétisées et les propriétés du plasma, telles que les températures (rotation, excitation...), la densité électronique et la concentration des espèces présentes, afin de déterminer les conditions de synthèse optimales pour le meilleur rapport qualité/quantité

## INTRODUCTION GENERALE

de nanotubes. En particulier, l'objectif est d'étudier la relation entre les paramètres opératoires de synthèse et les propriétés du milieu. Par exemple, l'ajout du bore s'est avéré avoir un effet inhibiteur sur la croissance des nanotubes en raison de l'effet de refroidissement sur le plasma. Cela a été compensé par l'application d'un courant plus élevé (80 A) et l'augmentation de la proportion d'yttrium dans le mélange anodique pour assurer un taux d'érosion relativement élevé [9]. Ces travaux précédents de l'équipe ont indiqué que la condition optimale de synthèse correspond à une proportion de bore de 4 at. %, un courant de 80A et l'utilisation des catalyseurs nickel Ni et yttrium Y, de proportions respectives de 0,6 at. % et 1,2 at. %. Cela garantit une présence suffisante de bore dans les vapeurs de l'anode pour une substitution efficace. Celle-ci a été mesurée par spectrométrie de perte d'énergie électronique ou Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS). Un rendement acceptable de synthèse de nanotubes (estimé par microscopie électronique à transmission à haute résolution) a pu être obtenu.

L'étude d'un tel plasma présente certaines difficultés, car il n'existe que peu de raies utilisables pour le diagnostic spectroscopique. En ce qui concerne les raies atomiques, seules les émissions des raies atomiques neutres de nickel (Ni I) sont visibles et peuvent être mesurées avec une précision raisonnable. Cependant, l'utilisation de bandes moléculaires de carbone offre un moyen supplémentaire d'obtenir des données sur les propriétés du plasma. Il est important de noter que les autres raies ne sont pas visibles (azote, bore, yttrium...), ce qui limite davantage les options pour l'analyse spectroscopique.

Les données enregistrées étaient jusqu'à présent intégrées latéralement (selon des cordes de l'arc cylindrique), les profils obtenus étant acquis le long d'une section transversale de l'arc. Afin d'obtenir des informations locales, l'inversion d'Abel est appliquée. Pour ce faire, le plasma doit présenter une symétrie axiale. Or dans les conditions expérimentales permettant la synthèse de nanotubes substitués au bore et/ou l'azote le plasma présente de fortes fluctuations. Les paramètres d'acquisitions utilisés lors des travaux précédents dans l'équipe se sont révélés inadaptés et une étude spécifique a dû être menée pour obtenir des données exploitables. Sur la base de l'étude par imagerie rapide de l'arc, le temps d'exposition a été ajusté pour obtenir des profils présentant une symétrie suffisante pour appliquer l'inversion d'Abel. Les calculs de température ont été effectués par la méthode du diagramme de Boltzmann appliquée au raies atomiques du nickel et moléculaire de la bande

## INTRODUCTION GENERALE

de Swan. De plus, une étude du phénomène d'absorption a été effectuée pour évaluer les propriétés des raies utilisées et justifier les choix réalisés.

Le calcul des températures rotationnelle et d'excitation est en effet crucial car il permet de déterminer la température de l'arc au centre du plasma. Cela aide à évaluer la validité de l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local (ETL) et à quantifier les écarts potentiels. Cette condition est importante pour la caractérisation du plasma et sa modélisation. En outre, cette approche s'appuie sur des résultats précédents concernant la morphologie des nanotubes de carbone à simple paroi (SWCNTs). La compréhension de la morphologie des SWCNTs est essentielle pour interpréter les résultats du calcul de la température rotationnelle et d'excitation, car la structure et la forme des SWCNTs peuvent influencer ces paramètres.

L'effet d'auto-absorption sur la bande moléculaire a été mis en évidence à la suite d'une étude d'absorption du spectre et une comparaison avec les simulations numériques de la bande de Swan fournies par le travail de Ali Hleli au laboratoire Laplace de Toulouse afin de valider les résultats.

Alors que le plasma constitue un élément clé dans la synthèse des nanotubes, la croissance réelle se produit à sa périphérie (jusqu'à un ou deux centimètres de l'axe de l'arc). Pour étudier cette zone, des mesures de la température du gaz en utilisant des thermocouples placés à la limite de la zone de croissance ont été effectuées afin d'améliorer la compréhension du gradient de température et des modes de chauffage dans la chambre à arc.

Ce manuscrit s'articule en quatre chapitres.

Le premier chapitre commencera par une introduction aux nanotubes de carbone purs et hétérogènes, leurs techniques d'élaboration et les méthodes de dopage utilisées. Elle est suivie par une description des propriétés de nanotubes purs et hétérogènes et leurs applications envisageables. Et elle se termine par une synthèse des travaux menés par notre équipe.

Le deuxième chapitre décrira dans une première partie, les différents éléments qui composent le dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des nanotubes de carbone. En deuxième partie, il présentera la méthode du diagnostic optique appliquée.

## INTRODUCTION GENERALE

Enfin le dernier chapitre sera consacré aux résultats les plus significatifs de ce travail, qui portent sur la température du plasma, accompagnés par des analyses du processus d'érosion et les propriétés thermodynamique du milieu. Ces résultats seront corrélés à l'étude de la morphologie des nanotubes obtenus.

Le mémoire terminera par une conclusion générale et donnera les perspectives.

La nomenclature des grandeurs utilisées est donnée en début de thèse. La bibliographie globale est répertoriée à la fin de la thèse.

# ***CHAPITRE I    Etat de l'art :***

## ***Synthèse des nanotubes de carbone, propriétés et applications***

Ce chapitre est consacré à la présentation des nanotubes de carbone en mettant en exergue ceux de type mono-paroi (Single Wall Carbon NanoTubes SWCNT). Il est subdivisé en trois grandes parties. Durant la première, nous commencerons par présenter les nanotubes de carbone purs et hétérogènes, leur structure, ainsi que leurs propriétés électroniques. Nous décrirons dans la seconde partie les différents procédés de fabrication en mettant l'accent sur les procédés plasma et les avancées atteintes en termes de corrélation entre les conditions de synthèse et les propriétés des nanotubes synthétisés. Enfin nous conclurons par les différentes applications possibles.

### **I. Nanotubes de carbone**

#### **I.1.     Genèse des nanostructures carbonées**

Le carbone, est le quatrième élément le plus abondant dans l'univers. Il était présent jusqu'en 1985 à l'état de corps naturel sous seulement deux formes allotropiques cristallines

(Figure I-1) : graphite (Figure I-2b) et diamants (Figure I-2c). On le trouve également sous forme de corps composés inorganiques ( $\text{CO}_2$ ) et organiques (biomasse, pétrole et gaz naturel). Les études intensives des allotropies du carbone ont porté leurs fruits en 1924, quand John Desmond Bernal a identifié avec succès la structure cristalline du graphite, cette étude a été améliorée plus tard par Rosalind Franklin, en 1950, en distinguant le carbone graphitisé du carbone non graphitisé.

Les recherches se sont ensuite poursuivies au niveau mondial avec une forte focalisation sur la synthèse de nouvelles molécules à base de carbone. Il a fallu attendre jusqu'à 1985 pour que ces efforts de recherche soient couronnés par la découverte d'un nouveau type de molécules carbonées à structure 0D, les fullerènes (Figure I-2d), par Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley [13]. Ces 3 scientifiques ont reçu le prix Nobel de chimie en 1996 pour leur découverte. Les premiers fullerènes découverts comprennent plusieurs dizaines d'atomes de carbones ( $\text{C}_{60}$ ) et constituent la troisième forme connue du carbone après le graphite et le diamant. Elles ont été créées par vaporisation du graphite à l'aide d'un laser à basse pression et leur découverte a créé un vif intérêt dans le domaine des nanoparticules [14]. Plusieurs autres types de fullerènes ont été identifiés par la suite tels que le  $\text{C}_{70}$  et le  $\text{C}_{80}$ .

Au début des années 90, Sumio Iijima [15] a mis en évidence une nouvelle structure 1D appelée nanotube de carbone (Figure I-2e). Bien que la première observation expérimentale des nanotubes date des années 50 par les scientifiques russes Radushkevich et Lukyanovich [16],[17]. Ce sont les travaux de Sumio Iijima qui ont constitué le point de départ de l'intérêt des chercheurs pour ces nano-structures. Ces nanotubes de carbone peuvent être constitués d'un, deux ou plusieurs feuillets de graphène enroulés les uns autour des autres. On parle alors de nanotubes mono, double ou multiparois : SWNT pour Single Walled Carbon Nanotube, DWNT pour Double Walled Carbon Nanotube et MWNT pour Multi Walled Carbon Nanotube.

En 2004, Andre Geim et Konstantin Novoselov [18] de l'Université de Manchester, ont mis en évidence une nouvelle structure 2D appelée graphène (Figure I-2d) et ils ont ensuite reçu le prix Nobel de physique en 2010 pour cette découverte. C'est un cristal bidimensionnel (monoplan) dont l'empilement constitue le graphite.

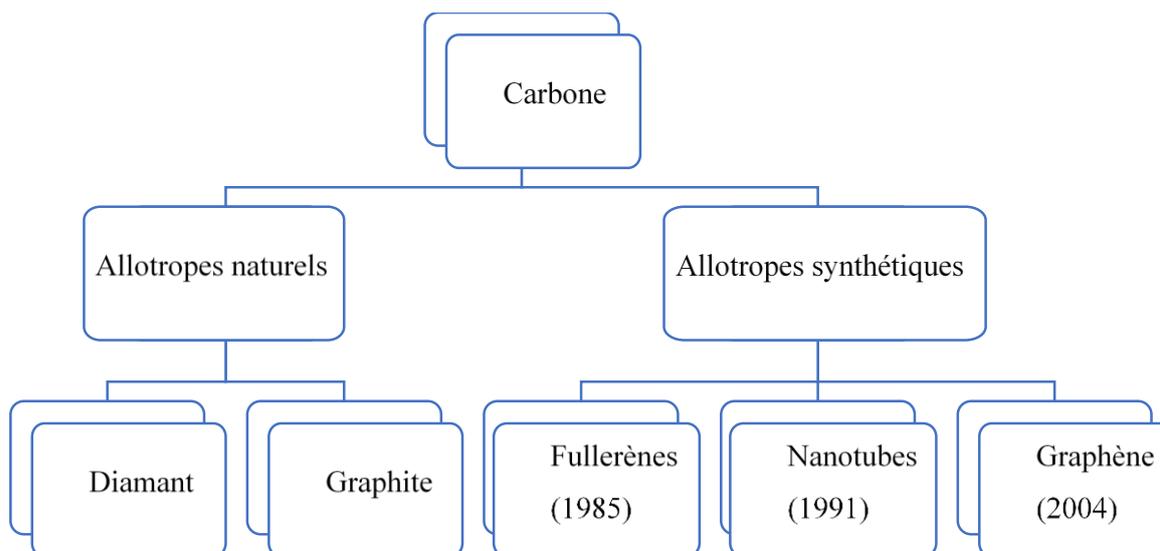


Figure I-1 : Allotropes du carbone

## I.2. Classification des nanotubes de carbone

La configuration électronique des atomes de carbone  $1s^2 2s^2 2p^2$  présente deux électrons fortement liés dans l'orbital  $1s$  et quatre électrons faiblement liés dans les orbitales  $2s$  et  $2p$  (les électrons de valence). La différence d'énergie entre les orbitales  $2s$  et  $2p$  permet aux atomes de carbone d'exister sous plusieurs formes d'orbitales hybrides ;  $sp$ ,  $sp^2$  et  $sp^3$ . La flexibilité de l'hybridation permet aux orbitales atomique du carbone de s'arranger dans des structures de différentes dimensions (Figure I-2) :

- Graphite (3D) : les atomes de carbone sont disposés dans une structure hexagonale par hybridation  $sp^2$  (un empilement de feuilles de graphène) (Figure I-2b).
- Diamant : les atomes de carbone ont une hybridation  $sp^3$  formant quatre liaisons tétraédriques avec les quatre voisins les plus proches pour créer un réseau cristallographique cubique (Figure I-2c).
- Fullerènes ou buckyballs (0D) forment une cage creuse d'atomes de carbone reliés par des liaisons simples et doubles, résultant en douze pentagones, où chaque pentagone est entouré de cinq hexagones (Figure I-2f).
- Le graphène : décrit une monocouche (2D) d'atomes de carbone hybridé  $sp^2$  prélevée d'un bloc de graphite (3D) (Figure I-2d).

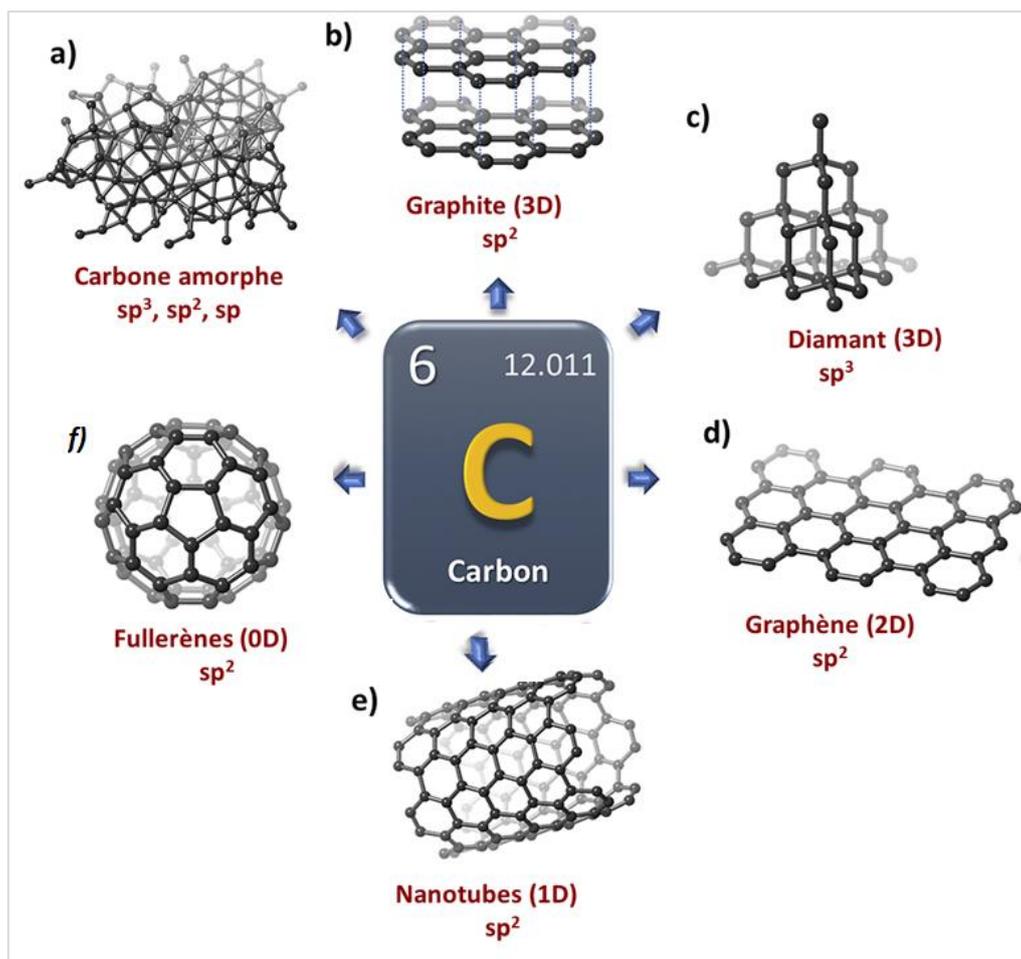


Figure I-2 : Allotropies de carbone à structures 0D, 1D, 2D et 3D

Les nanotubes de carbone NTC : Ils se présentent sous la forme d'un feuillet de graphène enroulé sur lui-même, formant une géométrie tubulaire, d'où la structure unidimensionnelle (1D). Généralement, il existe deux types de NTC :

- Les monoparois ou monofeuillets (en anglais Single-Walled Carbon Nanotubes, SWNT) composés d'un seul feuillet de graphène enroulé.
- Les multiparois ou multifeuillets (en anglais Multi-Walled Carbon Nanotubes, MWNT), constitués de plusieurs couches de feuillets de graphène coaxiaux.

On parle aussi de nanotubes de carbones double-feuillets (en anglais Double-Walled Carbon Nanotubes, DWNT) aux propriétés à mi-chemin entre les deux types qui ont précédé.

Le type d'enroulement des feuillets de graphène peut être soit en forme de cylindres concentriques appelé « poupée russes », soit un unique feuillet de graphène enroulé en spirale dit en « parchemin » comme on peut le voir sur la Figure I-3.

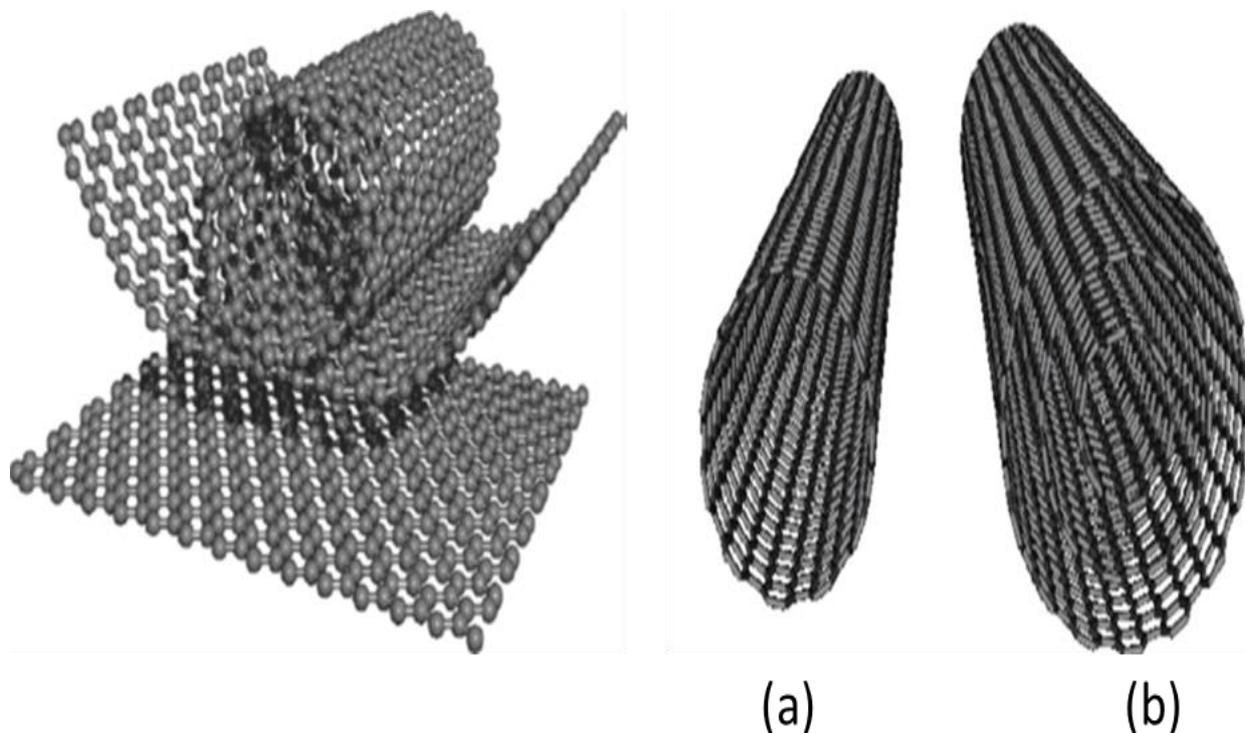


Figure I-3 : L'enroulement d'un feuillet de graphène pour former des nanotubes de carbone (a) monofeuillets et (b) multifeuillets

Les caractéristiques dimensionnelles des nanotubes de carbone sont présentées dans le Tableau I-1 suivant :

Tableau I-1 : Dimensions des NTC synthétisés

Nanotubes de carbone	Mono-parois	Multi-parois
Diamètre externe	0.4 à 3 nm	7-100 nm
Longueur	1 à plusieurs $\mu\text{m}$	1 $\mu\text{m}$ à 1 cm

### I.3. Configuration des nanotubes de carbone

Un nanotube monofeuillet est par conséquent constitué d'un seul feuillet de graphène enroulé et refermé sur lui-même. Son diamètre est typiquement de l'ordre de 1nm et sa longueur peut atteindre quelques micromètres. Géométriquement, le feuillet de graphène peut être enroulé de différentes manières.

L'hélicité des nanotubes, qui diffère avec chaque type d'enroulement, précise sa structure atomique qui peut être sous forme zigzag, fauteuil ou chiral et elle est définie par trois paramètres : le rayon, la longueur et l'angle de chiralité ( $\theta$ ), déterminant l'orientation du feuillet de graphène par rapport à l'axe du nanotube.

La Figure I-4 présente la structure en nid-d'abeilles de la feuille de graphène, dont on peut définir le vecteur de chiralité  $\vec{C}_h$ , qui peut être exprimé comme suit :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 = (n, m)I - 1$$

Où  $n$  et  $m$  sont les indices chiraux (entiers) définissant le nanotube et  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  sont les vecteurs directeurs.

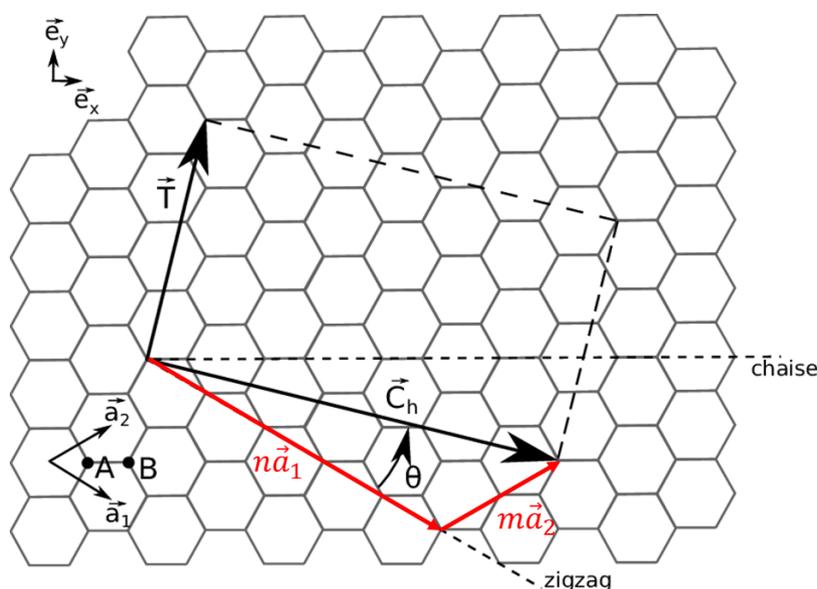


Figure I-4 : Configuration des nanotubes de carbone

La direction de l'enroulement des feuillets de graphène est imposée par les différentes orientations du vecteur chiral menant à des nanotubes de carbone de différentes géométries. On distingue tout de même deux cas limites en fonction de la symétrie, en plus du cas chiral sans symétrie (Figure I-5) :

- Si  $\theta = 30^\circ$  et  $n=m$  donc le SWCNT a une structure de type « chaise » (ou « armchair » en anglais),
- Si  $\theta = 30^\circ$  et  $n=0$  ou  $m=0$  donc le SWCNT a une structure de type « Zig-Zag »,

- Dans l'ensembles des cas ou  $0 < \theta < 30^\circ$  et  $n \neq m$ , le nanotube est dit « chiral ».

Les nanotubes de type armchair et zigzag sont des cas spéciaux de nanotubes chiraux. La différence entre ces types de nanotubes est créée en fonction de la manière dont le graphite est "enroulé" pendant son processus de création.

Ces variations de l'hélicité des nanotubes de carbone leur attribuent des propriétés différentes. Notamment, en ce qui concerne les propriétés électriques. Un nanotube de carbone de chiralité  $(n, m)$  sera de type métallique si  $(2n + m)$  est un multiple de 3. Sinon, il sera de type semi-conducteur. Par conséquent un nanotube de carbone armchair sera toujours métallique, tandis qu'un nanotube zig-zag ou chiral sera soit métallique, soit semi-conducteur, selon l'indice chiral  $n$ .

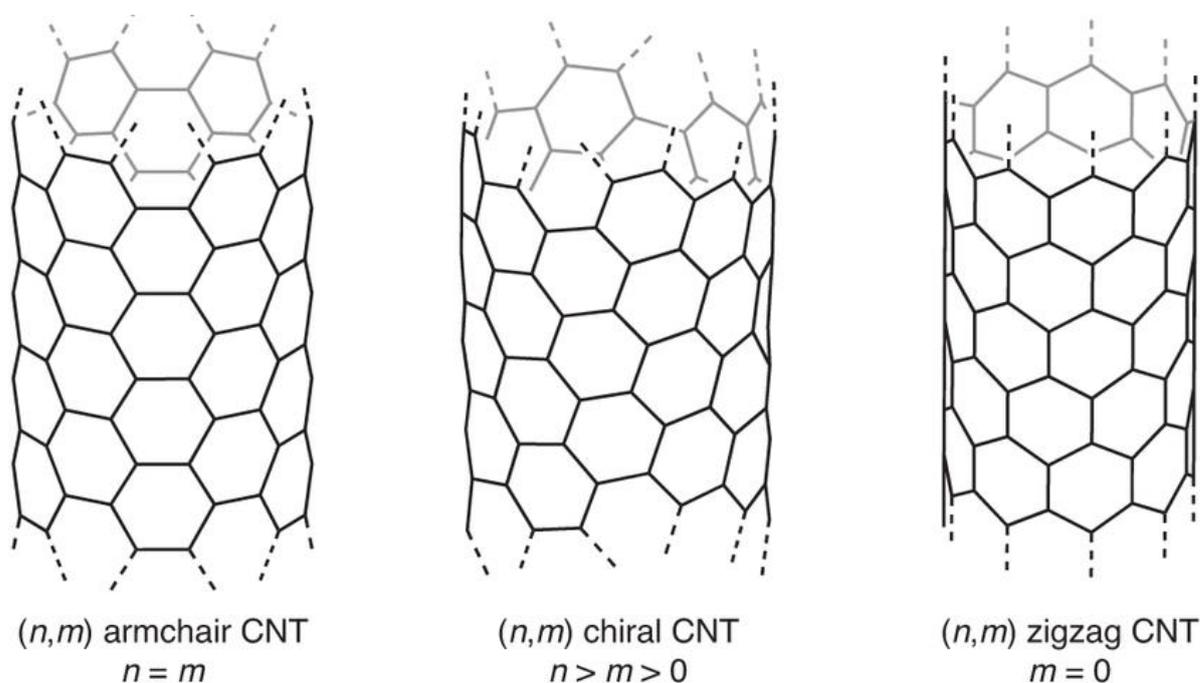


Figure I-5 : Structure des nanotubes de carbone

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le carbone existe en deux formes allotropiques naturelles (le diamant et le graphite) et en trois nouvelles formes allotropiques synthétiques (les fullerènes, les nanotubes et le graphène) qui ont été découvert lors du dernier siècle. Ces dernières ouvrent de nouvelles pistes de recherche grâce à leur fort potentiel d'applications technologiques. Etant donné que les travaux réalisés durant cette thèse portent sur la synthèse des nanotubes de carbone monoparois hybrides et la corrélation

entre leurs propriétés et celle du plasma, nous allons dans la suite nous focaliser essentiellement sur cet allotrope en abordant les voies de synthèse, le dopage atomique lors de la synthèse et les propriétés et applications potentielles des nanotubes synthétisés.

## **II. Elaboration des nanotubes de carbone monoparois hétérogènes**

### **II.1. Intérêt**

Bien que les propriétés des nanotubes de carbone monoparois purs sont remarquables et exceptionnelles, il existe néanmoins de nombreux domaines tels que l'électronique nanométrique et moléculaire, l'optique, l'électromécanique ou la chimie où les tubes purs ne sont pas les plus appropriés. Ainsi, malgré leurs propriétés physiques et chimiques assez étendues, ils ne remplissent pas les exigences attendues. En particulier il n'est pas possible de sélectionner lors de la synthèse la formation de nanotubes métalliques ou semi-conducteurs. Par contre, la substitution d'un faible pourcentage d'atomes de carbone par d'autres atomes (azote par exemple) permet de les rendre tous métalliques, indépendamment de leur géométrie [19]. Par conséquent, des efforts importants sont déployés dans le domaine de la synthèse afin de produire diverses formes dérivées de nanotubes aux propriétés modifiées et contrôlées à travers des processus de fonctionnalisation de surface, intercalation, remplissage et dopage par des hétéroatomes.

Dans cette partie, nous traitons les processus liés au dopage des NTC par l'azote et/ou le bore.

## II.2. Dopage

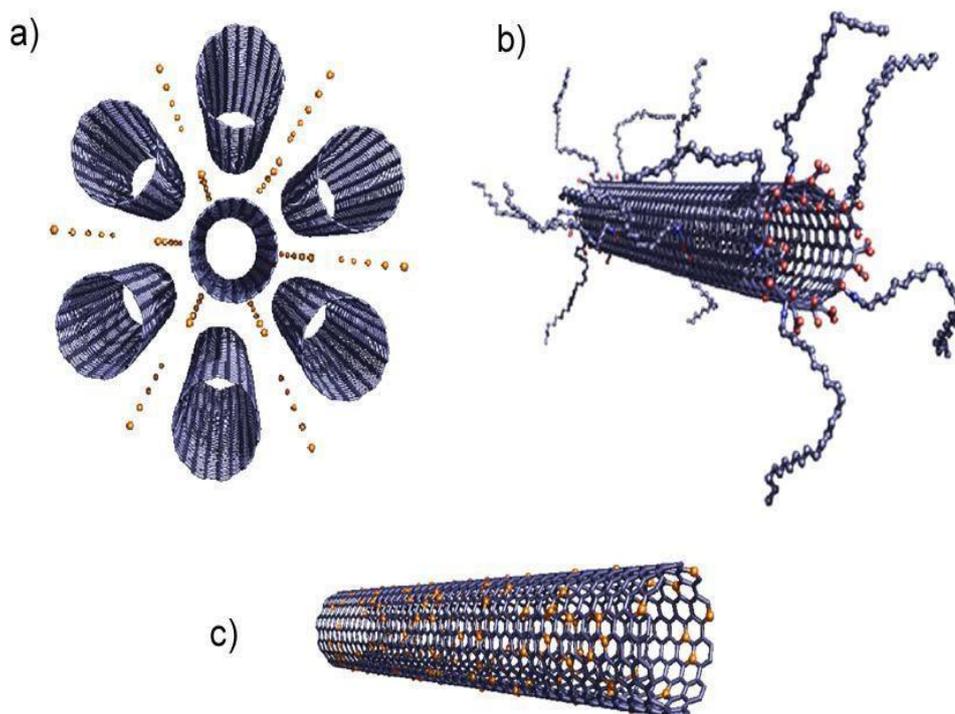


Figure I-6 : Techniques de dopages : a) Intercalation, b) Fonctionnalisation, c) Substitution

Les propriétés des nanotubes sont améliorées grâce à l'ajout d'impuretés atomiques afin de modifier leurs propriétés électroniques. Le dopage peut être effectué soit par intercalation d'atomes ou de molécules, donneurs ou accepteurs d'électrons, dans la structure en faisceaux des tubes. (Figure I-6a), soit par greffage chimique (Figure I-6b) ou par substitution dans le réseau cristallin d'un atome de carbone par un hétéroatome (Figure I-6c) : c'est le type de dopage adopté au cours de cette thèse.

### II.2.1. Dopage des NTC par substitution

La substitution peut être réalisée soit in-situ, par voie directe, durant la croissance des nanotubes, soit ex-situ, par voie indirecte, sur des nanotubes déjà formés et qui nécessiteront un traitement post-synthèse. Son principe consiste à remplacer les atomes de carbone C par d'autres atomes tels que le phosphore [20], l'azote[21], le bore [22] ou par des composés isoélectroniques.

## Etat de l'art : Synthèse des nanotubes de carbone, propriétés et applications

Parmi tous ces éléments dopants, le bore et l'azote ont été favorisés comme dopants dans les SWCNT en raison de certaines considérations, à savoir :

- Le bore B ( $Z=5$ ) et l'azote N ( $Z=7$ ) sont les éléments les plus proches du carbone C ( $Z=6$ ) dans le tableau de Mendeleïev.
- Lorsqu'un atome de carbone est remplacé par un atome de bore ou d'azote, le nombre total d'électrons dans le système reste le même. Cela signifie que le nombre total d'électrons disponibles pour la formation de liaisons chimiques dans le système ne change pas, même si la nature de ces liaisons peut varier en raison des différences d'électronégativité entre le carbone, le bore et l'azote.
- En outre, les atomes de bore et d'azote ont des rayons atomiques similaires à celui du carbone, ce qui permet une intégration relativement facile dans la structure des nanotubes.
- Enfin, la substitution au bore ou à l'azote (p-SWCNT ou n-SWCNT) permet de moduler le "gap" électronique des SWCNTs, ce qui peut avoir des implications importantes pour leurs propriétés électroniques et optiques.

### (a) Bore

Le bore est un métalloïde semi-conducteur qui possède cinq électrons (un de moins que le carbone) et il a une valence de trois avec une configuration électronique  $2s^2 2p^1$ . Il est caractérisé par une faible conductivité électrique à température ambiante.

Lorsqu'il substitue des atomes de carbone C dans un SWNT, des états localisés en dessous du niveau de Fermi apparaissent. Ces états sont causés par la présence de trous dans la structure, et le tube pourrait être considéré comme un nanoconducteur de type p. Du point de vue chimique, cette structure serait plus susceptible de réagir avec des molécules de type donneur.

### (b) Azote

Bien que sa structure électronique possède un électron de plus par rapport au carbone, il ne possède que trois électrons sur sa bande de valence, sa configuration électronique étant

$2s^22p^3$ . Pour les SWNT dopés N, deux types de liaisons C-N pourraient apparaître dans les nanotubes de carbone (Figure I-7). La première configuration, dite graphitique, relie trois atomes de carbone à un atome d'azote au sein du réseau hybridé  $sp^2$  ce qui conduit à des états localisés au-dessus du niveau de Fermi en raison de la présence d'électrons supplémentaires. Ces tubes dopés présentent une conduction de type n et sont plus susceptibles de réagir fortement avec les molécules acceptrices. Le deuxième type de dopage N substitutionnel est le type pyridine, reliant deux atomes de carbone à un atome d'azote, permettant son incorporation dans le réseau SWNT, à condition qu'un atome de carbone soit retiré du réseau. Par conséquent, le dopage N de substitution dans les SWNT devrait entraîner un comportement conducteur de type n, tandis que la configuration pyridine produit un conducteur de type p ou n, selon le niveau de dopage, le nombre d'atomes N et le nombre d'atomes C retirés de la feuille hexagonale.

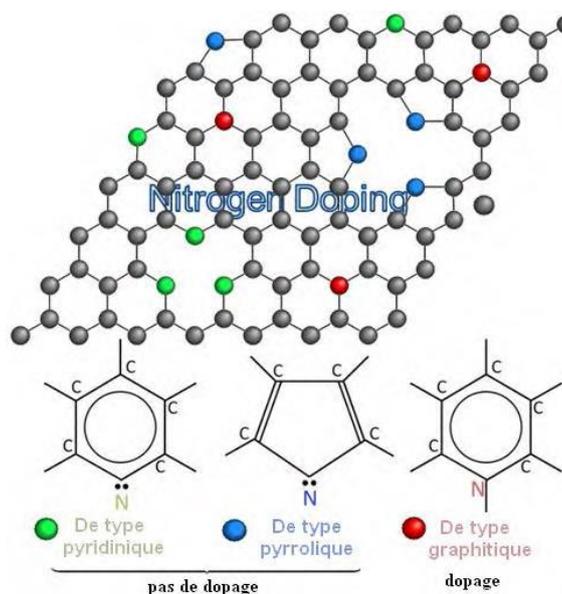


Figure I-7 : Insertion de l'azote dans le réseau graphénique

## II.2.2. Dopage des nanotubes de carbone dans la littérature

Le dopage substitutionnel des graphites utilisant des atomes de bore et d'azote et des dimères de BN a été étudié depuis les années 1960 [23], et des techniques similaires ont été appliquées aux NTC. Fin 1994, Stéphan et al.[4] ont été les premiers à tenter de synthétiser des MWNT dopés au bore et à l'azote par la méthode de l'arc électrique en créant une décharge entre une anode en graphite remplie d'un mélange de poudres de bore et de graphite

et une cathode en graphite pur dans une atmosphère d'azote, ils ont produit de longs nanotubes de carbone (jusqu'à 100  $\mu\text{m}$  pour des diamètres inférieurs à 20 nm) contenant une faible concentration de B et N (< 2%). Et depuis, plusieurs études ont été rapportées pour la synthèse de nanotubes CBN tels que les nanotubes  $\text{C}_x\text{B}_y\text{N}_z$ ,  $\text{C}_x\text{B}_y$  et  $\text{C}_x\text{N}_y$ .

Le processus de synthèse des SWCNTs hétérogènes ne diffère pas de celui des SWCNTs purs sauf par l'ajout des éléments dopants sous forme solide au mélange anodique (carbure de bore  $\text{B}_4\text{C}$  pour le bore, mélamine  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6$  pour l'azote), ou sous forme gazeuse avec le gaz inerte ( $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  pour l'azote, diborane  $\text{B}_2\text{H}_6$  pour le bore).

Carroll et al. [24] ont produit des NTC dopés BN en utilisant un composé de nitrure de bore BN, alors que Redlich et al. [10] ont utilisé un composé  $\text{BC}_4\text{N}$ . Des SWCNTs dopés à l'azote ont été synthétisés en utilisant la technique d'arc électrique en utilisant l'ammoniac par Droppa et al. [5] et en employant la mélamine par Glerup et al. [6]. Les nanotubes produits dans ce dernier cas contiennent moins de 1% d'azote avec une nano texture du tube ondulée, associée par les auteurs à la présence de défauts dans la structure.

### **II.3. Choix des catalyseurs**

Le composite anodique détermine la morphologie de base des SWCNTs, car il contient soit un métal unique (Fe, Co, Al, Ag, Mn, Mg, Pt, Pd, Ni, etc.) soit un composite métallique (Mg-Ni, Fe-Co, Ni-Ti, Co-Au, etc.).

Saito et al. [25] ont utilisé des catalyseurs tels que Ru, Pd, Rh, Os, Ir et Pt, et Pd, Rh et Pt et ont démontré un bon rendement en SWCNT de meilleure qualité. Ainsi, le rendement et la qualité des NTC synthétisés dépendent du catalyseur métallique utilisé. En plus des catalyseurs métalliques, les catalyseurs d'oxydes métalliques ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ , et  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) ont été également utilisés dans la synthèse des SWCNTs.

Zhao et al. [26] ont utilisé un four à décharge à arc modifié avec 500 Torr d'hélium comme gaz à 600 °C et ont étudié l'effet du type de catalyseur sur la production de SWCNTs. Ils ont prouvé que la composition du catalyseur joue un rôle important dans le taux de production et la pureté des SWCNTs. Les catalyseurs en poudre Fe-Ni-Mg et Co-Ni ont

démontré un excellent effet catalytique à une teneur en catalyseur de 3 % wt%. Le taux de production de suie atteignait 15 g/h et le diamètre moyen des SWCNTs était d'environ 1,3 nm.

La synthèse à diamètre contrôlé de SWCNTs qui a des propriétés physico-chimiques supérieures est souvent un travail difficile. La température joue un rôle critique, provoquant la condensation des métaux et des atomes de carbone dans la région cathodique, contrôlant ainsi le diamètre des nanotubes. En utilisant de l'argon avec une conductivité thermique plus faible, Farhat et al. [27], [28] ont obtenu des SWCNTs de plus petit diamètre (1,2 nm). Le diamètre a diminué de 0,2 nm pour chaque augmentation de 10 % du rapport argon hélium lorsque carbone : Ni » et « carbone : Y » ont été utilisés au rapport 94,8 : 4 et 94,8 : 1,2 respectivement. Par conséquent, une variation de température provoque une altération du rapport Ar-He qui peut entraîner des changements dans la morphologie des nanotubes. La température modifie la croissance des nanotubes car elle affecte directement la durée de vie des catalyseurs. Habituellement, la durée de vie d'un catalyseur plus longue produit une synthèse de nanotubes durables.

Pacheco [29] a démontré que la taille des catalyseurs et leur dispersion dans l'anode peuvent avoir un impact significatif sur le type de nanotubes de carbone qui sont produits. Par exemple, lorsqu'une anode homogène, dopée avec Ni/Co, est utilisée, des nanotubes de carbone à double paroi (DWNT) ont été observés. Cependant, lorsque l'anode est hétérogène, principalement des nanotubes de carbone multiparois (MWNT) ont été observés pour les mêmes catalyseurs. Cela suggère que la structure de l'anode peut jouer un rôle clé dans la détermination du type de nanotubes de carbone qui sont synthétisés.

### **III. Méthodes de synthèse de nanotubes de carbone**

Les nanotubes de carbone peuvent être synthétisés selon différentes méthodes qui peuvent être classées en deux grandes familles :

- Voies HAUTES TEMPÉRATURES qui consistent en l'évaporation du graphite, et la condensation dans une enceinte où règne un fort gradient de température sous pression de gaz (Hélium, Argon). On cite la décharge d'arc électrique et l'ablation laser comme exemples.

- Voies MOYENNES TEMPÉRATURES qui consistent en la décomposition d'un hydrocarbure à la surface d'une particule métallique dans une gamme de température de 500 à 1200°C, comme le dépôt chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition) et ses dérivées.

Dans cette partie, nous présenterons brièvement ces méthodes, en mettant l'accent surtout sur la technique d'arc électrique, déployée dans cette thèse pour la synthèse des SWCNTs, et nous nous limiterons à une courte description des autres méthodes de production et les avantages et inconvénients de chacun de ces procédés.

### **III.1. Décharge par arc électrique**

Ijima [15] a été le premier à découvrir et identifier les nanotubes de carbone (MWNTs) en 1991 tout en étudiant les autres nanostructures de carbone formées avec les fullerènes synthétisés par arc électrique. Cependant, il n'était pas le premier à utiliser l'arc électrique, en fait cette méthode relativement simple et peu coûteuse fut la technique employée lors de la première production de fullerènes C<sub>60</sub> en quantité macroscopique par Krätschmer et al. [12] en 1990. Cette méthode crée des nanotubes par vaporisation de l'anode en graphite sous une basse pression de gaz inerte. Le principe de base est schématisé dans la Figure I-8.

Dans cette méthode, un courant continu de 40A à 100A est appliqué entre deux électrodes en graphite, d'un diamètre moyen d'environ 6 à 12 mm, positionnées verticalement au sein d'une chambre remplie d'un gaz inerte (tel que l'hélium He ou l'argon Ar), à basse pression (200 à 600mbar).

Un contrôle minutieux de la distance inter-électrodes, maintenue à un écart de 1 à 4 mm, permet de maintenir l'arc (après amorçage par contact entre les électrodes). La décharge vaporise la tige anodique et forme un dépôt fibreux mou contenant des nanotubes de carbone et d'autres particules de carbone sur la cathode.

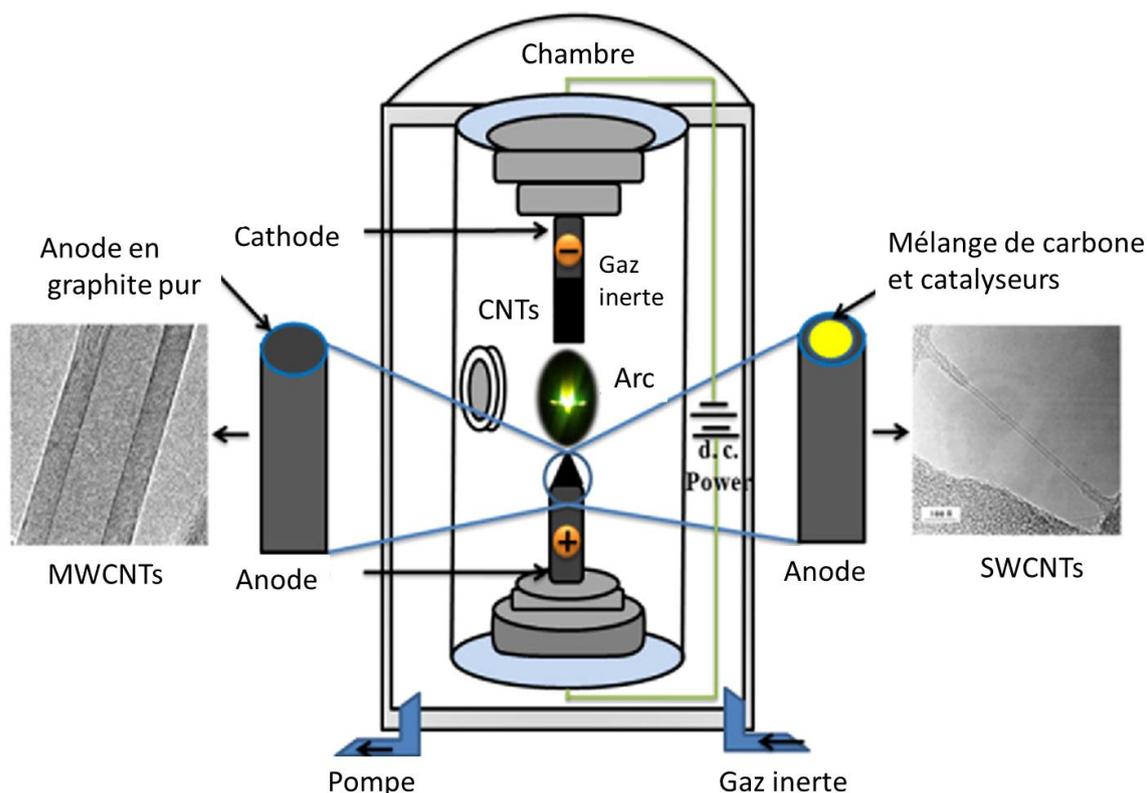


Figure I-8 : Schéma de la chambre d'arc électrique pour la synthèse des SWCNTs et MWCNTs

La formation des NTC souhaités (soit des SWCNTs ou des MWCNTs) dépend largement du type de gaz inerte, de la température, du courant et des catalyseurs utilisés dans la chambre de décharge. En effet, lorsque les électrodes utilisées sont en graphite pur, des fullerènes sont déposées sous forme de suie à l'intérieur de la chambre et des MWCNTs sont déposés sur la cathode [15]. Alors que, dans le cas où l'anode en graphite est dopée avec des catalyseurs métalliques (Ni-Co, Co-Y ou Ni-Y), des SWCNTs sont générés [1], [30],[25],[31].

(a) Avantages :

- Méthode relativement simple et peu coûteuse,
- Les NTC sont de haute qualité : le réseau graphénique ne présente pas de défauts.

(b) Inconvénients :

- Les tubes produits par ce procédé sont généralement emmêlés et de longueur et de diamètre variés,

- Nécessité de purifier les produits obtenus : séparer les nanotubes des autres formes (POPAC, carbone amorphe...),
- Capacité de production limitée.

Cette technique sera décrite en détails dans le deuxième chapitre. Les nanotubes synthétisés par cette méthode sont de bonne qualité (peu de défauts dans la structure graphénique). Cependant le processus de croissance des nanotubes est tellement complexe qu'on a peu de contrôle sur le résultat. Un des principaux problèmes est la formation d'autres formes de carbone (autres structures graphéniques, carbone amorphe...) très difficiles à séparer des nanotubes, de plus la température élevée nécessaire à la synthèse des nanotubes leur est défavorable, ils ont tendance à fondre partiellement et à s'agglutiner.

## **III.2. Autres techniques de synthèse**

### **III.2.1. Ablation laser**

L'ablation laser ou « Pulsed Laser Deposition PLD » en anglais est la technique utilisée pour la synthèse des fullerènes. Le premier exemple de synthèse des nanotubes de carbone par cette méthode a été mené par le groupe Smalley de l'université de Rice (Houston - USA) en 1995 [32]. Le groupe a proposé un modèle (Figure I-9) utilisant une source laser pulsée Nd-YAG (grenat d'aluminium et d'yttrium dopé au néodyme), accompagnée par une chambre en quartz (diamètre 25 mm et longueur 1000-1500 mm) montée dans un four à tube réglable. Une tige cible (soit en graphite pur pour les MWCNTs, soit un mélange de graphite et des catalyseurs métalliques pour les SWCNTs) est placée dans la zone moyenne à haute température, généralement vers les 1200 °C.

Un gaz inerte ou un composite de gaz mixte est ensuite introduit dans le tube de quartz du côté amont du tube. Le régulateur de pression du côté aval est contrôlé pour alimenter le flux de gaz dans le tube. Une source laser comme le ND:YAG est ensuite introduite dans le tube de quartz et est placée de manière à ce qu'elle se focalise directement sur la tige cible au milieu. La puissance du laser évapore la tige cible et produit de nombreuses espèces de carbone dispersées.

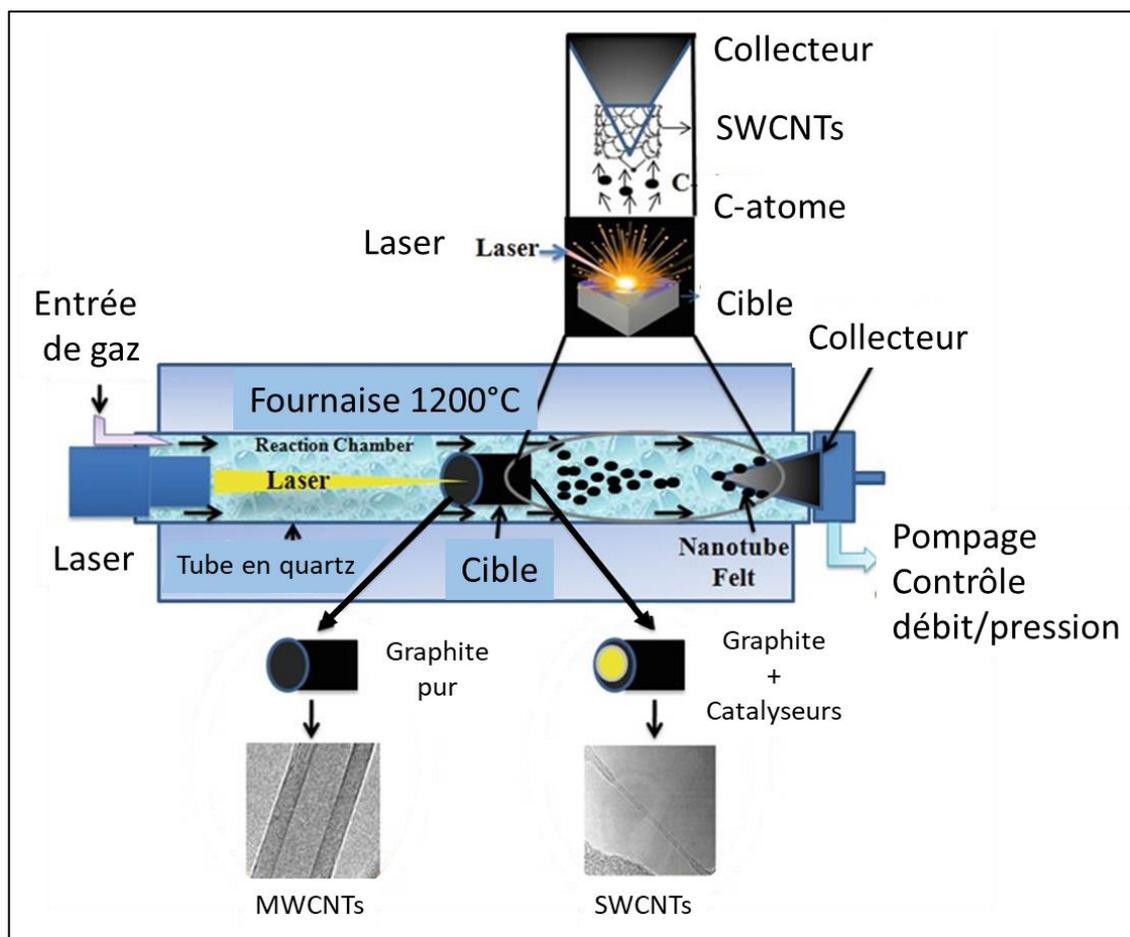


Figure I-9 : Représentation schématique de l'ablation laser utilisant le système laser Nd: YAG[32]. Le détail de la cible et du collecteur (partie supérieure) présente le principe de croissance des tubes.

Le gaz inerte ou son composite balaye les espèces de carbone pour les déposer dans un collecteur en aval du tube. Avant que le gaz inerte ne s'échappe du tube, il entre dans un collecteur et un filtre refroidis par eau pour déposer les CNTs. Généralement, le ND:YAG est exploité sous les paramètres suivants (la longueur d'onde d'oscillation est soit 1064 nm, soit 532 nm, la chaleur est de 300 mJ, le taux de répétition est de 10 Hz, la largeur à mi-hauteur (FWHM) est <10 ns, et le diamètre du faisceau focalisé sur la cible est de 3-8 mm).

Des SWCNTs de diamètre remarquablement uniforme peuvent être produits lorsque la cible en graphite est dopée avec une petite quantité de métaux de transition tels que le nickel Ni ou le cobalt Co. Ce procédé est coûteux, mais il présente un rendement de synthèse plus important que celui de l'arc électrique [33].

(a) Avantages :

- Elle permet la synthèse de nanotubes de carbone monofeuillets, alors qu'avec les autres méthodes on obtient principalement des nanotubes multifeuillets, ou un mélange indissociable.
- Elle permet la formation de produits très purs et de bonne qualité. Cela signifie que les nanotubes de carbone produits par cette méthode ont une structure bien définie et contiennent peu d'impuretés, ce qui est essentiel pour de nombreuses applications.

(b) Inconvénients :

- Il n'y a aucun contrôle sur la longueur des nanotubes. Cela peut poser un problème pour certaines applications où la longueur des nanotubes est un facteur important.
- Il se forme des amas de nanotubes qu'il faut dissocier pour pouvoir les utiliser. Cela peut nécessiter des étapes supplémentaires de traitement et de purification, ce qui peut augmenter le coût et la complexité du processus.

### **III.2.2. Méthode CVD (Chemical Vapor Deposition)**

La déposition en phase vapeur (CVD, Chemical Vapor Deposition) est utilisée pour produire des filaments et des fibres de carbone depuis les années 1960 [34], [35]. En 1993 Yacaman et al. [36] l'ont utilisé pour la première fois pour synthétiser des nanotubes de carbone.

La méthode CVD consiste en la décomposition d'une source de carbone gazeuse sur un substrat en présence d'un précurseur métallique dans une gamme de température généralement comprise entre 650 et 1000°C. [36]

Les basses températures utilisées dans cette méthode réduisent le coût de production. De plus, le dépôt de catalyseurs sur le substrat permet la formation de nouvelles structures. Cependant, les NTC fabriqués par cette méthode présentent généralement une très grande quantité de défauts.

La Figure I-10 présente un schéma de principe du dispositif CVD pour la synthèse de NTC.

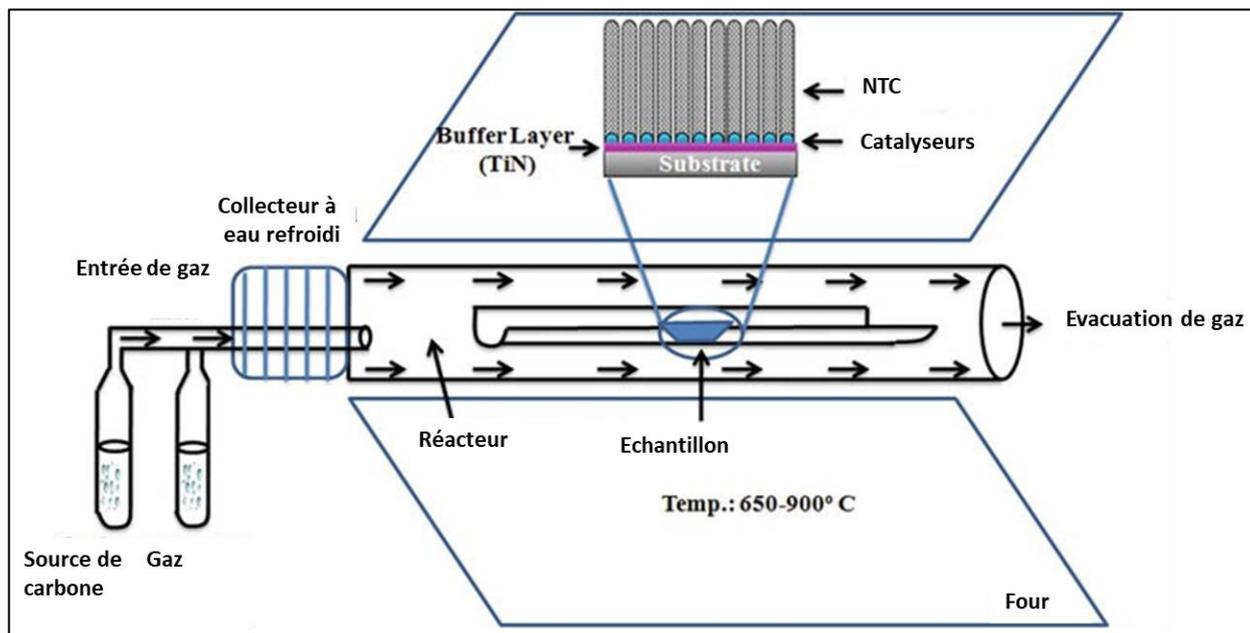


Figure I-10 : Schéma du dispositif CVD

(a) Avantages :

- Elle permet la synthèse de nanotubes monofeuillets.
- Elle produit des nanotubes de carbone très purs, pratiquement sans défauts. Cela signifie que les nanotubes ont une structure cristalline parfaite, sans irrégularités ou discontinuités.
- Elle permet la formation de nanotubes alignés qui sont facilement dissociables.
- La croissance CVD des NTC peut se produire sous vide ou à pression atmosphérique.
- De grandes quantités de nanotubes peuvent être synthétisées par cette méthode.
- Les progrès de la catalyse et la croissance continue rendent les NTC plus viables commercialement.

(b) Inconvénients :

- Il n'y a aucun contrôle sur la longueur des nanotubes.
- Il se forme de véritables amas qu'il faut dissocier pour pouvoir faire des applications.
- Les principaux inconvénients sont essentiellement le coût et la présence d'espèces carbonées autres que des nanotubes.

Tendances internationales :

Les méthodes de synthèse de NTC décrites en haut présentent des inconvénients en ce qui concerne le rendement, la teneur en carbone amorphe et la pureté du carbone. Les méthodes de décharge à l'arc et d'ablation laser produisent généralement à l'échelle du gramme et sont donc relativement coûteuses. Actuellement, c'est la méthode CVD qui produit de grandes quantités aux prix les plus bas, toutefois cela est aux prix de fortes imperfections (dans la structure graphénique) dans le cas des nanotubes monoparoies. Les prédictions prospectives pour les prochaines années considèrent que l'augmentation de la demande des NTCs sera tributaire des travaux de recherche menés pour surmonter les problèmes liés au coût, à la qualité, à la pureté et au rendement de production.

#### **IV. Mécanismes de croissance**

La compréhension théorique des mécanisme de croissance des nanotubes de carbone est un aspect impourtant pour la maîtrise de leur production. Cependant, avant la formulation du premier mécanisme de croissance, des calculs basés sur des modèles semi-empiriques et ab-initio avaient montré que la présence d'un catalyseur métallique était nécessaire pour que la croissance des SWCNTs se produise. Tenter d'expliquer le rôle exact joué par le catalyseur est alors le premier grand défi auquel les modèles ont dû faire face.

A cet effet, plusieurs modèles ont été proposés ces dernières années. Ils ont réussi à clarifier le rôle du catalyseur dans la croissance. Mais, le processus de nucléation des nanotubes à la surface du catalyseur est encore nébuleux.

Les mécanismes sont maintenant assez bien établis pour ce qui est de la croissance catalytique des nanotubes élaborés par les méthodes à moyennes températures, qui se basent sur un modèle de type Vapeur-Liquide-Solide (VLS). Il a été introduit pour la première fois par Ellis et Wagner en 1966 [37], [38], développé plus tard pour la croissance de filaments carbonés, par Baker, Oberlin et Tibbetts [35], [39], [40].

Ce procédé met en œuvre une particule métallique formant un alliage liquide avec le matériau à faire croître. Cette particule joue le rôle d'un catalyseur lors de la croissance en tant que site préférentiel d'adsorption et/ou de décomposition du précurseur. Les espèces d'intérêt, en phase vapeur, se dissolvent dans les particules catalytiques, jusqu'à la sursaturation de la phase liquide, puis se cristallisent à l'interface liquide/substrat. Ce mécanisme est appelé *VLS* parce qu'il met en œuvre une *V*apeur (le précurseur) et un *L*iquide (la goutte) pour synthétiser un objet *S*olide.

Dans cette partie nous traitons certains mécanismes de croissance des SWCNTs, élaborés par les méthodes à hautes températures.

#### **IV.1. Modèle de croissance «Vapeur-Liquide-Solide » (modèle VLS)**

Ce modèle a été introduit pour la première fois pour la synthèse des NTC par arc électrique par Saito en 1995 [41]. A très haute température du plasma, supérieure à 3000K, le mélange d'atomes de carbone et de catalyseurs métalliques est totalement vaporisé. Au cours du refroidissement, le mélange se condense sous formes de gouttelettes de liquide métallique (le catalyseur) à forte concentration en carbone jusqu'à ce que la solubilité du carbone dans le mélange devienne trop faible pour qu'il reste dissout.

En effet, la quantité de carbone qui va pouvoir s'adsorber à la surface de la particule dépend directement de la solubilité du carbone dans la particule métallique et de sa pression de vapeur saturante. Ces deux grandeurs sont dictées par le type de métal utilisé. Cette nanoparticule, sous l'action d'un chauffage suffisant, se trouve dans une phase semi-liquide. Un alliage métal-carbone se crée alors jusqu'à saturation de la nanoparticule de catalyseur.

Le carbone cristallisé dans la gouttelette croît en forme de tubes. Cette transformation en nanotubes se fait en deux étapes liées à la différence de température de solidification entre le

carbone et les métaux. En effet, on observe d'abord des agrégats de carbone (qui se solidifie à une température plus élevée que celle du catalyseur), puis l'apparition de gouttelettes de métal liquide (Figure 1-11a). C'est au cours de cette première étape que les agrégats de carbone, peu denses, passent en phase liquide dans le métal fondu. Ensuite, lorsque les particules liquides migrent vers des zones de plus faible température, la solubilité du carbone diminue jusqu'à zéro lors de la solidification (entre 1200 et 1500 °C selon les catalyseurs utilisés).

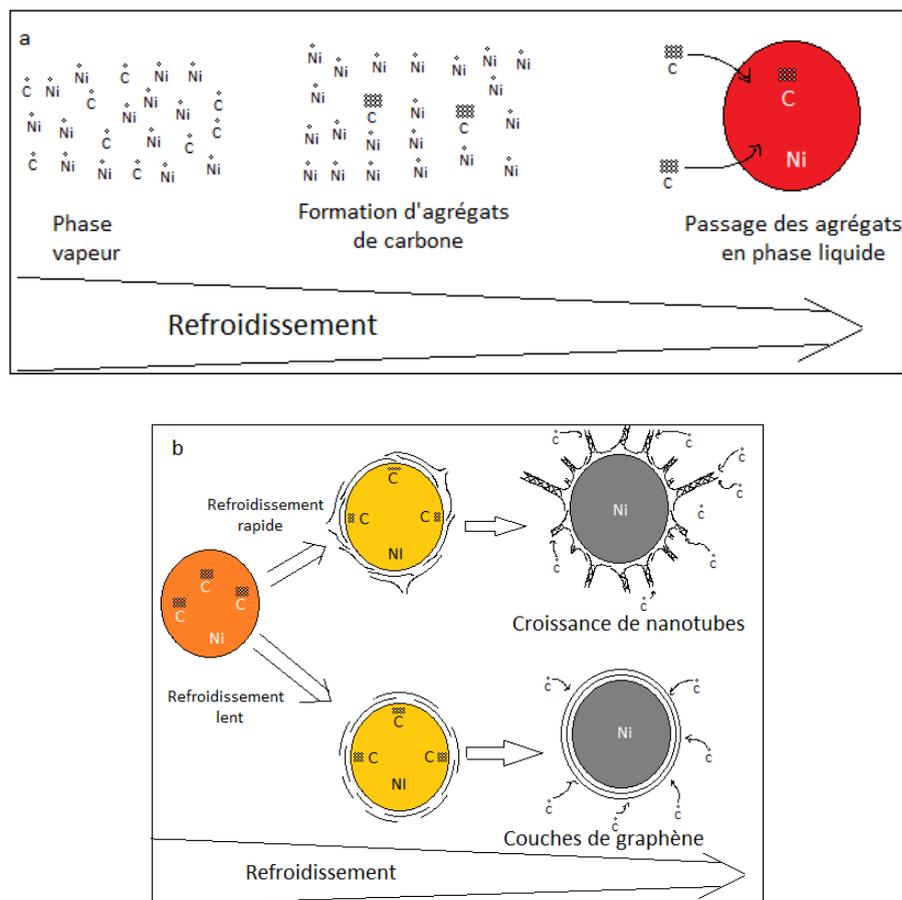


Figure I-11 : Schéma du modèle de croissance VLS (a : condensation ; b : formation des structures graphéniques)

Selon les conditions de refroidissement, tout dépend de la vitesse de ségrégation du carbone : soit des couches graphénique se forment à la surface des gouttes avec une structure concentrique en forme d'oignon, soit des bulles de carbone forment se forment à la surface. Un refroidissement rapide conduit à la formation de « bulles » de carbone et la croissance des nanotubes tandis qu'un refroidissement lent entraîne l'apparition de couches de graphène autour de la particule (figure I-11b). C'est la proximité des différents nanotubes en croissance

à la surface de la particule de catalyseur (par exemple du nickel) qui génèrent leur agrégation en faisceaux. L'apport des atomes de carbone environnants assure ensuite leur croissance sous forme de nanotubes.

Cette description du modèle VLS, énoncée ci-dessus, est très controversée étant donné que la présence de particules métalliques dans le mélange de vapeurs de carbone-métal est très minime par rapport à celle du carbone. Ainsi, toute la quantité de carbone ne serait pas piégée dans les catalyseurs lors du refroidissement des vapeurs. Evidemment, les atomes de carbone qui ne sont pas piégés se recombinent entre eux et forment les 'calottes', premiers embryons des nanotubes.

## **IV.2. Modèle de l'instabilité Bénard Marangoni (Modèle BMI)**

Au cours des dernières années, des progrès considérables ont été réalisés dans la compréhension du mécanisme de croissance des nanotubes de carbone monoparois (SWCNT). Néanmoins, le phénomène de nucléation reste encore partiellement inexplicé par ces modèles. Frédéric Larouche et al. [42] ont proposé un nouveau modèle de croissance des SWCNTs, basé sur l'instabilité de Bénard-Marangoni. Ils ont montré que les conditions se produisant à la surface de la nanoparticule de catalyseur au cours de la croissance des SWCNTs donnent lieu à une instabilité hydrodynamique, -l'instabilité de Bénard-Marangoni, expliquant à la fois le processus de nucléation et la structure en forme de corde des nanotubes mono-parois.

Le modèle de l'instabilité Bénard Marangoni (Modèle BMI) est un phénomène qui se produit lorsque la tension superficielle d'un fluide dépend de la température. Dans ce cas, un gradient de température peut entraîner un mouvement du fluide en raison des variations de la tension superficielle.

Dans le modèle de l'instabilité Bénard Marangoni (Modèle BMI), la solidification des particules est considérée à partir de son centre, avec la formation d'une couche de métal liquide d'épaisseur nanométrique sursaturée en carbone autour d'un noyau solide. Une instabilité hydrodynamique (dite "de Bénard-Marangoni") se développe à l'intérieur de cette couche et conduit à la formation de cellules de convection en motif hexagonal qui constitue la base de la croissance des nanotubes en faisceaux, chaque cellule de convection conduisant à

la formation d'un nanotube. Ce modèle rendant compte à la fois du processus de nucléation et de celui de la structuration en faisceau, il est plus satisfaisant que le précédent car il explique la prédominance d'un diamètre particulier (1,35 nm, le plus courant expérimentalement observé dans les méthodes à haute température) correspondant à la taille des cellules de convection, ainsi que l'agencement ordonné et périodique des SWCNTs en faisceaux.

### **IV.3. Modèle du scooter**

Le modèle scooter a été proposé, par Thess et al. en 1996 [43], spécifiquement pour expliquer l'homogénéité des diamètres des SWCNTs obtenus par ablation laser. Pour simplifier on peut considérer qu'un atome de catalyseur (par exemple, Ni, Co) issue de la phase vapeur, subit initialement une physisorption (avec une forte liaison chimique) sur la tranche du graphène constituant l'extrémité ouverte d'un nanotube en croissance, puis il se déplace sur cette tranche en promouvant l'accroche d'un atome de carbone derrière lui. Ce déplacement empêche le tube de se refermer en saturant temporairement et chacune à son tour les liaisons pendantes. A chaque tour le nanotube gagne une rangée de carbone supplémentaire ce qui perpétue sa croissance.

Le résultat est une structure fullérénique prolongée sous forme d'un tube. Le modèle ne permet pas d'expliquer tous les phénomènes associés à la formation des SWCNTs tels que l'observation de nanoparticules de catalyseur ou de SWCNT de très petit diamètre. Cependant, il peut expliquer le rôle du catalyseur et la raison pour laquelle certains types de catalyseurs peuvent produire des SWCNTs.

Ce modèle est cependant peu probable car il n'a jamais reçu de support expérimental fort, et il est peu performant pour décrire les premiers stades de la croissance, i.e., la nucléation du nanotube.

## **V. Propriétés et applications potentielles des nanotubes de carbone**

L'énorme intérêt suscité par les nanotubes de carbone est principalement attribué à leurs excellentes propriétés physiques. Depuis leur découverte, la synthèse des nanotubes de carbone a fait l'objet de diverses recherches intensives. Les SWNT en l'occurrence possèdent

des propriétés excellentes très distinctes de celles des MWNTs, qui proviennent de leurs structures moléculaires, étendant leur potentiel d'application vers des applications nanométriques et macroscopiques.

## V.1. Propriétés mécaniques

Les nanotubes de carbone ont été reconnus comme étant le matériau les plus résistants [44],[45]. Sachant que le graphite a un module de Young de 1,06 TPa [46] et, en raison de leur liaison carbone-carbone  $sp^2$ , les NTC devraient montrer une rigidité similaire [47]. En conséquence, de nombreuses études se sont concentrées sur la viabilité de l'utilisation des NTC comme renfort pour obtenir des matériaux légers et résistants.[48], [49].

- **NTC purs** : En 1997, Wong et al. ont effectué la première mesure directe [50] du module de Young des MWCNTs synthétisés par l'arc, à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM). Une valeur moyenne de  $1,28 \pm 0,59$  TPa a été obtenue. Deux ans plus tard, en utilisant une méthode similaire, Salvetat et al. ont obtenu un module moyen de  $810 \pm 410$  GPa pour les MWCNTs [51] et, pour les SWCNTs, de 1 TPa [52]. Yu et al. en 2000, ont effectué le premier essai de traction in situ de MWCNT et SWCNT [53]. Pour les SWCNTs, une résistance à la traction allant de 13 à 52 GPa et un module de Young entre 320 et 1470 GPa ont été rapportés. En ce qui concerne les MWCNTs, la résistance de la paroi externe variait de 11 à 63 GPa, le module variait de 270 à 950 GPa et une élasticité permettant une déformation allant jusqu'à 12 % avant d'atteindre la rupture a été obtenue [54].

- Les résultats expérimentaux ont montré que la résistance aux déformations, sans modification structurale, est 100 fois supérieure à celle de l'acier (0.4 GPa) et que leur module de Young est 4 fois de celui de l'acier (0.21 TPa), à section égale, avec une masse 6 fois plus faible.
- Les SWCNTs sont aussi dotés d'une grande flexibilité, pouvant subir des déformations de flexion importantes et réversibles jusqu'à un angle critique de  $110^\circ$ , ainsi que d'une dureté pouvant excéder celle du diamant dans certains cas.

Toutes ces caractéristiques en font de très bons candidats comme additifs à des matériaux composites utilisés dans les domaines de l'aérospatial et de l'automobile

- **NTC dopés** : Hernandez et al. [55], [56] ont décrit les propriétés mécaniques des  $C_xN_z$  et  $C_xB_y$ , démontrant que des concentrations élevées de B et/ou N dans les nanotubes (mono-parois et multi-parois) abaissent le module de Young (Le module d'Young expérimental pour le NTC purs et dopés (N) a été mesuré respectivement à 0,8-1TPa et 30GPa). Ce fait est attribué à la concentration relativement élevée en N (par exemple, 2 à 5 %) dans les tubes de carbone, ce qui introduit des défauts et réduit considérablement la résistance mécanique. Cependant, si la concentration en N est  $< 0,5 \%$ , on s'attendrait à ce que les propriétés mécaniques ne soient pas substantiellement modifiées. Le Tableau V-1 résume les propriétés mécaniques des SWCNTs et MWCNTs.

Tableau V-1 : Propriétés mécaniques des nanotubes de carbone

Propriétés	Mono-parois	Multi-parois
Limite d'élasticité	45 GPa	150 GPa
Module de Young	1 à 1.4 TPa	1.4 à 1.6 TPa
Module de rupture	0.27 TPa	0.44 à 0.47 TPa
Module de Flexion	0.2 à 1.2 TPa	3 à 30 GPa

## V.2. Propriétés électroniques

Les structures cylindriques unidimensionnelle (1D) et électronique des nanotubes de carbone leur confèrent des propriétés électroniques assez exceptionnelles [57]. Le graphite est considéré comme un semi-métal mais, il a été montré que, selon le vecteur chiral,  $Ch$ , lié aux entiers  $(n, m)$ , les NTC peuvent être soit métalliques soit semi-conducteurs [58].

- Un NTC est métallique de configuration « Armchair » lorsque  $|m-n| = 3k$ , où  $k$  est un entier.
- Dans tous les autres cas les nanotubes sont des semi-conducteurs de types « Zigzag » ou « chiraux ».

En moyenne, environ un tiers des SWCNTs sont métalliques [25], alors que les MWCNTs sont assez souvent des conducteurs unidimensionnels à haute conductivité électrique [59]. Leurs propriétés métalliques sont dues à leur structure à multiples parois

constituée de tubes aux propriétés électriques diverses, où un couplage électronique supplémentaire entre les parois peut avoir lieu.

Dans un conducteur 1D, les électrons ne peuvent se déplacer qu'en avant ou en arrière. Dans ces circonstances, seule la rétrodiffusion peut conduire à une résistance électrique. En conséquence, les MWCNTs présentent une très faible résistance. De plus, ils peuvent transporter la densité de courant la plus élevée de tous les matériaux connus, mesurée jusqu'à  $10^9$  A/cm<sup>2</sup> [60] [61], 100 fois supérieure à celles des métaux couramment utilisés, comme le cuivre et l'argent. Cette propriété leur donne un grand potentiel dans le domaine de la microélectronique.

Aussi, les résultats expérimentaux ont montré que la conductivité des SWCNTs métalliques était comprise entre  $10^5$  et  $10^6$  S/m, et d'environ 10 S/m pour les tubes semi-conducteurs [25]. En générale cette conductivité est donc de l'ordre de  $10^4$ - $10^6$  S/m [62], [63] pour les SWCNTs alors que pour les MWCNTs, est d'environ 2 à  $20 \cdot 10^7$  S/m [64].

La conductivité ne dépend pas seulement de la chiralité des NTC mais aussi de la longueur, la température et les défauts des NTC [65]–[69].

Un nanotube dopé BN devrait avoir des propriétés isolantes stables avec une bande interdite de 5,5 eV. En combinaison avec une résistance plus élevée à l'oxydation, cela fait d'un nanotube BN un nano-isolant parfait.

### **V.3. Propriétés thermiques**

Le diamant et le graphite sont généralement connus comme étant d'excellents conducteurs thermiques à température ambiante. La liaison covalente dans le diamant étant isotrope, il dissipe la chaleur à hauteur de  $2000 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  à température ambiante.

Alors que les nanotubes de carbone possèdent une dissipation thermique fortement anisotrope. Leur conductivité varie en fonction de la direction. Dans la direction de l'axe du tube, les atomes de carbone sont covalents, présentant une conductivité thermique au moins deux fois supérieure à celle du diamant [70], [71]. Mais dans la direction radiale, cette conductivité thermique est fortement altérée, et peut chuter vers des valeurs très faibles.

La chaleur peut être transportée dans un solide par des phonons, qui sont des ondes sonores quantifiées. Dans les NTC, la chaleur spécifique et la conductivité thermique sont déterminées principalement par les phonons. Des calculs théoriques suggèrent que la conductivité thermique pour les SWCNTs individuels pourrait atteindre 6000 W/m.K dans la direction axiale mais qu'elle a des valeurs très faibles dans la direction radiale [72]–[74]. Des valeurs expérimentales pour des MWCNTs supérieures à 3000 W/m.K ont déjà été présentées [75]. De plus, les NTC sont thermiquement stables jusqu'à 2800 °C sous vide. Le Tableau V-2 résume les propriétés thermiques des SWCNTs et MWCNTs.

*Tableau V-2 : Propriétés thermiques des nanotubes de carbone*

<b>Propriétés</b>	<b>Mono-parois</b>	<b>Multi-parois</b>
<b>Stabilité thermique</b>	< 2100	>3200
<b>Conductivité thermique (W/m.K)</b>	6000	< 2000

#### **V.4. Applications des nanotubes monoparois dopés**

Il a été démontré que les nanotubes dopés (MWCNT, SWCNT ou DWCNT) pourraient être plus efficaces que leurs homologues en NTC purs lorsqu'il s'agit d'applications spécifiques.

##### **V.4.1. Sources d'émission**

Les nanotubes purs sont capables d'émettre facilement des électrons à partir de leurs extrémités lorsqu'un potentiel est appliqué entre un NTC et une anode. Charlier et al. [76] ont démontré théoriquement et expérimentalement que les B\*MWCNTs pouvaient présenter une émission de champ d'électrons à une faible tension d'activation, environ  $1,4 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$  (la tension d'activation des MWCNTs pures est d'environ  $3 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ). Cela peut être attribué à la présence d'atomes de bore B, principalement aux extrémités des nanotubes, ce qui entraîne une augmentation de densité d'états proche du niveau de Fermi  $E_f$ . Des calculs théoriques

montrent que la fonction de travail des B\*SWCNTs est beaucoup plus faible (1,7 eV) que celle observée dans les MWCNTs purs. De même, il a été démontré que les N\*MWCNTs sont capables d'émettre des électrons à des tensions d'alimentation relativement faibles ( $2 \text{ V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ ) et à des densités de courant élevées (0,2 à 0,4  $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) [77]. Ces résultats expérimentaux concordent avec les calculs théoriques récents indiquant que les N\* SWCNTs sont d'excellents émetteurs de champ [78].

Des mesures supplémentaires sur des N\*MWCNTs ont également montré d'excellentes performances à 800 K; avec une fonction de travail de 5 eV et des courants d'environ 100 nA à  $\pm 10\text{V}$  expérimentalement déterminés par Maya D. et al. [79]. Sachant que, le processus d'émission peut être décrit par le modèle de Fowler-Nordheim en utilisant comme paramètres, la géométrie de l'émetteur et la fonction de travail. Concluant que l'efficacité d'émission pourrait éventuellement être améliorée en incorporant une plus grande concentration d'azote à l'extrémité du nanotube, ce qui devrait entraîner un pic dans la structure électronique près du niveau de Fermi.

Des expériences récentes ont indiqué que les B\*MWCNTs sont mieux adaptés aux applications d'émission sur une grande surface telles que les écrans plats, tandis que les N\*CNTs seraient d'excellents candidats pour les applications nécessitant une haute densité de courant, en raison des états donneurs supplémentaires juste au-dessus du niveau de Fermi [80].

#### **V.4.2. Batterie lithium-ion**

Le lithium  $\text{Li}^+$  s'est avéré extrêmement important dans la production de batteries légères et économes en énergie. Lors de l'utilisation de matériaux de type graphite dans les batteries Li-ion, les ions sont intercalés entre les couches de graphène, de sorte que  $\text{Li}^+$  migre d'une anode de type graphitique vers la cathode (généralement  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  et  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  sont utilisés). La capacité de stockage de Li en graphite est d'environ  $372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  ( $\text{LiC}_6$ ), et le phénomène de charge et de décharge dans ces batteries est basé sur l'intercalation et le relâchement des ion  $\text{Li}^+$ [81]. À l'heure actuelle, les entreprises d'électronique commercialisent de telles batteries dans les ordinateurs portables, les téléphones mobiles, les appareils photo numériques, etc.

Fait intéressant, Endo et al. [81] ont démontré que les fibres de carbone dopées au B, et les nanofibres sont de loin supérieures à toute autre source de carbone présente dans l'anode graphitique à l'intérieur des batteries Li-ion. Cet effet est dû au fait que la population d'ions Li a une affinité plus forte dans les sites substitués par B, ce qui se traduit par une plus grande efficacité de stockage. Les NTC et les nanofibres dopés au N ont également montré un stockage Li réversible et efficace ( $480 \text{ mA.h.g}^{-1}$ ), beaucoup plus élevé que pour les matériaux à base de graphite ( $330 \text{ mA.h.g}^{-1}$ ) [82].

### **V.4.3. Capteurs de gaz**

Il a été démontré par divers groupes [83]–[85] que les SWCNTs purs et les MWCNTs peuvent permettre de détecter des espèces toxiques, car de petites concentrations de ces espèces sont capables de produire des variations significatives de la conductance des nanotubes, déplaçant ainsi le niveau de Fermi. Cependant, les N\*MWCNTs semblent être plus efficaces parce qu'ils sont capables d'afficher une réponse rapide (de l'ordre de quelques millisecondes) lorsque des gaz et des solvants organiques spécifiques sont approchés [86]. Dans ces expériences, les auteurs ont noté une augmentation de la résistance électrique causée par la présence de molécules fortement liées aux sites d'azote présents dans les nanotubes  $C_xN_z$ . Du point de vue théorique, une diminution de la densité des états pour  $E_f$  est observée, ce qui indique une conduction et une chimisorption plus faibles.

D'autres études théoriques [87] ont démontré que les B\*NTCs pouvaient être extrêmement efficaces pour détecter le HCOH (hydroxyméthylène).

### **V.4.4. Composites à matrice polymère avec NTC dopés**

Pour fabriquer des composites de NTC efficaces, la formation d'interfaces tube-surface/polymère stables est cruciale. Malheureusement, la surface des MWCNTs purs est souvent très cristalline, similaire au graphite et est donc chimiquement « inerte ». Par conséquent, des traitements de modification de surface sont nécessaires, afin que des interactions tube-matrice efficaces puissent être établies [88], [89]. Dans ce contexte, la création de nanotubes contenant quelques hétéroatomes dans le réseau hexagonal tel que N ou B, pourrait contourner ce problème. Dans certains cas, les propriétés mécaniques ne

seraient pas modifiées de manière significative parce que ces structures « dopées » préserveraient leurs propriétés mécaniques exceptionnelles pour un taux de substitution faible (< 1 à 2%). Des études préliminaires sur la préparation de composites époxy à l'aide de N\*MWCNTs ont révélé une augmentation de 20 °C de la température de transition vitreuse à l'incorporation de 2,5% d'azote [90]. Plus récemment, il a été démontré qu'il est possible de cultiver du polystyrène (PS) à la surface des N\*MWCNTs en utilisant la polymérisation radicalaire par transfert atomique (ATRP) [91] et la polymérisation radicalaire médiée par le nitroxyde [92] sans utiliser de traitement acide. Ces polymères cultivés sur les surfaces des nanotubes dopés sont également connus sous le nom de Polymères en brosse et pourraient être dissous dans des solvants organiques. Ce dernier démontre clairement que la substitution de réseau graphénique est importante pour l'établissement de liaisons covalentes entre les surfaces des nanotubes et les chaînes polymères.

#### **V.4.5. Ancrage des molécules et des amas**

Il est également possible que les sites substitués à la surface du tube soient utilisés pour un ancrage efficace des protéines [93], Au [94], Ag [95], Fe [96]. Il a été démontré que les tubes dopés sont beaucoup plus efficaces que les NTC purs [96].

#### **V.4.6. Toxicité et bio-applications**

Des études toxicologiques comparatives des nanotubes dopés à l'azote et purs ont été réalisées [97]. Les résultats ont démontré que les tubes  $C_xN_z$  semblent être beaucoup moins nocifs [98]. En effet, la formation probable de groupes de cyanides, entraînée par l'interaction des nanotubes  $C_xN_z$  et les objets de test, ne s'est pas produite. Cela est dû à la présence d'azote dans le réseau de graphène qui a permis de former des groupes aminés à la surface des tubes  $C_xN_z$ . Il est donc plausible que ces groupes aminés puissent être la raison d'une meilleure biocompatibilité sur les tubes  $C_xN_z$  par rapport aux NTC purs.

Elias et al. [99] ont réalisé une étude détaillée de viabilité cellulaire avec des amibes et des types distincts de nanotubes (MWCNTs purs et N\*MWCNTs). Les auteurs ont noté que lorsque les cellules ont été incubées avec des nanotubes  $C_xN_z$ , elles ont survécu et il n'y avait aucun changement dans leur comportement ou leur morphologie à toutes les doses testées. En

revanche, la plupart de la population d'amibes est morte après huit heures d'incubation avec des MWCNTs purs (100 µg). Les échantillons ont également été caractérisés par microscopie optique [99]. Ces résultats impliquent que les nanotubes  $C_xN_z$  pourraient être biocompatibles. D'autres études sont toutefois nécessaires pour établir une distinction entre le rôle des différences de structure et de composition et la toxicité plus faible des  $N^*$ MWCNTs par rapport aux MWCNTs purs. Si la toxicité plus faible des tubes  $C_xN_z$  était confirmée, ils pourraient de préférence être utilisés pour des applications biochimiques telles que pour l'administration de médicaments, les transporteurs de cellules, l'amélioration des activités enzymatiques, les biofiltres, les inhibiteurs de virus, les transferts de gènes, etc. Cependant, des mesures de biosécurité supplémentaires et strictes doivent être développées pour la production et le traitement de ces nanotubes en nouveaux matériaux. En outre, les effets toxicologiques d'autres types d'hétéronanotubes devraient également être étudiés aussi.

## **VI. Travaux de l'équipe**

Ce travail s'inscrit dans une recherche continue de la synthèse des nanotubes de carbone.

Marquidia Pacheco : [100] Son travail de thèse porte sur la synthèse de nanotubes de carbone par la méthode de l'arc électrique. Des études systématiques ont été menées sur les corrélations entre les paramètres du plasma, notamment la distribution de température et la concentration des différentes espèces présentes, et la morphologie des nanotubes obtenus (mono-parois, double-parois, et multi-parois), en fonction de plusieurs paramètres opératoires (type et nature des électrodes et catalyseurs, pression, distance inter-électrodes). Les résultats obtenus ont permis de clarifier le rôle important joué par ces paramètres, dans l'interaction entre le plasma et l'anode au cours du processus de synthèse, définissant ainsi les conditions expérimentales les plus favorables pour réussir la synthèse des nanotubes de carbone, en termes de qualité et de quantité. En effet, la quantité de nanotubes de carbone synthétisés augmente lorsque les températures du plasma et les densités de  $C_2$  sont relativement uniformes dans le plasma. La caractérisation du plasma a été développée en utilisant la spectroscopie d'émission optique et l'analyse morphologique des produits obtenus a été réalisée par microscopie électronique.

- Type et nature des électrodes : Pacheco a montré que le taux d'érosion de l'anode dépend fortement de son homogénéité induisant une densité en molécules  $C_2$  plus élevée et un écart plus faible entre la température électronique et celle des particules lourdes. Aussi, une modification de la taille ainsi que la façon dont les catalyseurs sont dispersés dans l'anode modifient complètement le type de nanotubes obtenus. Avec l'anode homogène dopée avec Ni/Co, des DWNTs ont été observés alors que l'hétérogène, on obtient majoritairement des MWNT pour le même catalyseur.
- Catalyseurs : Une étude du choix catalytique a montré que l'utilisation de cobalt à la place d'yttrium (mélange 0,6%at. Ni ; 0,6%Co at.) ou de fer (0,6%at. Fe) permet d'obtenir de nanotubes double-parois.
- Pression : Une comparaison entre deux pressions 40 kPa et 60 kPa, a permis de montrer qu'une pression élevée est plus favorable pour l'homogénéité du plasma avec un taux d'érosion plus important.
- Distance inter-électrodes : De même, l'augmentation de la distance entre les électrodes (jusqu'à 10 mm) conduit à une plus grande homogénéité du plasma.

Ali Jawad Mansour (2007): [101] Ali a traité l'optimisation de la synthèse de nanotubes de carbone à paroi simple (SWCNTs) synthétisés par la technique de l'arc électrique en utilisant des anodes dites hétérogènes remplies de catalyseurs Ni et Y avec soit du graphite (gros ou petit grain) soit des poudres de diamant. Son travail est plus particulièrement centré sur l'étude de l'influence du volume du réacteur et de la granulométrie de la poudre anodique. Il a montré que l'utilisation de poudre de graphite de grande taille (100  $\mu\text{m}$ ) correspondait aux conditions standards capables de générer des SWCNTs riches en impuretés. Cependant, l'utilisation de la poudre de graphite à petite taille (1  $\mu\text{m}$ ) a entraîné une augmentation spectaculaire à la fois du rendement et de la pureté des SWCNTs obtenus. Un résultat similaire a été obtenu en utilisant de la poudre de diamant (granulométrie 1  $\mu\text{m}$ ). Ces faits ont été associés à une augmentation du taux d'érosion générant une composition plasmatique stable et un rapport de concentration C/Ni supérieur à  $10^8$  favorisant la synthèse des SWCNTs [102].

Etat de l'art : Synthèse des nanotubes de carbone, propriétés et applications

L'étude de l'influence du volume a montré que l'utilisation d'un réacteur de 25L de volume permet de synthétiser des SWCNTs manifestement plus intéressants du point de vue de la propreté des tubes obtenus parmi tous les cas étudiés (18L, 25L, et 60L). Cet effet a été associé à une amélioration des phénomènes de convection qui sont assez rapides pour limiter la variation de la température au voisinage de l'arc. Résultant en un fort gradient radial en température entre le plasma et la zone de croissance qui favorise selon le modèle VLS la croissance de nanotubes par rapport aux impuretés.

Vonjy Ramarozatovo (2010): [103] L'objectif de l'étude développée dans sa thèse était de synthétiser des nanotubes hétérogènes par la méthode de l'arc électrique. Son étude a été consacrée à l'identification des conditions opératoires favorables à la synthèse de nanotubes hétérogènes dopés à l'azote en utilisant deux techniques différentes pour l'apport d'azote :

i) remplissage des anodes avec des poudres de mélamine ( $C_3H_6N_6$ ) et des poudres de Nickel et d'Yttrium,

ii) utilisation d'un mélange d'hélium et d'azote ( $He+N_2$ ) comme gaz plasmagène.

L'influence de l'écart à l'ETL sur la synthèse des NTC hétérogènes est également discutée dans cette étude ainsi que des mesures de température à proximité immédiate de la périphérie du plasma afin de définir la zone de croissance des nanotubes hétérogènes.

Les paramètres opératoires de synthèse adoptés par Ramarozatovo sont les suivants :

- volume 18 L, 25 L et 60L
- gaz plasmagène : hélium et azote , pression totale de 600 mbar
- anode dopée avec 0,6%at. Ni / 0,6%at. Y
- granulométrie des poudres :  $1\mu m$  et  $100\mu m$
- intensité du courant : 80A
- différentes proportions de  $N_2/H$  : 30/70, 50/50, 70/30 et 100/0

Des analyses par microscopie électronique par transmission, X-EDS et EELS des produits obtenus ont permis de détecter et valider la présence de l'azote dans le réseau

graphénique. Une analyse EELS dans le domaine ELNES (Energy Loss Near Edge Structure), pour l'exploitation des structures fines proches du seuil, a permis d'évaluer le taux de substitution mesurées par le même procédé et de déterminer le type de liaison qui s'établit dans la structure. Les résultats des analyses effectuées sur des SWNTs dopés à l'azote ont montré des taux de substitution entre 1 et 4%, le meilleur résultat ayant été obtenu avec un mélange de 50% N<sub>2</sub>-50% He. Il était noté que l'ajout de l'azote augmente le taux d'érosion de l'anode ainsi que la durée nécessaire pour atteindre une température du gaz homogène donnant lieu à un fort gradient de température pouvant atteindre 3000 K. En partant d'une température axiale autour de 7500 K elle décroît ainsi à 4500 K à 2 mm de l'axe. A noter que le rayon de l'arc est voisin de celui de l'électrode (3 mm) et que la position à 2 mm correspond au rayon du trou rempli de mélange anodique (catalyseurs + C + dopants). La densité de C<sub>2</sub> est d'environ 3.10<sup>22</sup>m<sup>-2</sup>, la plus élevée parmi les autres conditions étudiées et un rapport des concentrations C/Ni de l'ordre de 10<sup>5</sup>, valeur intermédiaire à celles des autres conditions.

Djamel Gourari (2015) : [9] Ses travaux portent sur la synthèse de nanotubes de carbone hétérogènes par la technique de la décharge d'arc électrique et l'identification des conditions opératoires favorables en étudiant l'interaction arc-anode, les propriétés du plasma dont les caractéristiques dépendent de son degré de contamination par les vapeurs des éléments issus de l'érosion de l'anode et enfin la substitution des atomes de carbone par des atomes de bore et/ou d'azote. Il a étudié le rôle joué par différents paramètres opératoires de la synthèse de nanotubes de type C<sub>x</sub>B<sub>y</sub>. Parmi les résultats à souligner, il a été montré que la présence de bore réduit considérablement les rendements en SWCNTs, du fait de son effet de refroidissement sur le plasma. Les caractérisations morphologiques ont confirmé que la présence de bore a un effet inhibiteur sur la croissance des SWCNTs. En revanche, l'ajout d'yttrium permet de compenser le refroidissement du milieu.

Pour la synthèse de nanotubes hétérogènes de type C<sub>x</sub>B<sub>y</sub>N<sub>z</sub>, trois sources d'azote (azote gazeux, air et nitrure de bore (BN) sous sa forme solide) et deux sources de bore (nitrure et carbure sous forme solide) ont été utilisés. Il a été constaté que l'utilisation de l'air n'est pas favorable à la synthèse. En revanche, l'utilisation de 4 % at de bore sous forme de nitrure de bore donne un bon rendement en SWCNT. Des analyses chimiques locales par EELS et globales par XPS ont largement confirmé la possibilité de présence du bore dans le réseau

graphique des SWCNTs avec une teneur estimée entre 0,5 et 1%. Cependant, aucune trace d'azote n'a été détectée et même avec une augmentation de la proportion de BN et de l'yttrium, la croissance des SWCNTs est fortement inhibée.

En utilisant de l'azote gazeux, il a montré la formation de SWCNTs dopés. Les résultats EELS ont montré un signal très similaire à celui de h-BN, montrant que la substitution est sous forme d'îlots de BN dans les graphènes constituant les tubes. Cette hypothèse a été confirmée par des analyses XPS qui ont montré que la plupart des liaisons engagées dans les atomes de bore sont des liaisons B-N. Les analyses XPS ont montré aussi l'existence de liaisons C-B dans le graphène constituant les tubes, confirmant que les îlots de BN sont en substitution.

Pour résumer, voici un tableau (Tableau I- 1) récapitulatif des facteurs d'influence en fonction des conditions de synthèse :

Tableau I- 1 : Tableau récapitulatif des travaux de D. Gourari

<b>Proportion de Bore dans l'Anode</b>	<b>Dépôt</b>	<b>Taux d'Érosion</b>	<b>Morphologie</b>	<b>Température</b>
<b>0%at B</b>	Formation des zones riches en SWCNTs	Élevé	Présence notable de SWCNTs	Élevée
<b>1%at B</b>	Dépôt cathodique cylindrique creux et très long	Quasiment identique à 0%at B	Présence notable de SWCNTs en gros faisceaux	Fort gradient, refroidissement d'environ 6000 K
<b>4%at B</b>	Dépôt solide en forme de "chapeau de champignon" plein, très dur et relativement court	Quasiment identique à 0%at B	Très peu de SWCNTs, sous forme de petits faisceaux avec seulement quelques tubes	Température axiale plus faible (environ 7000 K), deux pentes distinctes dans le profil de température
<b>8%at B</b>	Absence totale de web et de collerette, présence de quelques MWCNTs principalement du dépôt à la cathode	Très faible (quatre fois inférieur à celui de la condition de référence)	Absence totale des SWCNTs, présence de quelques MWCNTs principalement du dépôt à la cathode	Profil de température relativement plat, plasma plus froid sur l'axe de la décharge (environ 5500 K)
<b>Courant (sur 1%at. B)</b>	<b>Dépôt</b>		<b>Morphologie</b>	<b>Température</b>

Etat de l'art : Synthèse des nanotubes de carbone, propriétés et applications

50A	Augmentation du dépôt à la cathode, légère augmentation des proportions du web et de la collerette	Majorité des SWCNTs se trouve dans le web, rendement en volume de SWCNTs d'environ 50-60%	Plasma relativement chaud sur l'axe (7500 K), gradient de température d'environ 2000 K dans les deux premiers millimètres suivis d'un gradient plus marqué d'environ 3000 K sur les 1,25 mm suivant
65A	Augmentation du dépôt à la cathode, légère augmentation des proportions du web et de la collerette	Compromis entre le rendement et la propreté des SWCNTs	Plasma moins chaud sur l'axe (6000 K), gradient de température d'environ 3000 K sur le premier millimètre suivi d'un profil plat avec une température moyenne d'environ 3500 K
70A	Augmentation du dépôt à la cathode, légère augmentation des proportions du web et de la collerette	Nanotubes propres, moins de carbone amorphe qui enrobe les tubes et beaucoup plus de morphologies bien texturées (MWS, POPAC)	Décroissance monotone de la température avec un gradient d'environ 6000 K suivant le rayon de la décharge, température axiale d'environ 9000 K
80A	Augmentation du dépôt à la cathode, légère augmentation des proportions du web et de la collerette	Nanotubes propres, moins de carbone amorphe qui enrobe les tubes et beaucoup plus de morphologies bien texturées (MWS, POPAC), rendement en volume de SWCNTs passe à moins de 30%	Décroissance monotone de la température avec un gradient d'environ 4000 K suivant le rayon de la décharge, température axiale d'environ 6500 K
<b>Proportions Ni et Y</b>	<b>Dépôt</b>	<b>Morphologie</b>	<b>Température</b>
0,6%at Ni ; 0,6%at Y	Présence de web confondu avec la collerette	Majorité des produits se présente sous forme de MWS ou de SWNCs/POPAC	Température axiale du plasma environ 7000 K, gradient de température d'environ 2000 K dans les deux premiers millimètres
1,2%at Ni ; 0,6%at Y	Très faible quantité des dépôts	Absence notable de SWCNTs, majorité des produits se présente sous forme de MWS ou de SWNCs/POPAC	-

## Etat de l'art : Synthèse des nanotubes de carbone, propriétés et applications

0,6%at Ni ; 1,2%at Y	Présence de web	Bon rendement en SWCNTs dopés	Température axiale du plasma la plus élevée (environ 8000 K), gradient le plus marqué sur tout le rayon de la décharge
2%at Ni ; 2%at Y	Présence de web	Faible quantité de SWCNTs produits, présence prédominante des nanoparticules de POPAC et de SWNCs	Profil de température plat jusqu'à 2mm de l'axe avec une température de l'ordre de 4500 K

Un récapitulatif simplifié des conditions favorables et défavorables pour la synthèse des nanotubes de carbone monoparois (SWCNTs) est présenté dans le tableau (Tableau I- 2) :

Tableau I- 2: tableau récapitulatif des résultats de D. Gourari

<b><i>Facteurs Variés</i></b>	<b><i>Effet sur la Synthèse</i></b>
<i>Augmentation de la proportion d'yttrium dans l'anode</i>	Favorable - L'érosion de l'anode est favorisée, ce qui peut aider à libérer plus de catalyseurs pour la croissance des SWCNTs. Compense le refroidissement du plasma dû à la présence du bore
<i>Présence de bore dans l'anode</i>	Défavorable en grande proportion- Le bore peut réduire le rendement en SWCNTs en refroidissant le plasma.
<i>Augmentation de la proportion de BN dans l'anode</i>	Favorable - Moins de dépôts peuvent signifier une meilleure qualité des SWCNTs formés.
<i>Utilisation du mélange He-N2</i>	Défavorable - La formation de suies peut entraver la croissance des SWCNTs.
<i>Mélange (10% N2-90% He)</i>	Favorable - Un mélange avec une proportion plus élevée d'hélium peut favoriser la formation de SWCNTs.
<i>Augmentation de la proportion d'azote gazeux dans le mélange He-N2</i>	Défavorable - Une érosion accrue peut entraîner une contamination du plasma, ce qui peut nuire à la croissance des SWCNTs.

## Conclusion

L'étude bibliographique que nous venons de présenter au sujet des nanotubes hétérogènes montre à quel point leur avenir semble prometteur. En effet, nous avons vu que si on parvient à contrôler la composition chimique de ces nanotubes il est possible de

moduler leur « gap » électronique. Cela permet d'obtenir les matériaux adéquats en fonction des applications envisagées, notamment en nanoélectronique en palliant le problème de sélectivité rencontré avec les nanotubes de carbone purs. L'ensemble des travaux existant dans la littérature sur la synthèse des nanotubes hétérogènes indique que le contrôle de la croissance et la maîtrise des conditions de synthèse sont loin d'être atteints, contrairement aux nanotubes de carbone purs. C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail de recherche. Il a pour objectif l'étude de la synthèse des nanotubes hétérogènes obtenus avec la méthode de l'arc électrique en fonction de différents paramètres opératoires. Nous avons recherché les conditions qui permettent leur synthèse et caractérisé l'état du plasma pour faire une corrélation entre ses propriétés et les nano-morphologies obtenues.

## ***CHAPITRE II***

# ***Dispositif expérimental et diagnostic du plasma***

Le premier objectif de ce chapitre est de présenter les différents éléments qui composent le montage expérimental utilisé pour la synthèse des nanotubes de carbone. En plus de la chambre de synthèse, ce montage est également doté des bras optiques pour mener un diagnostic du plasma afin de déterminer la répartition spatiale des températures électronique et moléculaire, de la densité électronique et des densités des espèces atomiques et moléculaires. Ces données sont cruciales pour établir une corrélation entre les morphologies des nanostructures de carbone synthétisées et les propriétés physiques du plasma. Par ailleurs, la fiabilité de ces mesures est tributaire du bon choix des méthodes de diagnostics qui seront également détaillées et discutées en soulevant à chaque fois les conséquences des contraintes expérimentales sur la précision des mesures.

## I. Dispositif expérimental

### I.1. Présentation générale du dispositif

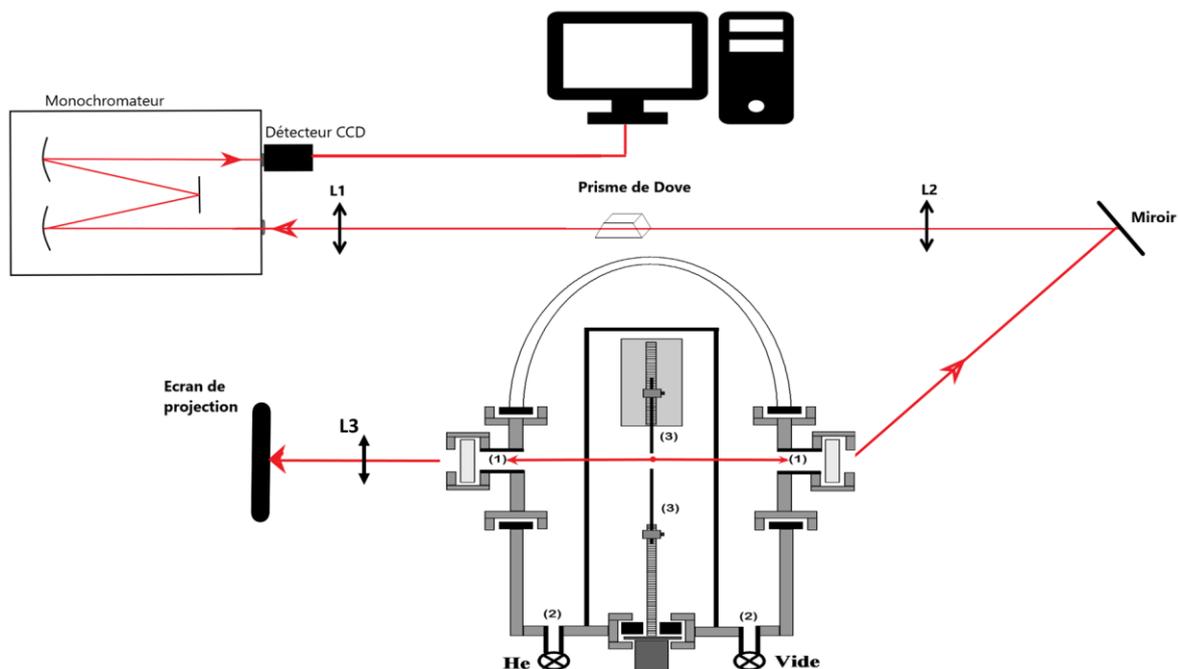


Figure II-1 : Dispositif expérimental

L'ensemble du dispositif expérimental utilisé lors de ces travaux est illustré sur le schéma bloc de la Figure II-1 ci-dessous. Il est composé essentiellement d'un réacteur à arc muni d'une alimentation à courant continu, d'un banc optique pour l'analyse spectroscopique, et d'un système d'acquisition et de synchronisation.

#### I.1.1. Chambre à arc

La procédure de synthèse consiste en l'utilisation d'une chambre à arc. La vue schématique de la chambre est donnée par la Figure II-2. Il s'agit d'une chambre cylindrique métallique, d'environ 25 cm de diamètre et 50 cm de hauteur, recouverte d'un pot à cloche. Le réacteur est muni de deux hublots en quartz de 6 cm de largeur ( $W_1$  et  $W_2$ ) :

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

- Le premier hublot (W1) permet d'observer l'arc et d'effectuer une analyse par imagerie rapide à résolution temporelle, à l'aide d'une caméra à grande vitesse Photron AX100.
- Le deuxième hublot (W2) est utilisé pour l'étude spectroscopique, placé à l'extrémité d'un tube de 10 cm pour limiter la pollution par un matériau carboné qui pourrait perturber les mesures de rayonnement.

Le réacteur peut être mis sous vide primaire puis rempli d'un gaz inerte (hélium et/ou azote) à travers deux vannes connectées respectivement à une pompe à vide et au réseau de gaz du laboratoire. Pour la synthèse des nanotubes, on utilise de l'hélium ou un mélange d'hélium et d'azote (dans le cas des nanotubes C-N ou CBN) à une pression de 60 kPa. Pour l'étude et l'optimisation des procédés, nous avons utilisé l'argon comme gaz d'étude.

Bien que l'utilisation de l'argon au lieu de l'hélium pendant la synthèse ne favorise pas la croissance des NTCs, elle permet d'optimiser le diagnostic optique, surtout dans l'étape de recherche de raies exploitables. En effet, sous argon le rayonnement d'arc est beaucoup plus faible que sous hélium, l'arc est plus stable et l'érosion plus régulière. Il est également possible de réaliser un diagnostic à partir des raies d'argon (présentant moins d'auto-absorptions dans nos conditions) ce qui permet de valider les résultats obtenus avec les raies atomiques (Ni, ...) et moléculaires (C<sub>2</sub>) à traiter dans le cas des conditions optimales de synthèse. En outre, le cas de l'argon étant une référence courante dans les travaux de modélisation il permet de comparer les résultats expérimentaux aux modèles.

Les électrodes sont placées verticalement au centre du réacteur afin de limiter les effets de convection sur la symétrie de la colonne d'arc. Chaque électrode peut être déplacée verticalement à l'aide de deux moteurs électriques indépendants MA et MC contrôlant respectivement l'anode et la cathode. Ils sont entraînés pendant les expériences pour ajuster et maintenir l'écart entre les électrodes à 1mm et garder constamment l'arc au même niveau que l'axe de configuration optique.

Les deux électrodes ont le même diamètre fixé à 6,15 mm. L'anode hétérogène, placée en position inférieure, est une tige de graphite (généralement 7 cm de longueur) percée coaxialement (3,5 mm de diamètre et environ 3 cm de profondeur) et, par la suite, remplie

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

d'un mélange à la main de graphite (taille de grain de 1  $\mu\text{m}$ ), de poudres catalytiques (nickel et yttrium) et de dopant (bore). La cathode est une tige de graphite pur placée en position supérieure.

Cette méthode a été utilisée par Sumio Iijima [104] et consiste à alimenter le réacteur par un courant continu. Un arc est établi à la suite de la mise en contact puis la séparation des électrodes parcourues par le courant électrique. Afin de limiter le chauffage des électrodes pendant l'étape de court-circuit, le courant est d'abord réglé à 40A. Une fois l'arc allumé et stabilisé, le courant est augmenté à la valeur souhaitée, jusqu'à 80 A dans le cas de la synthèse de nanotubes. L'alimentation peut supporter jusqu'à 200 V, mais la tension d'arc varie généralement de 30 à 40 V.

L'arc forme un plasma dont la température peut atteindre 6000 K permettant la sublimation du carbone, entraînant instantanément l'érosion de la pointe de l'anode.

Du gaz de carbone vaporisé, se forme un dépôt sur la cathode, peuplé principalement de nanotubes de carbone monofeuillets qui sont le plus souvent assemblés en fagot et parfois isolés. Il contient aussi des nanoparticules métalliques noyées dans du carbone amorphe et de nombreuses espèces carbonées (oignons, fullerènes, graphite, ...). La qualité et la quantité des produits obtenus par ce procédé sont directement liées aux différents paramètres de synthèse tels que la nature et la pression du gaz, la tension et l'intensité du courant mis en jeu, la distance entre les électrodes et enfin la nature et la proportion des catalyseurs employés. Cette méthode permet de produire d'assez grandes quantités de nanotubes de carbone monofeuillets. Cependant le processus est tellement complexe qu'au final on a peu de contrôle sur le résultat (présence d'impuretés : carbone amorphe, coques carbonées, particules métalliques...).

Il est important de souligner que la fiabilité des mesures spectroscopiques dépende d'une part de la précision de la distance inter-électrode dont on doit limiter le plus possible les variations, et d'autre part du bon centrage par rapport à l'axe optique (visée au point milieu entre les deux électrodes) au cours de l'expérience. Pour cela il faut s'assurer que les extrémités des deux électrodes restent à leur position initiale en ajustant leur position :

- En faisant monter l'anode à mesure de son érosion,
- En faisant monter la cathode à mesure de son chargement.

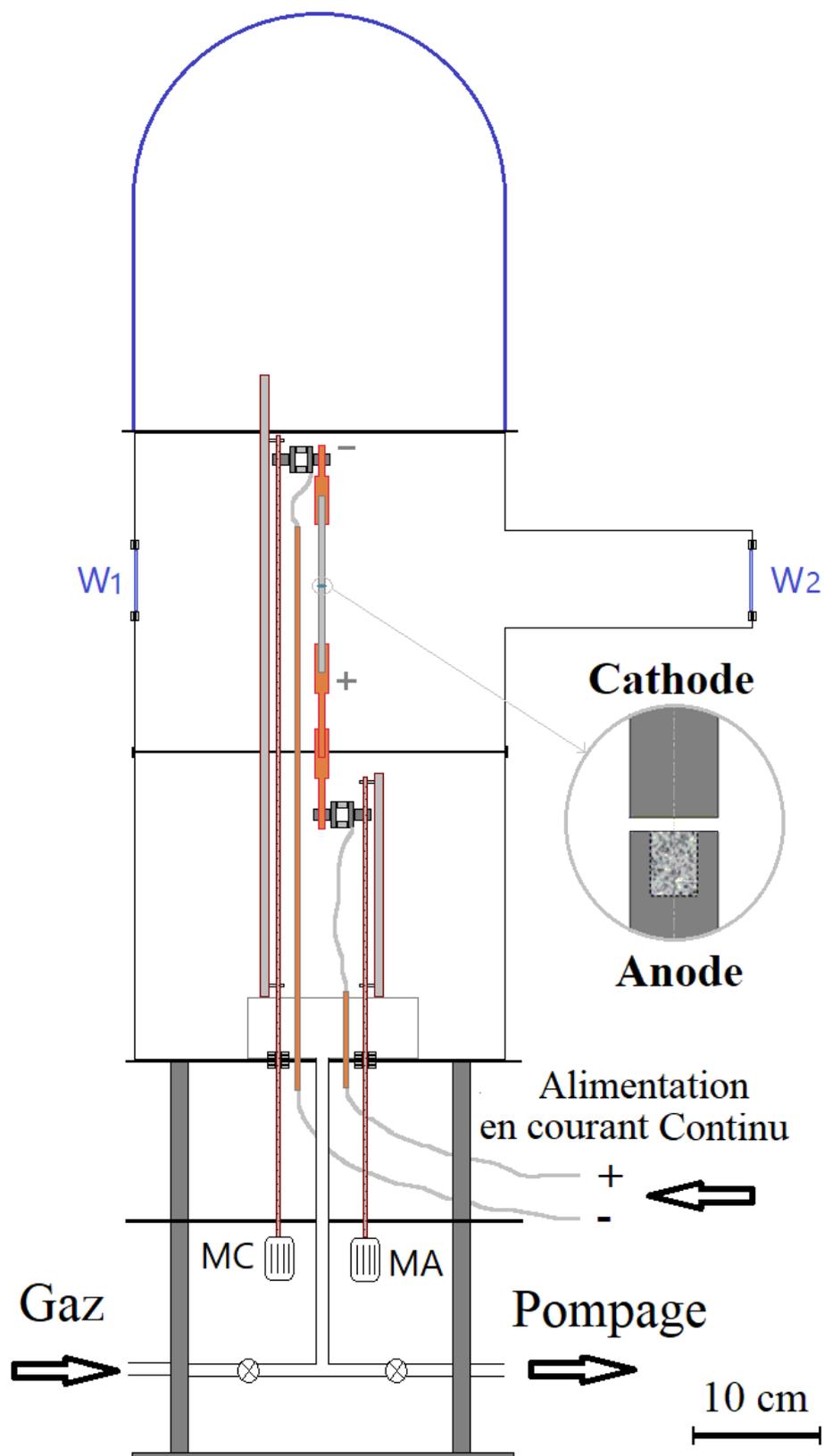


Figure II-2 : Réacteur

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

Cette opération doit se faire par contrôle manuel car la modification de l'extrémité des électrodes est irrégulière, rendant difficile la mise en place d'un automatisme basé sur l'analyse en temps réel de la position des électrodes. Néanmoins, compte tenu du temps de réaction nécessaire, surtout lorsque l'érosion est rapide, des fluctuations peuvent survenir. Ces contraintes font partie des nombreux défis auxquels nous sommes confrontés lors de la mise en œuvre de mesures spectroscopiques.

Pendant toute la durée de l'expérience, l'anode s'érode et la cathode se charge simultanément, la vitesse d'érosion de l'anode pouvant être relativement importante en fonction du mélange de poudres de remplissage utilisé. Afin de minimiser l'incertitude sur la distance inter-électrode, l'image de l'arc agrandie est projetée sur un écran (à partir de la fenêtre de gauche), le réglage est manuel en observant l'image de l'arc projeté sur un écran gradué au moyen d'une lentille L3 ( $f = 250$  mm) et en pilotant les deux moteurs au moyen d'une télécommande. Pour une meilleure précision, la lentille est positionnée de manière à obtenir un grandissement d'un facteur 10.

### **I.1.2. Catalyseurs**

La présence d'un catalyseur métallique dans l'anode est indispensable pour la formation des nanotubes de carbone monoparois. Des métaux de transition (cobalt, fer, nickel, etc.), des métaux de terre rares (Yttrium, Lanthane, etc.) ou un mélange de ces métaux, peuvent être utilisés comme catalyseurs. La composition, la taille, la structure et les propriétés des catalyseurs utilisés affectent fortement la structure et la qualité des nanotubes produits. Le choix des catalyseurs que nous avons utilisés est basé sur les travaux menés par d'autres équipes qui ont montré que, d'une manière générale, certains métaux conduisent à des rendements de nanotubes de carbone élevés. K. Saidane [105], M. Pacheco [100] et A. Mansour [101], ont étudié l'intérêt de la combinaison du mélange Nickel /Yttrium comme catalyseurs dans la synthèse, et ils ont conclu qu'en présence du Nickel seul, l'érosion est relativement faible et la quantité de nanotubes obtenus est très réduite. En revanche, l'addition de l'Yttrium en raison de sa résistivité élevée et sa conductivité thermique faible favorise l'érosion de l'anode permettant ensuite au Nickel de catalyser le carbone vaporisé issu de l'érosion. Compte-tenu des constantes de temps de l'érosion, la vaporisation (rôle de l'Yttrium) et de la nucléation conduisant à la synthèse des nanotubes (rôle du nickel), la

Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

meilleure option consiste à mélanger de manière homogène les deux catalyseurs dans l'électrode.

### **I.1.3. Remplissage de l'anode**

La densité de l'anode a un effet direct sur l'uniformité et la vitesse de l'érosion. Plus l'anode est compacte, moins il y a de cavités d'air à l'intérieur, plus la vaporisation de l'anode se fait de manière homogène. Pour cela, nous avons adopté la même procédure de remplissage de l'anode que celle utilisée précédemment dans l'équipe par V. Ramarozatovo [103] et D. Gourari [9]. C'est un processus manuel qui consiste en le broyage de ces éléments mélangés dans un mortier puis le remplissage de l'électrode. Le tassement des poudres de taille fine est un processus délicat qui se fait progressivement afin d'avoir un remplissage uniforme et éviter la formation de cavités d'air. L'inconvénient est que cette méthode ne permet pas d'avoir la même densité apparente pour toutes les électrodes remplies, dû essentiellement à la manière, la force de tassement ainsi que de la granulométrie de la poudre utilisée.

Les poudres utilisées sont essentiellement le graphite, les catalyseurs (Nickel et Yttrium) et le dopant (Bore). Le mélange dopant-catalyseurs utilisé est quantifié par rapport aux proportions des conditions suivantes :

- 0.6% at. Ni / 0.6% at. Y
- 0.6% at. Ni / 1.2% at. Y
- 0.6% at. Ni / 0.6% at. Y / 4% at. B
- 0.6% at. Ni / 1.2% at. Y / 4% at. B

Dans la Figure II-3 ci-dessous, nous présentons les dimensions de l'anode que nous utilisons dans nos travaux de recherche.

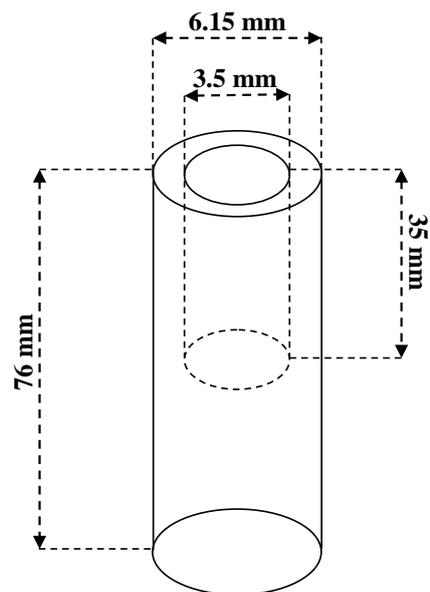


Figure II-3 : Dimensions de l'anode percée

Pour le calcul, nous allons adopter les notations suivantes :

$M_C$  : masse atomique du Carbone,

$M_{Ni}$  : masse atomique du Nickel,

$M_Y$  : masse atomique de l'Yttrium,

$M_{B_4C}$  : masse atomique de Bore,

$N(C)$  : nombre de moles de graphite nécessaire,

$N(Ni)$  : nombre de moles de Nickel nécessaire,

$N(Y)$  : nombre de moles d'Yttrium nécessaire,

$N(B_4C)$  : nombre de moles de Carbure de Bore nécessaire,

$m(C)$  : masse de poudre de graphite nécessaire,

$m(Ni)$  : masse de poudre de Nickel nécessaire,

$m(Y)$  : masse de poudre d'Yttrium nécessaire,

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

$m(B_4C)$  : masse de poudre de Carbure de Bore nécessaire,

$m_{eV}$  : masse de l'électrode à vide,

$m_{eR}$  : masse de l'électrode remplie,

$m_P$  : masse de la poudre de dopage.

Nous pouvons écrire les relations suivantes :

$$N_{tot} = \frac{m_{eV} + m_P}{M_C} \quad (II - 1)$$

$$N(Ni) = 0.6\% \cdot N_{tot} \quad (II - 2)$$

$$N(Y) = 0.6\% \cdot N_{tot} \quad (II - 3)$$

$$N(B_4C) = 0.1\% \cdot N_{tot} \quad (II - 4)$$

$$N(C) = N_{tot} - (N(Ni) + N(Y) + N(B_4C)) \quad (II - 5)$$

Dans le cas de l'utilisation de carbure de bore, il faut considérer la quantité de carbone et de bore apportée compte-tenu de la stœchiométrie dans le composé  $B_4C$ . Ainsi la proportion donnée par l'équation (II - 5) ci-dessus est de 4 % at. de bore et non pas 1 %at. B (pour 1% at B on remplace le coefficient 0,1 % par 0,025 %). Finalement à partir de ces équations, on détermine la masse correspondant à chaque constituant :

$$m(Ni) = M_{Ni} \cdot N(Ni) \quad (II - 6)$$

$$m(Y) = M_Y \cdot N(Y) \quad (II - 7)$$

$$m(B_4C) = M_{B_4C} \cdot N(B_4C) \quad (II - 8)$$

$$m(C) = M_C \cdot N(C) \quad (II - 9)$$

La densité moyenne obtenue est de l'ordre de  $1,50 \text{ g.cm}^{-3}$ .

### I.1.4. Thermocouples

Pour étudier la zone de croissance de près et mieux déterminer ses dimensions, nous avons choisi de réaliser une cartographie de la température en périphérie de l'arc. Des mesures

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

de températures, avec un arc de 40A, ont alors été réalisées avec 2 thermocouples positionnés d'une manière permettant d'observer l'évolution des phénomènes de rayonnement et de convection au sein du plasma pendant la synthèse.

Cette méthode a permis de reconstruire le profil du rayonnement de l'arc (température) en fonction du rayon et de l'axe du plasma.

Dans le souci d'éviter d'endommager les thermocouples, qui bien que pouvant mesurer jusqu'à 1400K risquent d'être détruits quand la température dépasse 1300 K, il a été choisi de garder une distance de sécurité du centre du plasma comme le montre la Figure II-4 ci-dessous :

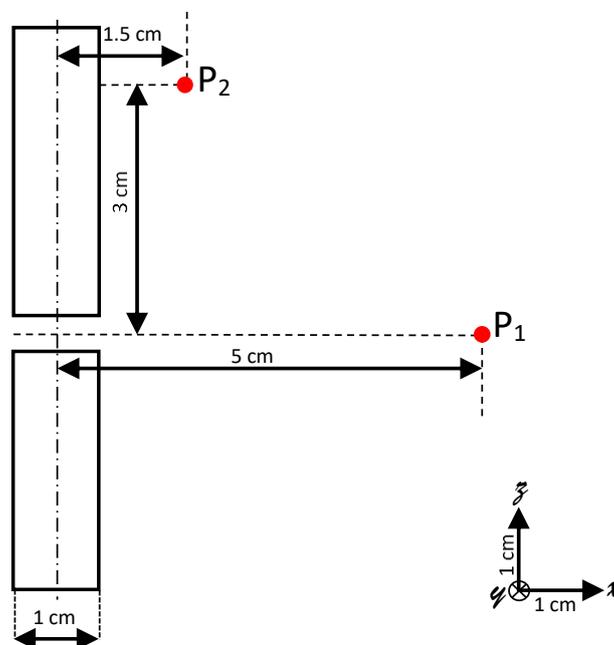


Figure II-4 : Position des thermocouples

Nous avons pu, grâce à cette disposition des thermocouples, suivre l'évolution de la température du milieu en temps réel en interfaçant les thermocouples sur ordinateur via un boîtier d'acquisition Picolog (Pico Technology).

### I.1.5. Montage électrique

L'alimentation électrique de l'arc, schématisée sur la Figure II-5 ci-dessous, est assurée à l'aide d'une source stabilisée permettant ainsi de délivrer une tension continue de 200 V et un

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

courant maximal de 400 A. Une résistance ballast R permet de limiter la variation d'impédance (très faible lors du contact entre les électrodes) lors de l'amorçage. Cela évite de solliciter trop durement le dispositif de régulation en courant de l'alimentation. Un potentiomètre permet de fixer le courant d'arc à la valeur désirée.

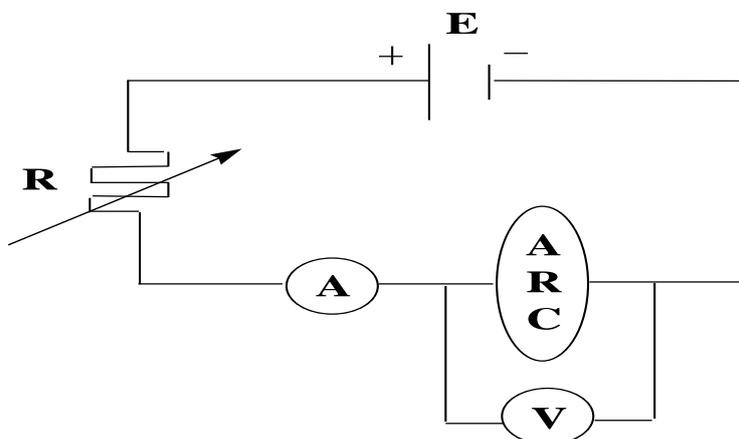


Figure II-5 : Montage électrique

L'alimentation régule le courant, mais lors de l'amorçage on passe d'un circuit ouvert à un court-circuit. Lors de cette phase de chute brutale de l'impédance le courant augmente fortement et la régulation de l'alimentation risque de ne pas bien fonctionner. La résistance ballast permet de conserver une valeur minimale de l'impédance (non nulle) lors du contact entre les électrodes et d'éviter une variation trop brutale du courant. Donc au contraire la résistance ballast allonge un peu le temps de montée du courant mais ça reste suffisamment rapide ( $< 1$  s) pour ne pas avoir d'impact sur les mesures.

### I.1.6. Gaz plasmagène

Le choix du gaz plasmagène joue un rôle prépondérant sur le rendement et la propreté des SWCNTs synthétisés. Dans la littérature et plus particulièrement dans les travaux développés dans notre équipe, l'hélium est largement utilisé comme gaz plasmagène. A titre d'exemple, Pousse [106] a montré dans sa thèse en 1997 que la conductivité thermique était plus importante dans l'hélium en raison d'une forte évacuation d'énergie dans le mélange hélium-carbone. Ces phénomènes sont moins observés dans l'argon. Pacheco [100] a montré qu'une pression de 600mbar conduit à une meilleure homogénéisation du plasma qu'à 400mbar, et que la vitesse d'érosion est plus importante à haute pression.

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

Dans le but de synthétiser des SWNTs purs, nous avons choisi d'utiliser l'hélium alors que pour les SWNTs hétérogènes, nous avons choisi d'utiliser un mélange d'hélium-azote à une pression de 600 mbar.

### I.1.7. Montage optique

Le montage optique a pour but de guider les faisceaux lumineux émis par l'arc établi entre les deux électrodes en graphite à travers un ensemble d'éléments optiques vers le détecteur CCD (charge coupled device en anglais). Ce dernier assure la conversion de ces signaux lumineux en signaux électriques sous forme de spectres d'émissions. Nous avons effectué des modifications sur les types de miroir, lentilles et prisme utilisés lors de nos expériences, pour améliorer la qualité des spectres UV.

#### (a) Miroir plan

Nous avons utilisé un miroir tourné à  $45^\circ$  de l'axe optique vers le réacteur, permettant l'acheminement du faisceau de l'arc (positionné perpendiculairement au banc) vers le monochromateur équipé de la caméra CCD [voir la Figure II-1].

#### (b) Lentilles

La chambre à arc est située au foyer objet de la lentille L2 (750 mm) [voir la Figure II-1], les rayons sortants de L2 sont ainsi parallèles à l'axe optique. Le diaphragme, placé juste derrière la lentille L2, permet de ne conserver que les faisceaux sur une ouverture de 1mm de diamètre. Le faisceau, après avoir traversé le prisme de Dove (voir paragraphe suivant) est ensuite focalisé par la lentille L1 (300 mm) sur la fente d'entrées du monochromateur. Ces lentilles sont en silice fondue pour assurer une bonne transmission dans l'UV ( $\lambda < 400$  nm). Le grandissement obtenu est de 0,4 par rapport aux dimensions réelles de l'arc.

#### (c) Prisme de Dove

La fente d'entrée du monochromateur étant verticale, tout comme l'axe des électrodes, un prisme de Dove a été positionné entre les deux lentilles pour faire tourner l'image de l'arc sur la fente d'entrée du monochromateur de  $90^\circ$ . Cela permet d'acquérir des profils radiaux

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

suivant une section droite du plasma directement, évitant le balayage tout au long du rayon de l'arc.

### (d) Monochromateur

Nous avons utilisé un T.H.R 1000 de Jobin Yvon, configuré par Czerny-Turner avec une distance focale de 1 mètre. Il est caractérisé par un réseau holographique de 1200 traits/mm, et un domaine d'utilisation qui s'étend du proche l'UV au proche IR. Le réglage de la hauteur des fentes d'entrée et de sortie s'effectue à l'aide d'une vis micrométrique permettant l'ouverture ou la fermeture avec une précision de 5 $\mu$ m. La largeur utilisée est de l'ordre de 50  $\mu$ m.

### (e) Caméra CCD

La caméra CCD que nous avons utilisée possède une matrice 512 $\times$ 512 de photodiodes mesurant chacune 25 $\mu$ m de côté (pour une largeur efficace de l'ordre de 13 $\mu$ m). Avec le monochromateur utilisé, elle permet de couvrir environ 90 angströms du domaine spectral par acquisition. Elle est munie d'un obturateur électromagnétique commandé numériquement à partir du logiciel Winspec de Princeton Instrument qui permet également de contrôler le temps d'acquisition de la cellule CCD.

La gamme de longueur d'onde pouvant être observée en une acquisition dépend de la dispersion du monochromateur, qui varie selon la longueur d'onde à laquelle on travaille. Pour 350 nm elle correspond à environ 90 angströms donc pour une longueur d'onde centrale de 350 nm, la gamme spectrale couverte s'étend de 345,5 à 354,5 nm.

Bien que l'arc soit alimenté en courant continu, des fluctuations importantes de l'intensité lumineuse sont observées. Il en résulte que les spectres obtenus peuvent être fortement déformés selon la direction d'observation (direction radiale), ce qui pose un problème pour le traitement des données (voir le paragraphe II.4). Pour pallier ce problème, une solution est de choisir une durée d'exposition suffisante pour « moyenner » la lumière émise par l'arc au cours du temps. Elle ne doit cependant pas être trop importante sous peine de voir apparaître l'effet de fluctuations à plus basse fréquence. Une étude de l'évolution de la configuration géométrique de l'arc a donc été menée à différentes échelles de temps (voir paragraphe

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

suivant) afin de déterminer la durée optimale d'acquisition. Un temps d'exposition de 400 ms a permis d'obtenir des résultats satisfaisants.

Dans chaque intervalle de longueur d'onde considéré, nous avons effectué une correspondance entre la position des pixels et la longueur d'onde à l'aide de plusieurs lampes spectrales (Hg, Argon) basse pression. L'alignement de ces éléments optiques avec la chambre à arc est effectué à l'aide d'un laser He-Ne ( $\lambda=632.8\text{nm}$ ).

### (f) Imagerie de l'arc

L'imagerie rapide de l'arc permet d'observer la configuration géométrique de l'arc et d'étudier le mode d'érosion des électrodes. Elle est réalisée au moyen d'une caméra rapide Photron AX 100.

## **I.2. Etalonnage**

### **I.2.1. Etalonnage en longueur d'onde**

L'étalonnage des spectres atomiques et moléculaires en longueur d'onde est effectué à l'aide des lampes basse pression comme le Mercure Hg et l'Argon Ar. Cet étalonnage nous a permis de faire la conversion de pixels en longueur d'onde, et d'identifier tout décalage en longueur d'onde commis par le monochromateur ou le détecteur. Il faut noter qu'un bon positionnement de la caméra CCD sur le plan de focalisation du monochromateur et l'alignement des colonnes de la matrice permettent de minimiser les erreurs commises sur les spectres enregistrés.

De plus, la réponse de la caméra CCD sous l'effet d'un flux de lumière en fonction de temps d'acquisition doit être connue. Nous avons alors procédé à un test systématique en utilisant une lampe spectrale de mercure basse pression en fonction du temps d'acquisition.

### **I.2.2. Dispersion et résolution spectrale**

L'identification des raies ou des bandes moléculaires dans les spectres d'émission nécessite les connaissances à l'avance de la dispersion du système optique (monochromateur

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

+ Caméra CCD). En effet, la dispersion, l'intervalle spectral couvert par la matrice de photodiodes (512 pixels), est déterminée en mesurant le nombre de pixels ( $n_d$ ) séparant deux raies de longueur d'onde bien connue. La dispersion moyenne est définie par :

$$D(\lambda) = \frac{\Delta\lambda}{n_d} \quad (\text{II} - 10)$$

La variation de la dispersion du monochromateur en fonction de la longueur d'onde, donnée par le constructeur, est représentée sur la Figure II- 6.

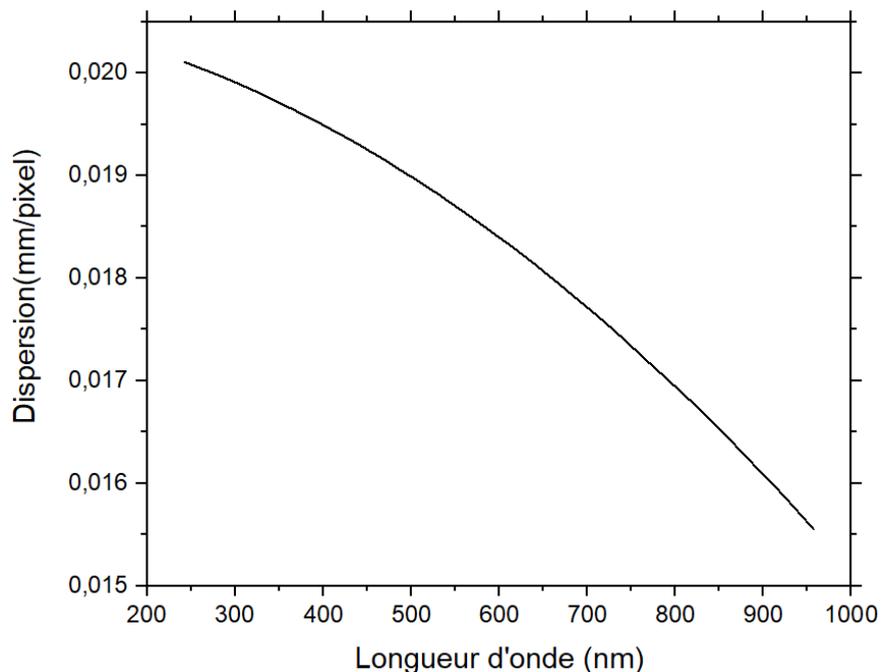


Figure II- 6 : Dispersion du monochromateur en fonction de la longueur d'onde

La résolution  $R$  du monochromateur permet de distinguer deux longueurs d'onde  $\lambda_1$  et  $\lambda_2$  séparées d'un intervalle spectral  $D\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ , le plus faible possible, autour de la longueur d'onde centrale  $\lambda = (\lambda_1 + \lambda_2)/2$ . Cela signifie que si la différence  $\lambda_a - \lambda_b$  entre deux raies a et b est inférieure à  $D\lambda$  on ne peut pas les discerner l'une de l'autre. La variation de la résolution  $R = \lambda/D\lambda$  donnée par le constructeur (sans tenir compte du système de détection) en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  (en nm) est présentée sur la Figure II- 7.

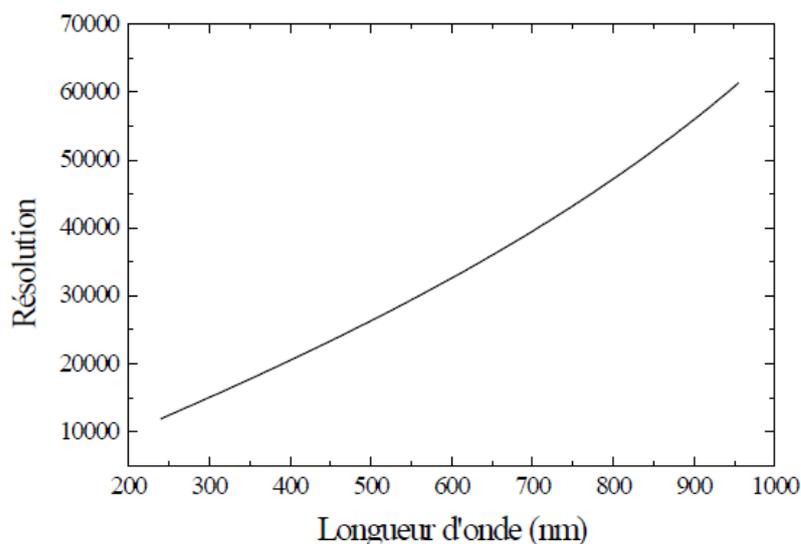


Figure II- 7 : Résolution spectrale du monochromateur en fonction de la longueur d'onde

### I.2.3. Etalonnage des intensités des raies

L'intensité des raies mesurées lors des acquisitions spectroscopiques est étalonnée en mesurant également l'intensité d'une source étalon dans les mêmes conditions expérimentales en tenant en compte du facteur de transmission de la fenêtre de la lampe (en quartz), afin d'accéder aux valeurs absolues des raies.

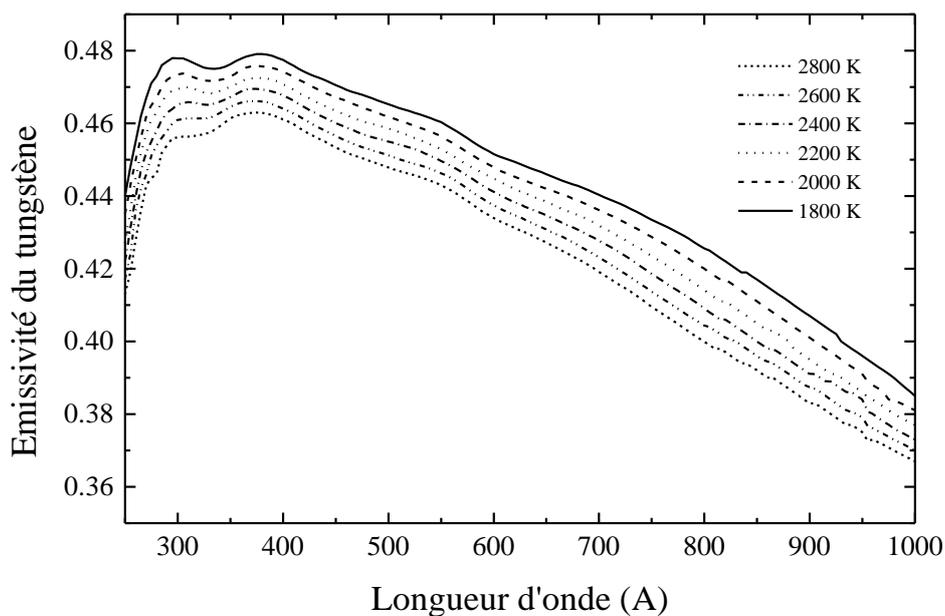


Figure II- 8 : Coefficient d'émissivité du tungstène

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

La source étalon utilisée est une lampe à ruban de tungstène alimentée en courant continu de 14.5 A, à l'aide d'une alimentation stabilisée correspondant à la température du ruban de tungstène  $T_b$  de 2400 K.

Les valeurs de l'émissivité du tungstène en fonction de la température  $T_v$  et de la longueur d'onde  $\lambda$  sont représentées sur la Figure II- 8.

La température  $T_v$  est déduite de la température de brillance du filament  $T_b$  en utilisant la loi de Planck et l'approximation de Wien pour une longueur d'onde donnée. La température de brillance est définie comme la température pour laquelle un corps noir a la même luminance que le corps considéré, à la température  $T_v$ , pour la même longueur d'onde.

L'intensité théorique de la lampe  $I_{L-th}$  s'écrit :

$$I_{L_{Th}} = I_{Planck} \cdot \Delta\lambda \cdot \alpha_\lambda t_\lambda^f \quad (\text{II} - 11)$$

- $I_{Planck}$  : fonction de Planck en  $W \cdot m^{-3} \cdot sr^{-1}$
- $\Delta\lambda$  : largeur spectrale choisie pour intégrer la totalité de la raie
- $t_\lambda^f$  : facteur de transmission de la fenêtre en quartz de la lampe
- $\alpha_\lambda$  : coefficient d'émissivité du tungstène.

$I_{Planck}$  est calculée pour la température de couleur  $T_v$  du filament donnée par le constructeur, à la longueur d'onde  $\lambda$  de la raie à partir de la relation suivante :

$$I_{Planck} = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_b T_v}\right) - 1} \quad (\text{II} - 12)$$

On peut déduire des deux relations précédentes II-11 et II-12 l'intensité absolue  $I_{Abs}(x)$  exprimée en  $W \cdot m^{-2}$  d'une raie située à la longueur d'onde  $\lambda$  et suivant une corde à la distance  $x$  de l'axe de la décharge, à l'aide de la relation suivante :

$$I_{Abs}(x) = I_{L_{th}} \cdot \frac{I_{R_{Mes}}(x)}{I_{L_{Mes}}(x)} \quad (\text{II} - 13)$$

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

- $I_{L_{Th}}$ : intensité théorique de la lampe à ruban de tungstène en  $W.m^{-2}$ ;
- $I_{R_{Mes}}(x)$  : intensité de la raie mesurée en  $V.m^{-2}.sr^{-1}$  ;
- $I_{L_{Mes}}(x)$  : intensité de la lampe à ruban de tungstène mesurée en  $V.m^{-2}.sr^{-1}$ .

A noter que des courbes d'étalonnage fournies par le constructeur permettent de relier l'intensité absolue avec celle effectivement fournie par la lampe. C'est ce qui permet d'obtenir  $I_{L_{th}}$ .

### **I.3. Protocole d'expérimentation.**

Dans le souci de respecter scrupuleusement la cohérence de l'ensemble des expériences, il nous est apparu nécessaire de prendre plusieurs précautions essentielles, ce qui nous a amenés à adopter le protocole suivant pour chacune des expériences :

- on pratique un vide primaire dans l'enceinte puis on la remplit à la pression souhaitée (20 à 60 kPa) avec le ou les gaz souhaités (Ar, He et/ou  $N_2$ )
- on amorce l'arc dans des conditions douces, sous faible courant (40A) afin de réduire au maximum l'altération de la surface anodique lors du contact des électrodes.
- on ajuste ensuite la valeur du courant tout en gardant les électrodes distantes d'environ 1mm.
- on ajuste finement la distance inter-électrode à la valeur désirée (1 mm).
- on effectue alors l'acquisition des spectres pilotée par ordinateur.

**Remarque :** malgré le soin apporté au respect de ces paramètres, il faut tenir compte de deux paramètres affectant l'expérience :

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

- le volume de l'enceinte étant constant, le chauffage induit par l'arc conduit à une augmentation de pression, qui peut atteindre 10 à 20 kPa. Pour limiter ce phénomène la durée des essais est limitée à 1 ou 2 minutes ;
- l'érosion de l'anode n'est pas uniforme, on observe souvent une pointe se formant sur un côté. Les acquisitions spectroscopiques ne sont faites que lorsque la surface de l'anode est suffisamment plate (en observant l'image projetée par la lentille L3 sur l'écran) et qu'on peut maintenir avec une bonne précision la distance de 1 mm.

## II. Diagnostic du plasma

### II.1. Spectroscopie d'émission des raies atomiques

La spectroscopie d'émission est une technique non intrusive permettant le diagnostic optique du plasma. L'étude des spectres d'émission des raies atomiques permet de remonter aux températures et densités électroniques du plasma, et de déterminer sa composition. Plusieurs méthodes ont été développées à cet effet, pour la mesure de la température nous pouvons citer :

- La méthode de Lorentz-Fowler-Milne ;
- La méthode de Boltzmann (température d'excitation) ;
- La méthode de Saha Boltzmann (température d'ionisation) ;
- La méthode du fond continu.

La méthode qui convient le mieux à notre objectif a été déterminée comme étant la méthode du diagramme de Boltzmann appliquée aux raies atomiques du Nickel dans la plage de 344nm à 354nm pour déterminer la température d'excitation dans le plasma.

### II.1.1. Température d'excitation : méthode

L'expression de l'émissivité d'une raie  $\epsilon_{hb}$  correspondant à une transition d'un état supérieur  $h$  vers un état inférieur  $b$  à une longueur d'onde  $\lambda$  est décrite par l'équation de Boltzmann suivante :

$$\epsilon_{hb} = \frac{hc}{4\pi\lambda} \frac{N(T)}{Q(T)} A_{hb} g_h \exp\left(-\frac{E_h}{k_B T_{exc}}\right) \quad (\text{II} - 14)$$

$h$  : constante de Planck

$c$  : vitesse de la lumière

$k_B$  : constante de Boltzmann

$E_h$  : énergie du niveau atomique excité

$g_h$  : poids statistique du niveau d'énergie de départ de la raie d'émission

$A_{hb}$  : probabilité d'émission spontanée de la transition  $hb$  ( $s^{-1}$ )

$T_{exc}$  : température d'excitation

$N(T)$  : densité totale de l'espèce considérée en fonction de la température

$Q(T)$  : fonction de partition interne de l'espèce considérée

Un passage à l'échelle logarithmique, la formule (II-14) se transforme comme suit :

$$\ln\left(\frac{\epsilon_{hb}\lambda}{g_h A_{hb}}\right) = -\frac{E_h}{kT} + \ln\left(\frac{hcN(T)}{4\pi Q(T)}\right) \quad (\text{II} - 15)$$

Les raies d'émission sont liées à des longueurs d'onde caractéristiques d'une transition électronique d'un élément. Elles sont identifiables par l'intermédiaire de bases de données internationales de spectroscopie comme celles du National Institute of Standards and Technology (NIST). Pour appliquer la méthode de Boltzmann sur les raies atomiques, il faut prendre en compte les critères suivants :

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

- les raies doivent être isolées dans le spectre
- les raies doivent être faiblement auto-absorbées
- la probabilité de transition de ces raies doit être connue avec une assez bonne précision.

Il est possible de restreindre l'utilisation cette technique à deux raies présentant un écart en énergie important entre leur niveau de départ (Figure II- 9).

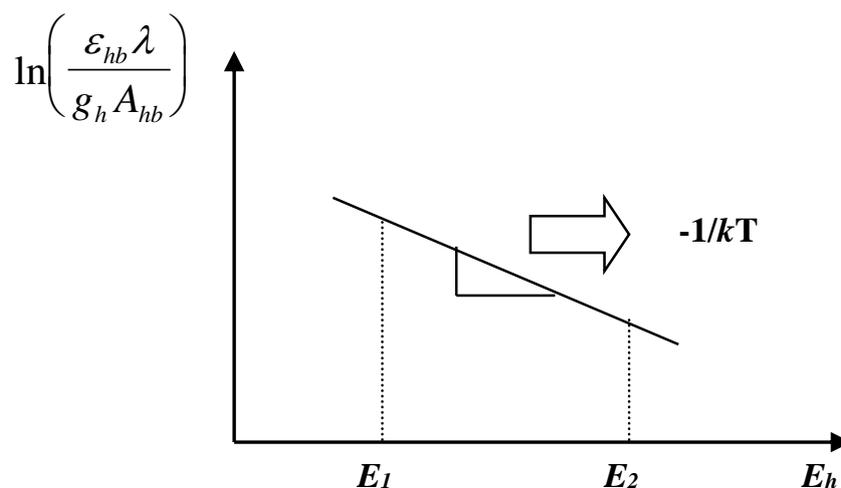


Figure II- 9 : Diagramme de Boltzmann pour 2 raies atomiques

Dans ce cas l'équation II-15 devient :

$$T = \frac{E_{h,1} - E_{h,2}}{k_B \ln \left( \frac{\varepsilon_2 \lambda_2 g_1 A_{hb,1}}{\varepsilon_1 \lambda_1 g_2 A_{hb,2}} \right)} \quad (\text{II} - 16)$$

Afin de minimiser l'incertitude sur la détermination de la température d'excitation, cette méthode doit être appliquée sur plusieurs raies atomiques satisfaisant aux conditions mentionnées ci-dessus et présentant un écart d'énergie relativement important entre leurs niveaux supérieurs de transition.

L'incertitude relative sur la température est donnée par :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{k_B T}{|E_{h,1} - E_{h,2}|} \left[ \frac{\Delta \varepsilon_1}{\varepsilon_1} + \frac{\Delta \varepsilon_2}{\varepsilon_2} + \frac{\Delta A_{hb,1}}{A_{hb,1}} + \frac{\Delta A_{hb,2}}{A_{hb,2}} \right] \quad (\text{II} - 17)$$

## II.1.2. Choix des raies

Dans notre étude, nous avons appliqué cette méthode aux raies métalliques du catalyseur utilisé (Ni) dont les constantes spectroscopiques sont reportées dans le Tableau II- 1.

Tableau II- 1 ; Constantes des raies du NiI utilisées

$\lambda(\text{nm})$	$E_h(\text{cm}^{-1})$	$g_h$	$A_{hb}$ ( $10^8\text{s}^{-1}$ )
<b>342.469</b>	30912.63	3	0.33
<b>344.725</b>	29888.29	5	0.44
<b>345.388</b>	32431.35	7	0.098
<b>345.946</b>	30619.22	5	0.61
<b>346.264</b>	29084.27	9	0.27
<b>347.353</b>	29668.73	7	0.12

Il est à noter que le choix de ces raies résulte d'un compromis, l'écart en énergie étant relativement faible. Une étude approfondie du spectre du plasma a été réalisée pour déterminer si d'autres groupes de raies pouvaient être choisies pour avoir un écart en énergie plus important. C'est en particulier le cas des raies d'yttrium, avec par exemple un écart de 2 eV pour les raies à 357,6 et 362,09 nm. Malheureusement il n'a pas été possible d'observer ces raies dans nos conditions expérimentales.

## II.2. Spectroscopie d'émission des bandes moléculaires

Le diagnostic du plasma, développé par spectroscopie optique appliquée à la bande moléculaire de Swan  $C_2(0,0)$  située à 514,9 nm, permet de remonter aux densités des molécules  $C_2$ , la source de la synthèse des nanotubes de carbone, ainsi qu'au valeurs locales de la température des particules lourdes.

Cette température, couplée à la température d'excitation, pourrait donner une idée du rôle des écarts à l'équilibre dans la croissance des nanotubes. Cela permettrait de valider l'ETL dans certains cas pour la détermination de la composition du plasma. Le système de Swan de  $C_2$ .

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

La bande de Swan correspond aux transitions entre le niveau  $d^3\Pi_g$  ( $v=0$ ) à 2,59 eV et le niveau  $a^3\Pi_u$  ( $v=0$ ) à 0,19 eV comme le montre la Figure II- 10 (les énergies étant rapportées au niveau  $v=0, J=0$  de l'état électronique fondamental).

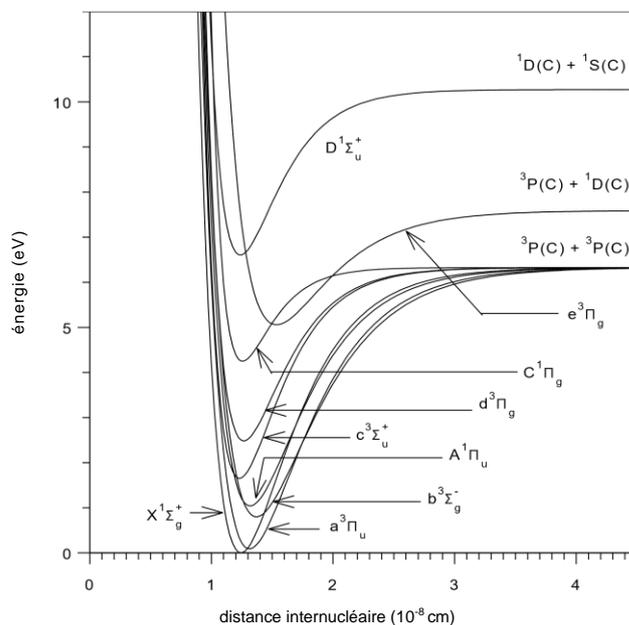


Figure II- 10 : Courbes d'énergie potentielle de Morse pour quelques états électroniques du radical C2

### II.2.1. Calcul des positions des raies

Nous présentons dans cette partie la méthodologie de calcul des positions des raies de la bande de Swan et toutes les expressions utilisées. Tenant en compte que le calcul effectué est appliqué à la molécule diatomique  $C_2$ , nous définissons son énergie totale dans un état électronique par l'approximation de Born Oppenheimer :

$$E = E_e + E_v + E_r \quad (\text{II} - 18)$$

Avec

- $E_e$  : l'énergie électronique ,
- $E_v$  : l'énergie de vibration ,
- $E_r$  : l'énergie de rotation.

Le passage en termes spectraux donne :

$$T = T_e + G(v) + F(J) \quad (\text{II} - 19)$$

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

Avec  $T_e \gg G(v) \gg F_v(J)$ , tel que :

$$T = \frac{E}{hc} \quad (\text{II} - 20)$$

T s'exprime en  $\text{cm}^{-1}$ , v et J sont les nombres quantiques de vibration et de rotation respectivement.

Pour décrire les niveaux de rotation de la bande de Swan qui correspondent aux transitions  $(d^3\Pi_g, v', J') \rightarrow (a^3\Pi_u, v'', J'')$ , on écrit :

$$\sigma_{ul} \times hc = [T_e(d^3\Pi_g) - T_e(a^3\Pi_u)] + [G(v') - G(v'')] + [F_{v'}(J') - F_{v''}(J'')] \quad (\text{II} - 21)$$

Dont, « u » représente le niveau d'énergie haut (upper) et « l » celui du niveau d'énergie bas (lower).

### - Termes électroniques :

Les constantes spectroscopiques utilisées font référence aux travaux de Herzberg [8] et sont récapitulées dans le Tableau II- 2.

Tableau II- 2 : Constantes spectroscopiques

	Etat électronique $d^3\Pi_g$	Etat électronique $a^3\Pi_u$
$T_e$ (cm-1)	20022.50	716.24
$w_e$ (cm-1)	1788.22	1641.35
$w_{exe}$ (cm-1)	16.440	11.67
$w_{eye}$ (cm-1)	-0.5067	-0.0016947
$B_e$ (cm-1)	1.7527	1.63236
$\alpha_e$ (cm-1)	0.01608	0.01661
$D_e$ (10-6 cm-1)	6.74	6.44

### - Termes rotationnels :

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

Les deux états électroniques intervenant dans cette transition ( $a^3\Pi_u$  et  $d^3\Pi_g$ ) sont des états triplets ( $2S+1=3$ ), dont la projection du moment angulaire orbital  $\vec{L}$  sur l'axe internucléaire, noté  $\Lambda$ , vaut 1. Philipps et. al [107], [108] donnent les expressions de  $F_v(J)$  valables pour toutes valeurs du nombre quantique  $J$ , c'est-à-dire les expressions au-dessous sont valables pour le cas de Hund auquel l'état appartient. Pour une transition d'un état triplet vers un état triplet, on a :

$$\begin{cases} {}^3\Pi_2 : J \geq 2 : F_1(J) = B_v \left[ J(J+1) - \sqrt{y_1 + 4J(J+1)} - \frac{2y_2 - 2J(J+1)}{3y_1 + 4J(J+1)} \right] - D_v \left( J - \frac{1}{2} \right)^4 \\ {}^3\Pi_1 : J \geq 1 : F_2(J) = B_v \left[ J(J+1) + \frac{4y_2 - 2J(J+1)}{3y_1 + 4J(J+1)} \right] - D_v \left( J + \frac{1}{2} \right)^4 \\ {}^3\Pi_0 : J \geq 0 : F_3(J) = B_v \left[ J(J+1) + \sqrt{y_1 + 4J(J+1)} - \frac{2y_2 - 2J(J+1)}{3y_1 + 4J(J+1)} \right] - D_v \left( J + \frac{3}{2} \right)^4 \end{cases} \quad (II - 22)$$

$$y_1 = \Lambda^2 Y(Y-4) + \frac{4}{3} \quad ; \quad y_2 = \Lambda^2 Y(Y-1) - \frac{4}{9} \quad \text{et} \quad Y = \frac{A}{B_v}$$

$Y$  représente la force de couplage entre le spin et l'axe internucléaire, ses valeurs sont négatives pour les deux états électroniques du système de Swan. Ils sont alors dits états inversés [11]. Les valeurs de  $B_v$ ,  $D_v$  et  $Y$  sont tabulées selon la parité du nombre quantique  $J$  tenant en compte le dédoublement  $\Lambda$ , dans les Tableau II- 3 ci-dessous.

Tableau II- 3 : Constantes rotationnelles des états électroniques :  $d^3\Pi_g$  et  $a^3\Pi_u$

	$B_v$ ( $\text{cm}^{-1}$ )				$D_v$ ( $10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ )			
	$d^3\Pi_g$		$a^3\Pi_u$		$d^3\Pi_g$		$a^3\Pi_u$	
$v$	J pair	J impair	J pair	J impair	J pair	J impair	J pair	J impair
0	1.7455	1.7454	1.6237	1.6237	6.85	6.856	6.40	6.40

Dans le cas d'un système de Swan, les intensités des branches satellites sont négligeables devant celles des branches principales et l'intensité des branches  $Q_i$  est négligeable devant celles de  $P_i$  et  $R_i$  pour les grandes valeurs de  $J$ .

$$\begin{cases} P_i(J) = \sigma_0 + F'_i(J-1) - F''_i(J) \\ R_i(J) = \sigma_0 + F'_i(J+1) - F''_i(J) ; i = 1,2,3 \\ Q_i(J) = \sigma_0 + F'_i(J) - F''_i(J) \end{cases} \quad (II - 23)$$

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

Avec

$$\sigma_0 = T_e' - T_e'' + (G_{e'}(v') - G_{e''}(v'')) \quad (\text{II} - 24)$$

Les valeurs des coefficients de Höln-London (forces de raies rotationnelles) sont calculées à partir des expressions fournies par Kovacs [109].

$$\begin{cases} P_1(J): \frac{(J-1)(J+1)}{16Jc_1'(J-1)c_1''(J)} [J^2u_1'^+(J-1)u_1''^+(J) + (J-2)(J+2)u_1'^-(J-1)u_1''^-(J) + 8J(J-2)(J-1)(J+1)]^2 \\ P_2(J): \frac{4(J-1)(J+1)}{Jc_2'(J-1)c_2''(J)} \left[ \frac{1}{2} (Y' - 2)(Y'' - 2) + (J-2)(J+2) + J^2 \right]^2 \\ P_3(J): \frac{(J-1)(J+1)}{16Jc_3'(J-1)c_3''(J)} [J^2u_3'^-(J-1)u_3''^-(J) + (J-2)(J+2)u_3'^+(J-1)u_3''^+(J) + 8J(J-1)(J+1)(J+2)]^2 \end{cases} \quad (\text{II} - 25)$$

Avec :

- $u_1^\pm(J) = \sqrt{Y(Y-4) + 4J^2} \pm (Y-2)$
- $u_3^\pm(J) = \sqrt{Y(Y-4) + 4(J+1)^2} \pm (Y-2)$
- $C_1(J) = (Y(Y-4)(J+2)(J-1) + 2J(2J+1)(J+1)(J-1))$
- $C_2(J) = (Y(Y-4) + 4J(J+1))$
- $C_3(J) = (Y(Y-4)J(J+1) + 2J(2J+1)(J+2)(J+1))$

Seules les branches principales de Pi sont prises en compte pour le calcul de la température rotationnelle. Les diagrammes de Fortrat (qui donnent le nombre quantique rotationnel en fonction de la longueur d'onde ou du nombre d'onde) pour la séquence  $\Delta v = 0$  est montré sur la Figure II- 11.

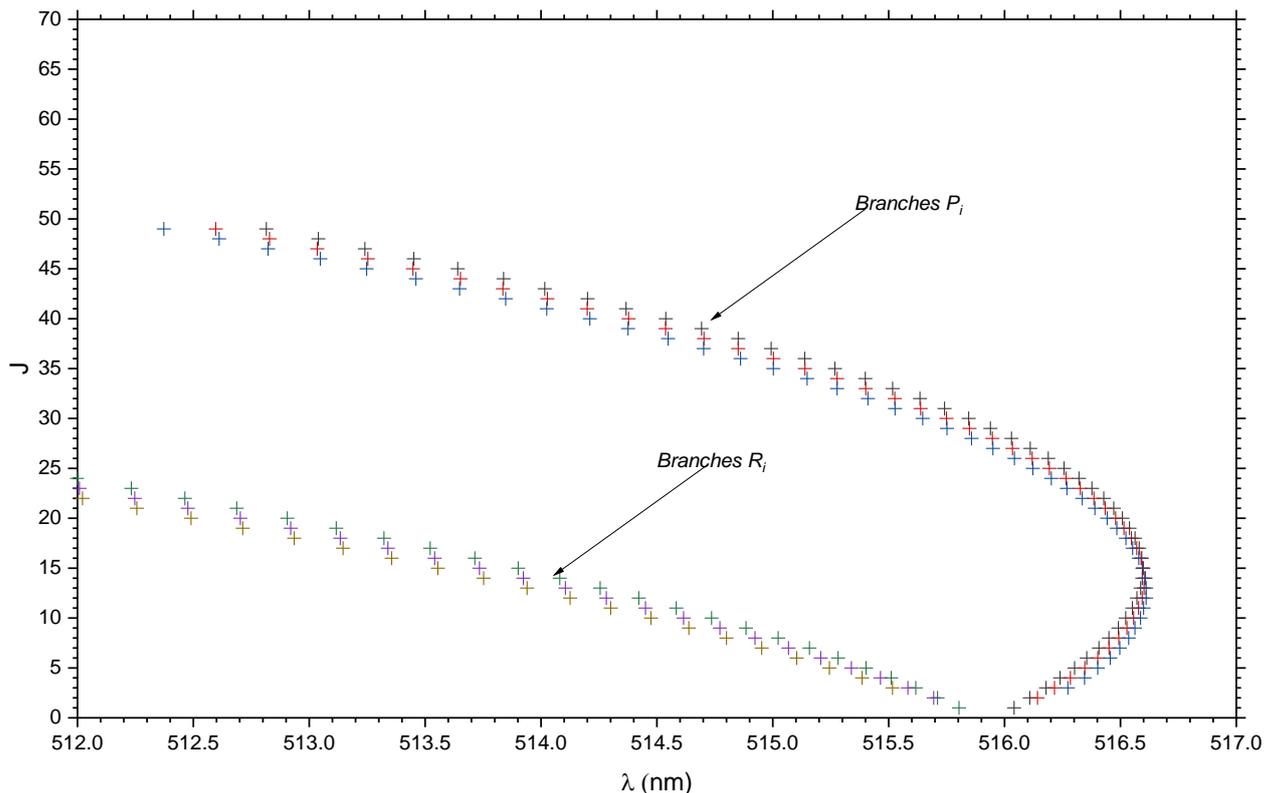


Figure II- 11 : Diagramme de Fortrat de la bande de Swan 0-0

## II.2.2. Simulation du système C<sub>2</sub>(0-0)

La partie simulation de la bande de C<sub>2</sub> a été effectuée par mon collègue Ali Hleli au laboratoire LAPLACE. Les résultats de la simulation sont utilisés pour valider les résultats expérimentaux

Le système C<sub>2</sub>(0-0) de la bande de Swan a été simulé en tenant compte de la fonction d'appareil et de l'élargissement Doppler. Si on considère une fente infiniment étroite éclairée par une lumière monochromatique, de largeur  $\omega_e$ , son image dans le plan de sortie est représentée par le profil  $A_p(\lambda)$ , "fonction d'appareil". La réponse du système à un signal  $\varepsilon(\lambda)$  est égale au produit de convolution de  $\varepsilon(\lambda)$  par la fonction d'appareil  $A_p(\lambda)$  et peut alors s'écrire :

$$\varepsilon(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(t) A_p(\lambda - t) dt \quad (\text{II} - 26)$$

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

Afin de prendre en compte cette fonction dans la simulation de la bande moléculaire, il convient de lui donner un profil approchant au maximum le vrai profil. A cet effet, l'utilisation d'un profil Gaussien comme représentation de la fente permet d'obtenir de bons résultats pour des largeurs de fente inférieures à 100  $\mu\text{m}$ .

Dans notre simulation, nous avons représenté la fonction d'appareil à l'aide d'un profil Gaussien [110] dont l'expression est donnée par :

$$A_p(\lambda) = \frac{2}{\Delta\lambda} \sqrt{\frac{\text{Ln}2}{\pi}} \exp \left[ -4\text{Ln}2 \left( \frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda} \right)^2 \right] \quad (\text{II} - 27)$$

$\Delta\lambda$  représente la largeur de la fente, définie par la relation suivante :

$$\Delta\lambda = D_\lambda \cdot \omega_e \quad (\text{II} - 28)$$

Ou  $D_\lambda$  est la dispersion du monochromateur

Nous avons mesuré la fonction d'appareil de notre dispositif à l'aide d'une lampe de mercure basse pression (pour laquelle on suppose que la principale cause d'élargissement est la fonction d'appareil). Sa valeur est de 0,03nm.

### **II.2.3. Température rotationnelle**

#### (a) Méthode de superposition

Cette méthode consiste à faire coïncider pour une valeur donnée de la fonction d'appareil le spectre reconstitué par la simulation et le spectre obtenu expérimentalement en faisant varier la température de rotation (en gardant  $T_{\text{exc}}$  et  $T_{\text{vib}}$  constantes). Ainsi par simple superposition du spectre numérique avec le spectre expérimental nous pouvons remonter aux températures de rotation.

Il faut cependant noter que cette méthode ne peut être appliquée que dans le cas d'une auto-absorption négligeable de la bande.

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

### (b) Méthode du diagramme de Boltzmann

Le diagramme de Boltzmann appliqué aux raies rotationnelles (K) du système (0-0) de la bande de Swan est une méthode rigoureuse pour remonter aux valeurs de la température rotationnelle dans le plasma. Pour une raie de rotation K, on peut écrire :

$$\ln \frac{\varepsilon}{\sigma^4 \sum S_{K'',J''}^{K',J'}} = - \frac{hcF_v(J)}{k_B T} + \ln C \quad (\text{II} - 29)$$

Pour une valeur donnée de la température, le premier terme de l'équation est une fonction linéaire du niveau supérieur d'émission de la raie rotationnelle.

Le coefficient directeur de la droite a pour valeur  $-1/kT$  ; de sa mesure on en déduit la température. Cette méthode est appelée également méthode des intensités relatives car elle permet de s'affranchir de l'étalonnage des raies de rotation étant donné que l'intervalle de longueur d'ondes concerné est pour une séquence relativement faible (environ 3.71nm pour  $C_2(0,0)$ ) et peut être obtenue en une seule acquisition. La réponse du système optique peut être considérée constante pour toutes ces raies enregistrées en même temps.

Nous avons appliqué cette technique uniquement aux raies qui sont les mieux résolues dans le spectre enregistré de la bande de Swan. Sur la Figure II- 12, nous avons reporté le schéma de principe.

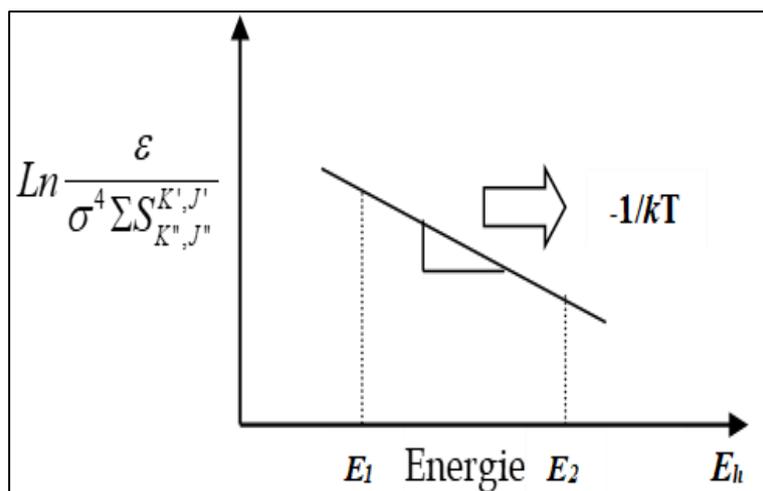


Figure II- 12 : Diagramme de Boltzmann appliqué aux raies rotationnelles

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

Contrairement à la méthode de l'intensité relative des raies atomiques, un grand écart énergétique n'est pas nécessaire pour minimiser l'incertitude sur la mesure de la température, puisque l'intensité des raies de rotation est indépendante des coefficients d'Einstein qui ne sont généralement pas connus avec une bonne précision.

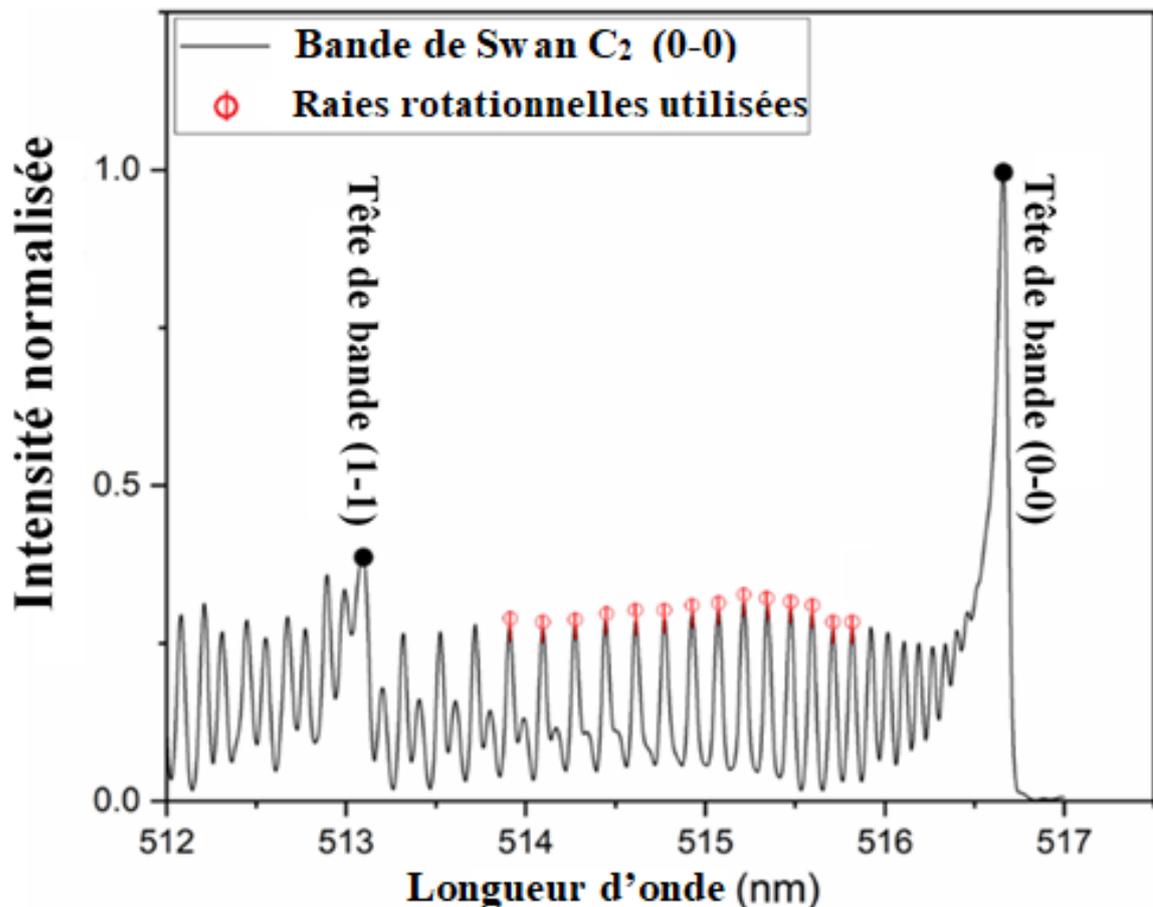


Figure II- 13 : Exemple de spectres obtenus de la bande de Swan C<sub>2</sub> (0,0) (à 60 kPa, 0,6at.%Ni-1,2at.%Y, 4at.%B, I=80A)

Cette méthode dépend fortement des coefficients de Hönl London qui sont calculés avec une très bonne précision.

Les raies utilisées pour la détermination de la température sont marquées avec des cercles rouges dans la Figure II- 13. Nous avons appliqué cette méthode aux raies moléculaires dont les constantes spectroscopiques sont reportées dans Tableau II- 4 ci-dessous.

Tableau II- 4 : Constantes moléculaires des raies rotationnelles utilisées

Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

	<i>Longueur d'onde (nm)</i>	<i>Energie (cm-1)</i>	<i>Facteur de Hönl- London</i>
0	515.85	1510	29.92
1	515.74	1614	30.92
2	515.64	1722	31.92
3	515.52	1833	32.93
4	515.40	1947	33.93
5	515.27	2065	34.93
6	515.14	2186	35.93
7	514.99	2310	36.94
8	514.85	2438	37.94
9	514.69	2569	38.94
0	514.54	2704	39.94
1	514.37	2842	40.94
2	514.20	2983	41.95
3	514.02	3127	42.95

### II.3. Spectroscopie d'absorption

Il s'agit de déterminer le profil du coefficient d'absorption en fonction de la longueur d'onde. La procédure expérimentale pour longueur d'onde est la suivante. Nous enregistrons tout d'abord un rayonnement continu, émis par une lampe xénon haute pression, on peut considérer que le spectre est plat (valeur constante) sur l'intervalle de longueur d'onde de la raie analysée. Soit  $I_0$  l'intensité de ce rayonnement continu. Dans la direction de ce rayonnement continu, nous mesurons ensuite l'intensité de la raie émise par l'arc  $I_a$  et enfin l'intensité totale  $I_t$  correspondant à la somme de celle de la raie émise par l'arc et de celle du rayonnement continu émis par la lampe et ayant traversé le plasma. Nous pouvons ainsi déterminer la transmission du plasma donnée par :

$$\xi = \frac{I_t - I_a}{I_0} \quad (\text{II} - 30)$$

Si la zone de plasma étudiée d'épaisseur  $x$  est homogène, la transmission est égale à  $\exp(-k_\lambda(x))$  et le coefficient d'absorption se déduit aisément de  $\xi$ . Dans le cas d'un plasma à géométrie cylindrique, on effectue des mesures suivant les cordes de la section droite. Pour la corde située à la distance  $y$  du centre nous avons :

$$\xi = \exp\left[-2 \int_0^x k_\lambda(r) dx\right] = \exp\left[-2 \int_y^R \frac{k_\lambda(r) r dr}{\sqrt{r^2 - x^2}}\right] \quad (\text{II} - 31)$$

Cette relation est une intégration d'Abel qui relie  $\ln \xi$  à  $k_\lambda$ . Nous pouvons ainsi obtenir  $k_\lambda(r)$  par inversion d'Abel (voir paragraphe suivant).

L'ensemble du dispositif expérimental utilisé afin d'illustrer les mesures d'absorption (Figure II- 14) est principalement le même dispositif mais en remplaçant le miroir plan tourné à  $45^\circ$  par une lame semi-réfléchissante pour projeter l'image de l'arc sur un écran. La source lumineuse est constituée d'une lampe au xénon de 300 W.

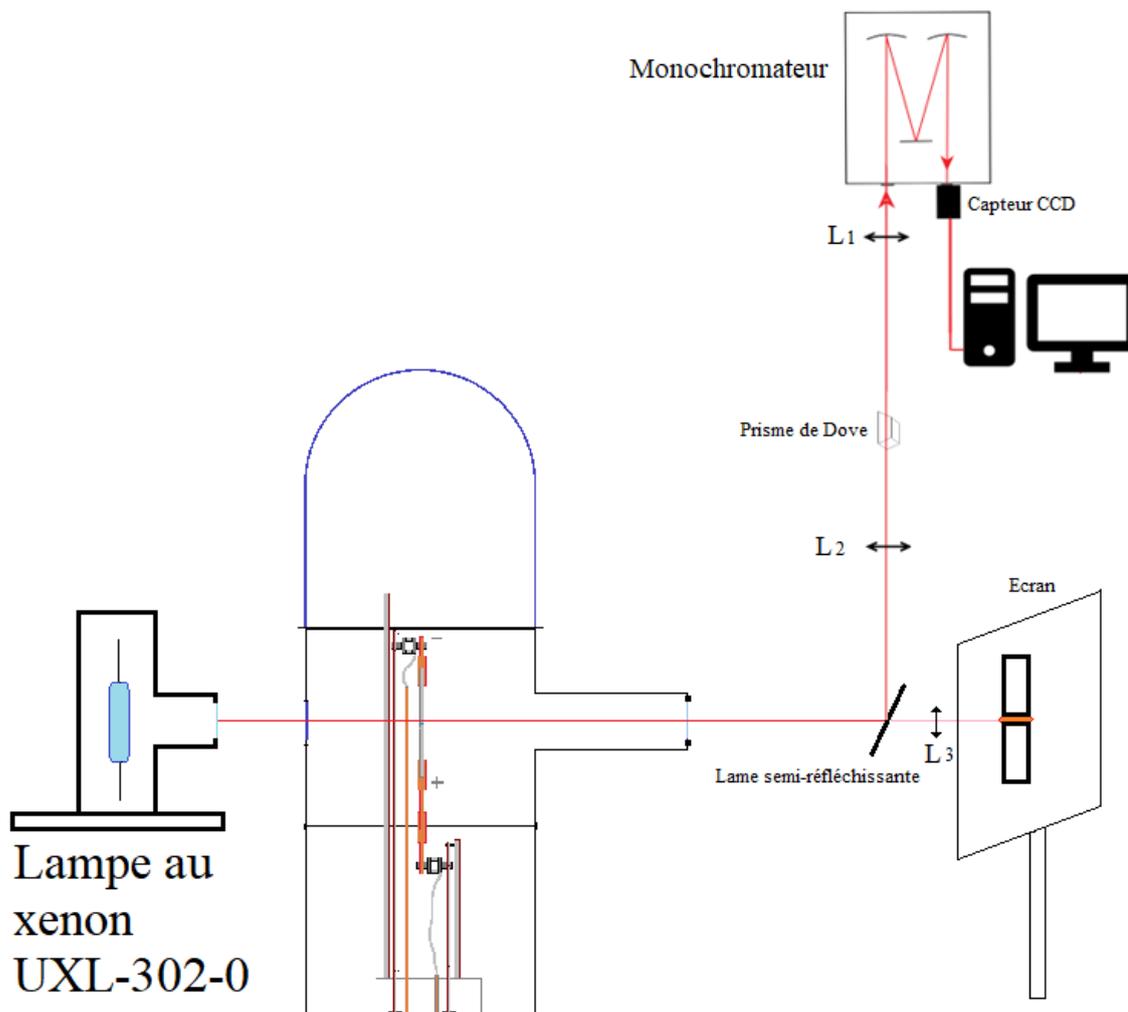


Figure II- 14 : Dispositif expérimental pour les mesures d'absorption

#### II.4. Inversion d'Abel

L'inversion d'Abel est appliquée sur l'intensité mesurée  $I(x)$  pour avoir accès à l'intensité des émissions locales à une distance  $r$  du centre que nous appellerons  $J(r)$ , en utilisant la relation suivante :

$$J(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{dI(x)}{dx} \frac{1}{\sqrt{r^2 - x^2}} \quad (\text{II} - 32)$$

Le rayon maximal  $R$  correspond généralement à la limite du diamètre extérieur des électrodes (voir Figure II- 15). Dans notre cas le rayon  $R$  vaut 3 mm.

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

L'inversion d'Abel nécessite un lissage initial du profil, afin d'éviter tout écart qui pourrait affecter considérablement les distributions de  $I(r)$  conduisant à des erreurs de calcul et à des résultats irréalistes.

De nombreuses méthodes numériques ont été développées pour fournir une solution approximative à la transformation d'Abel, par exemple les méthodes de Moecker, Frie, Nestor-Olsen, Bielski, Pearce, Barr et Bochasten. La méthode appliquée est celle proposé et publié par G. Pretzler [111]. En effet, cette méthode fournit un algorithme basé sur Fourier qui extrait la distribution radiale (2D) d'une mesure de projection unidimensionnelle. Comparé aux approches antérieures vers l'inversion d'Abel, cet algorithme est relativement moins sensible au bruit et aux erreurs dans la détermination du centre de l'objet [112].

L'idée fondamentale est d'adapter l'ensemble du profil mesuré à un ensemble d'intégrales basées sur la cos-expansion. (Dans l'approche conventionnelle, la distribution radiale est obtenue en commençant par les bords et en itérant progressivement vers le centre, ce qui la rend plus sujette aux erreurs.)

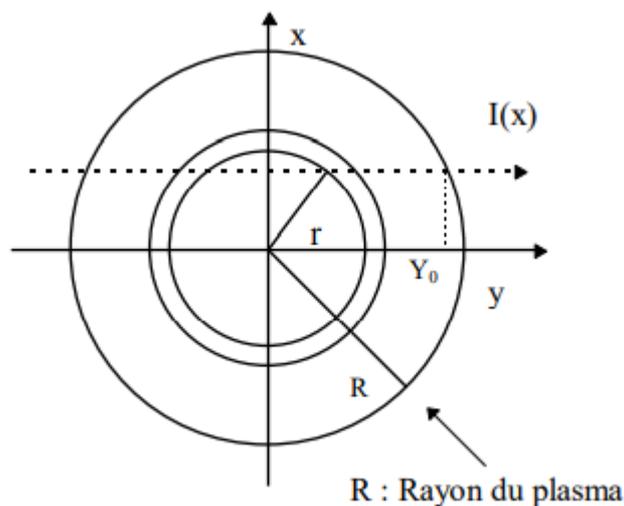


Figure II- 15 : Schéma de la méthode de mesure radiale de l'émission

## Conclusions

L'ensemble des outils d'analyses structurales et chimiques présentés dans ce chapitre a permis d'étudier les conditions pour la synthèse des nanotubes de carbone et le point a été mis sur l'analyse des propriétés du plasma. La procédure de synthèse des nanotubes hétérogènes par arc électrique permet de produire des SWCNTs dopés in-situ, avec moins de défauts que dans le cas d'une substitution post-synthèse.

Un grand nombre de paramètres peut être modifié pour étudier le processus de croissance des nanotubes. Le seul inconvénient est la faible quantité produite, rendant difficile une exploitation industrielle. Cependant le dispositif reste adapté pour la production d'échantillons utilisables pour des expériences de laboratoire sur des produits dont les propriétés électroniques (conductivité, émission de champ...) peuvent être précisément définies.

La configuration que nous avons retenue est un réacteur d'un volume de 18 L remplis de gaz à une pression de 60 kPa avec des électrodes verticales. Les paramètres opératoires de synthèse que nous allons étudier dans le chapitre suivant sont la composition du gaz plasmagène (argon, air, hélium et mélange hélium/azote), le courant et la composition de l'anode hétérogène (proportion de nickel, d'yttrium et de bore).

La méthodologie expérimentale adoptée commence par l'application du processus du diagnostic optique d'émission et d'absorption du plasma, en utilisant la méthode de Boltzmann appliquée aux raies du nickel neutre et la bande moléculaire C<sub>2</sub> (0-0), pour déterminer les températures électroniques et de rotation.

Les données sont traitées par inversion d'Abel afin de remonter aux valeurs locales de température dans le milieu.

Une deuxième approche consiste à l'étude de la température proche de la zone de croissance mesurée au moyen de thermocouples afin mieux caractériser le phénomène de croissance des nanotubes de carbone en corrélant les conditions de synthèses avec les caractéristiques des produits obtenus, déterminée au moyen de plusieurs techniques d'analyses qui ont été détaillées dans ce chapitre.

## Dispositif expérimental et diagnostic du plasma

Le chapitre suivant présente dans un premier lieu, les différentes bases théoriques générales pour le cas d'un plasma à arc, pour le calcul de la composition chimique du milieu, et la détermination des propriétés thermodynamique du plasma.

## ***CHAPITRE III Résultats***

## Résultats

Ce chapitre est consacré à la présentation et interprétation des résultats des travaux qui comprennent : l'étude des phénomènes d'émission et d'absorption optiques ayant lieu entre l'anode et la cathode lors de la décharge de l'arc électrique, l'étude thermique de la région de croissance via des mesures de thermocouples, et l'étude des processus d'érosion, afin de corréler entre les paramètres du plasma, ceci pour améliorer le rendement de synthèse et la qualité des NTCs.

Les paramètres opératoires étudiés dans ce travail sont les suivants :

- Le gaz plasmagène (hélium, azote, argon) et la pression ;
- La composition chimique de l'anode (graphite, nickel, yttrium, carbure de bore) ;
- Le courant appliqué.

Les résultats obtenus des travaux accomplis peuvent être classés selon 4 axes principaux :

1<sup>er</sup> axe : Diagnostic optique du plasma par spectroscopie d'émission atomique et moléculaire pour déterminer les paramètres du plasma : Exploitation des spectres des raies du nickel pour déterminer la température d'excitation et de la bande de Swan pour la rotation du C<sub>2</sub> en vue de déterminer la température rotationnelle du plasma ;

2<sup>ème</sup> axe : Analyse des résultats de la caractérisation structurale des nanotubes hétérogènes et purs synthétisés, à l'aide de la technique MET, pour chacun des paramètres étudiés ;

3<sup>ème</sup> axe : Etude thermique de la zone de croissance : Afin de localiser la zone de croissance des NTCs, des mesures de thermocouples placés proche de la zone ont été effectués. Les résultats du diagnostic optique ainsi que ceux des mesures des thermocouples ont été systématiquement corrélés pour la zone de croissance des SWCNTs située au proche voisinage de la cathode.

4<sup>ème</sup> axe : L'imagerie rapide : Elle permet une étude plus approfondie du processus d'érosion dans l'arc, qui est primordiale pour la compréhension du mécanisme de croissance.

## **A- Approche théorique et résultats des caractéristiques des plasmas utilisés dans cette étude**

### **I. Bases théoriques : composition chimique et rayonnement**

Les plasmas d'arc sont souvent caractérisés supposant l'Equilibre Thermodynamique Local (ETL), une hypothèse très souvent validée pour ce type de plasmas et qui permet de simplifier les calculs et de déterminer les grandeurs macroscopiques nécessaires pour la modélisation. La composition chimique, les propriétés thermodynamiques et les propriétés radiatives sont parmi les données de base les plus recherchées pour initier une modélisation numérique des plasmas thermiques. Dans notre étude, nous avons choisi de présenter le calcul de ces grandeurs physiques pour avoir une connaissance en amont de la densité de chaque espèce chimique présente dans le plasma en fonction de la pression et des températures caractéristiques de la zone de croissance et de celles de l'arc, ainsi que leur effet sur les propriétés thermodynamiques et le rayonnement du plasma. Cette étude facilite l'interprétation des résultats expérimentaux en confirmant nos conclusions quant à la synthèse contrôlée des NTCs via la corrélation entre les divers choix de composition chimique utilisée pour la synthèse et leur effet sur la qualité des NTCs obtenus et les prédictions théoriques apparentées.

#### **I.1. Composition chimique**

##### **I.1.1. Méthode de calcul de composition**

La méthode de calcul de la composition chimique est appliquée pour le cas d'un plasma d'arc électrique avec anode en graphite dopée au nickel/cobalt/yttrium/bore, sous une atmosphère d'hélium/argon/azote. Les résultats de densités chimiques obtenus en fonction de la pression et pour un intervalle de température donné sont cruciaux pour déterminer les propriétés thermodynamiques et les propriétés radiatives du plasma.

À l'équilibre thermodynamique, deux méthodes sont principalement utilisées dans la littérature pour le calcul de la composition. La première méthode est basée sur la

## Résultats

minimisation d'une fonction thermodynamique telle que l'enthalpie libre en utilisant les multiplicateurs de Lagrange. Alors que la deuxième méthode utilise les lois d'équilibre chimique comme la loi d'action de masse, son concept de base chimique est défini par Godin et Trépanier [113],[114].

La résolution d'un système non linéaire et la loi d'action de masse établie à l'aide d'une méthode itérative pour chaque température à une pression fixée, permettent de remonter à la composition chimique du milieu.

Nous rappelons ci-dessous les lois qui sont prises en compte pour notre calcul :

### (a) Loi d'action de masse

La loi d'action de masse représente l'équation de base de l'équilibre chimique dans un plasma et elle est décrite par l'équation suivante :

$$\prod_{j=1}^N (Q_j^{\text{vol}})^{\nu_j} = \prod_{j=1}^N (n_j)^{\nu_j} \quad (\text{III} - 1)$$

Cette expression fait intervenir les termes de densités volumiques  $n_j$ , les fonctions de partition totales volumiques  $Q_j^{\text{vol}}$  et les coefficients stœchiométriques  $\nu_j$  de la réaction considérée.

### (b) Equations de conservation

Le calcul de composition chimique du plasma par la méthode pseudo-cinétique (PC) est basé non seulement sur la loi d'action de masse mais aussi sur la résolution d'un système d'équations de conservation associées au plasma, tels que la conservation de la pression, la neutralité électrique et la conservation des proportions atomiques du mélange. Chacune de ces réactions chimiques indépendantes introduit une contrainte sur les différentes concentrations des espèces.

De manière générale, ces différentes équations peuvent être mises sous la forme suivante :

$$\left\{ \sum_{i=1}^N A_{l,i} n_i = A_l^0 \right\}_{l=1}^M \quad (\text{III} - 2)$$

## Résultats

Avec  $A_{l,i}$  est le coefficient de conservation,  $i$  est l'espèce et  $M$  le nombre d'espèces présentes dans le plasma (atomes et charge).

Ces coefficients ( $A_{l,i}, A_l^0$ ) se rapportent aux matrices  $A$  et  $A^0$  dont les coefficients sont récapitulés dans le Tableau III- 1 ci-dessous.

Tableau III- 1 : Coefficients des équations de conservation.

Equations de conservation	$A_{l,i}$	$A_l^0$	Nombre d'équations
1-Noyaux atomiques	$\varepsilon_j C_{i,k} - \varepsilon_k C_{i,j}$	0	$M - 2$
2-Neutralité électrique	$C_{i,charge}$	0	1
3-pression	1	$\frac{p}{k_B T}$	1

### (c) Résolution du système d'équations

La relation reliant les espèces de base aux espèces hors de la base est la suivante :

$$\left\{ \sum_{i=1}^M A_{l,b_i} n_{b_i} + \sum_{j=1}^{N-M} A_{l,b_j^*} n_{b_j^*} - A_l^0 = 0 \right\}_{l=1}^{M_0} \quad (\text{III} - 3)$$

Dont  $M_0$  est le nombre d'espèces hors de la base.

Pour écrire les densités des espèces hors de la base en fonction des densités des espèces de la base et des fonctions de partition totales volumiques, nous utilisons la loi d'action de masse et la matrice de réaction  $\nu$ . L'expression trouvée est donnée par :

$$\left\{ n_{b_j^*} = Q_{b_j^*}^{vol} \prod_{i=1}^M \left( \frac{n_{b_i}}{Q_{b_i}^{vol}} \right)^{\nu_{j,i}} \right\}_{j=1}^{N-M} \quad (\text{III} - 4)$$

Les  $N-M$  solutions du système (éq III-5) représentent les densités des espèces hors de la base. On peut remplacer ces densités des espèces hors de la base dans les équations de conservations de sorte que celles-ci ne dépendent plus que des densités des espèces de la base chimique. En injectant l'équation III-4 dans celle de III-3, nous obtenons un système à  $M$  équations non linéaires dont les solutions sont les densités des espèces de base. Ce système est de la forme suivante :

## Résultats

$$\left\{ \sum_{i=1}^M A_{l,b_i} n_{b_i} + \sum_{j=1}^{N-M} A_{l,b_j^*} \left[ Q_{b_j^*}^{vol} \prod_{i=1}^M \left( \frac{n_{b_i}}{Q_{b_i}^{vol}} \right)^{v_{j,i}} \right] = A_l^0 \right\}_{l=1}^M \quad (\text{III} - 5)$$

Nous résoudrons le système par la méthode itérative de Newton–Raphson qui fait intervenir la résolution du système linéaire suivant:

$$\sum_{i=1}^M J_{l,i} \delta n_{b_i} = -R_l \quad (\text{III} - 6)$$

Avec une  $(l=1, M)$ .

Les solutions de ce système sont les corrections  $\delta n_i$  sur les densités  $n_i$  des espèces de la base. A chaque itération, on modifie les densités des espèces de la base jusqu'à convergence complète du système:

$$n_{b_i} = n_{b_i} + \delta n_{b_i} \quad (\text{III} - 7)$$

A partir des densités des espèces de la base, il est dès lors possible de générer les densités des espèces hors base par la relation :

$$n_{b_j^*} = Q_{b_j^*}^{vol} \times \exp \left( \sum_{i=1}^M v_{j,i} [\ln(n_{b_i}) - \ln(Q_{b_i}^{vol})] \right) \quad (\text{III} - 8)$$

### (d) Résultats : composition du plasma à l'ETL

Le code numérique de calcul de composition, en se basant sur la méthode présentée précédemment, a été préparé au sein de l'équipe par le Pr. Philippe Teulet. Il a pris en compte toutes les espèces atomiques et moléculaires associées aux mélanges utilisés pour la synthèse des NTCs de type Ar-N<sub>2</sub>-B-C-He-Ni-Co-Y :

- 37 espèces atomiques : C, He, Ar, N, Ni, Co, B, Y, e<sup>-</sup>, C<sup>-</sup>, C<sup>+</sup>, C<sup>++</sup>, C<sup>+++</sup>, He<sup>+</sup>, He<sup>++</sup>, Ar<sup>+</sup>, Ar<sup>++</sup>, Ar<sup>+++</sup>, N<sup>+</sup>, N<sup>++</sup>, N<sup>+++</sup>, Ni<sup>-</sup>, Ni<sup>+</sup>, Ni<sup>++</sup>, Ni<sup>+++</sup>, Co<sup>-</sup>, Co<sup>+</sup>, Co<sup>++</sup>, Co<sup>+++</sup>, B<sup>-</sup>, B<sup>+</sup>, B<sup>++</sup>, B<sup>+++</sup>, Y<sup>-</sup>, Y<sup>+</sup>, Y<sup>++</sup>, Y<sup>+++</sup>.
- 39 espèces diatomiques et polyatomiques : C<sub>2</sub>, C<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, CN, CN<sup>+</sup>, CN, C<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>, CNN, NCN, C<sub>2</sub>N, N<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, Ni<sub>2</sub>, NiC, CoC, C<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>, C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, B<sub>2</sub>, BN,

## Résultats

BC, YN, C graphite, Ni sol, Ni liq, Co sol, Co liq, B sol, B liq, BN sol, CB<sub>4</sub> sol, CB<sub>4</sub> liq.

Les résultats obtenus correspondent à une gamme de température variant entre 1500 et 30 000 K avec un pas de 100.

Dans le cas d'un équilibre thermodynamique local, les densités des différentes espèces présentes dans le plasma ne dépendent que de la température et de la pression. Nous présentons l'évolution des densités de ces espèces en fonction de la température pour un mélange de 50% vol. He, 0% vol. Ar et 50% vol. N<sub>2</sub>, 98.2% at. C, 0% at. Co, 0.6% at. Ni, 1.2% at. Y et 4% at. B pour une pression fixée à une valeur de 600 mbar considérée comme la plus favorable pour la synthèse des NTCs.

Notons que le choix pour de telles proportions est inspiré des conditions expérimentales adoptées pour ce travail, et que seulement les espèces chimiques de densité supérieure ou égale à  $10^{19} \text{ m}^{-3}$  ont été prises en compte dans le calcul de la composition chimique (voir Figure III- 1). Une analyse de la composition chimique du plasma montre que l'évolution de ce plasma est établie en deux phases principales pour lesquelles certaines espèces sont prédominantes par rapport aux autres en fonction de la température :

- pour des températures inférieures à 10 kK, nous observons à la fois les espèces atomiques neutres et moléculaires avec une prédominance de certaines espèces telle que l'He et le N<sub>2</sub>.
- pour des températures entre 10 à 20 kK, les espèces ionisées C<sup>+</sup> et N<sup>+</sup> ainsi que les électrons sont prédominants dans le milieu et toutes les espèces neutres deviennent négligeables, à l'exception de l'hélium qui garde toujours une densité élevée.

Le degré d'ionisation du plasma augmente avec la température.

## Résultats

- 4%at B ; 0,6at %Ni ; 0,6% at Y à 600 mbar (50% He -50% N<sub>2</sub>) :

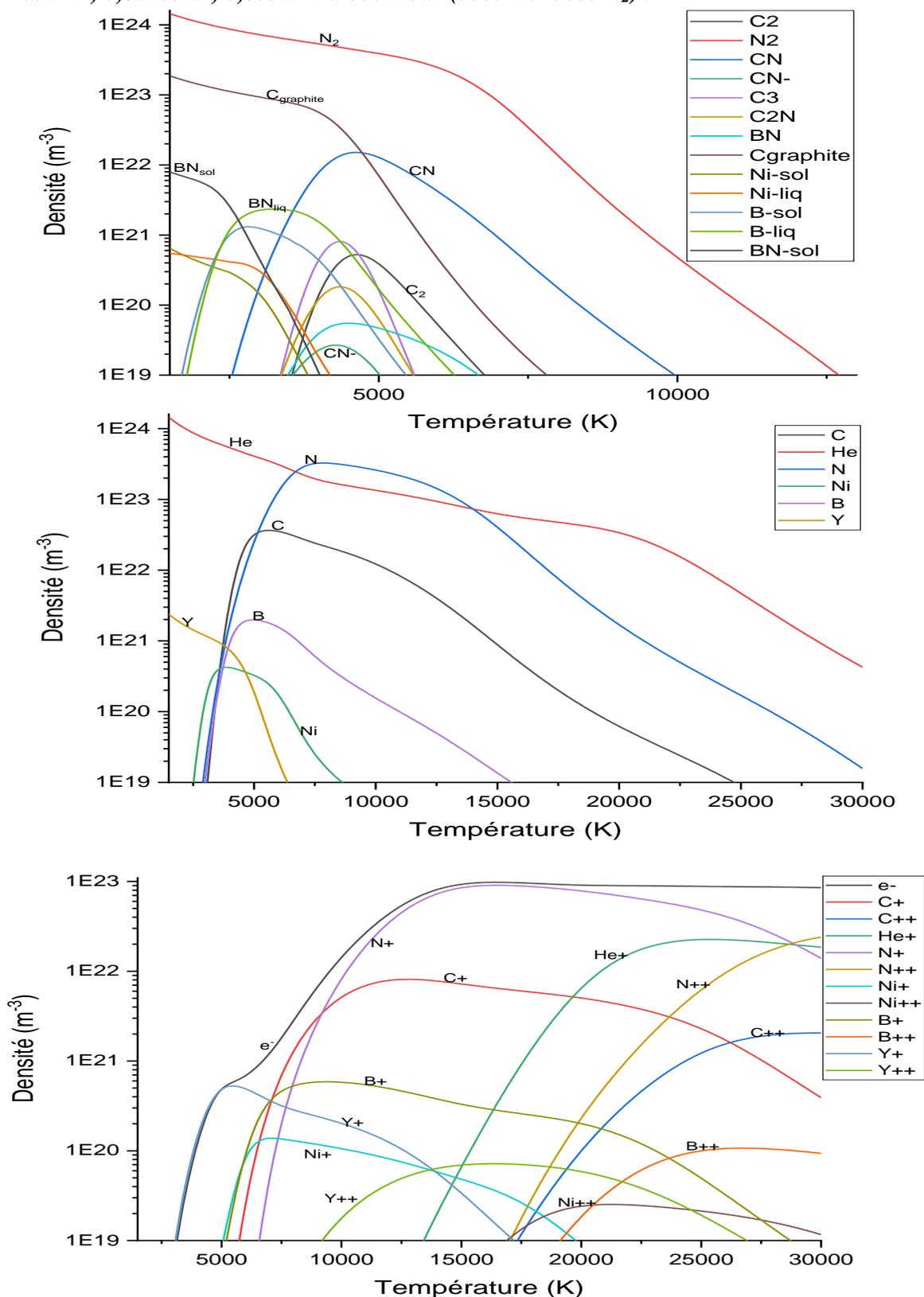


Figure III- 1 : Composition chimique du plasma pour la condition : 4%at B ; 0,6at %Ni ; 0,6% at Y, à 600 mbar (50% He -50% N<sub>2</sub>) (a) espèces moléculaires (b) espèces neutres (c)

## I.2. Propriétés thermodynamiques

Connaissant la fonction de partition ainsi que les densités de population, le calcul de toutes les propriétés thermodynamiques peut alors être achevé.

### I.2.1. Densité de masse

La densité de masse mesure la quantité de masse contenue dans  $1\text{m}^3$  de plasma et s'exprime (en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) :

$$\rho = \sum_{i=1}^{N_g} m_i n_i \quad (\text{III} - 9)$$

où  $N_g$  est le nombre d'espèces, dont chaque espèce  $i$  est définie par une masse  $m_i$  (en kg) et une densité particulaire  $n_i$  (en  $\text{m}^{-3}$ ).

Afin de calculer les propriétés thermodynamiques du plasma, nous définissons la densité de particules par kilogramme pour la  $i$ -ème espèce (en  $\text{kg}^{-1}$ ):

$$N_{i,m} = \frac{n_i}{\rho} \quad (\text{III} - 10)$$

A partir de ces densités, nous pouvons calculer l'enthalpie massique  $H_h$  (en  $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) et nous pouvons également déterminer la chaleur spécifique massique  $C_{p,m}$  (en  $\text{J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

### I.2.2. Enthalpie massique

L'enthalpie est une fonction d'état thermodynamique quantifiant l'échange d'énergie entre un système et le milieu extérieur à pression constante. On la définit en fonction de l'énergie interne  $U$ , de la pression et du volume :

$$H = U + PV \quad (\text{III} - 11)$$

Son évolution en fonction de la température est donnée sur la Figure III- 2.

## Résultats

L'enthalpie étant une grandeur extensive, on peut la séparer en deux contributions, une pour les électrons et une pour les lourds telle que :

$$H = H_e + H_h \quad (\text{III} - 12)$$

L'enthalpie massique des électrons libres  $H_e$  se réduit à leur énergie cinétique alors que l'enthalpie massique des lourds  $H_h$  ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) est plus complexe :

$$H_h = \sum_{i=1}^{N_g} h_i \quad (\text{III} - 13)$$

$$h_i = k_B T N_{i,m} \left( \frac{d \ln Q_i}{d \ln T} \right)_{P, N_i} + N_{i,m} E_{\text{ref},i} \quad [115] \quad (\text{III} - 14)$$

$N_{i,m}$  : densité de particules par kilogramme pour la  $i$ -ème espèce (en  $\text{kg}^{-1}$ ),

$Q_i = Q_{\text{int},i} \times Q_{\text{trans},i}$ : fonction de partition interne de l'espèce  $i$ ,

$E_{\text{ref},i}$  : énergie de référence de l'espèce  $i$ , prise égale à l'enthalpie de formation à 0 K.

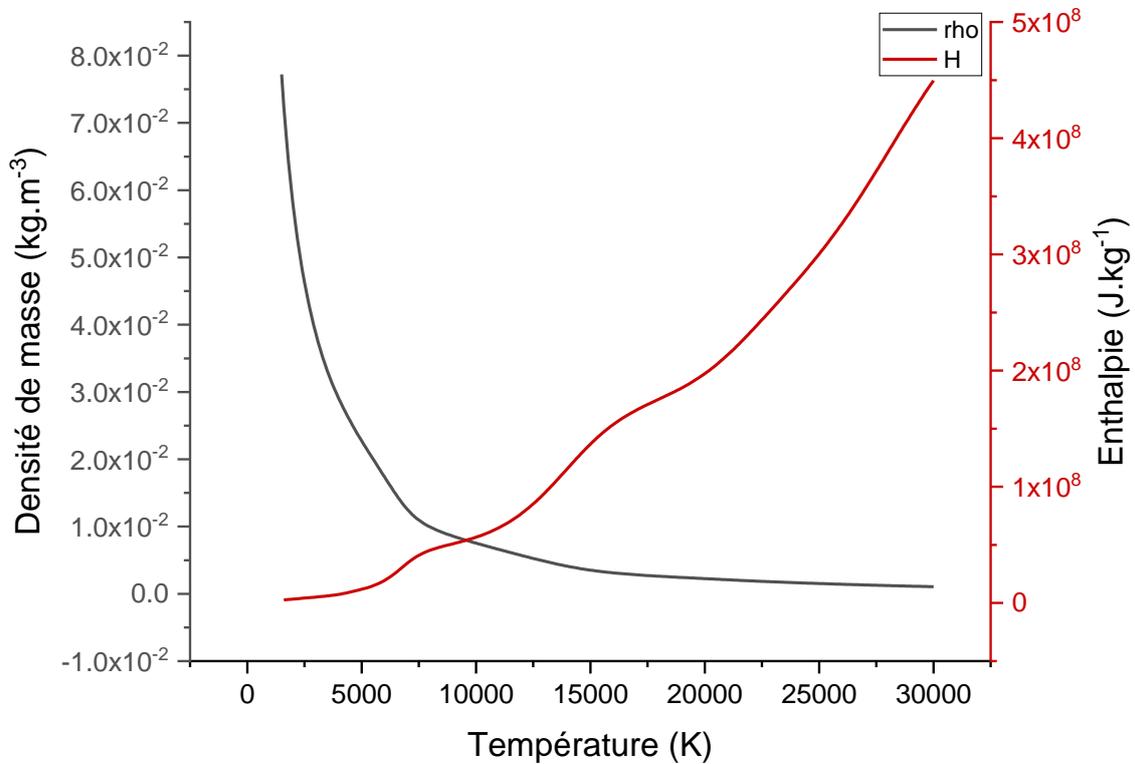


Figure III- 2 : Enthalpie et densité massique

### I.2.3. Chaleur spécifique

La chaleur spécifique permet de quantifier l'énergie qu'il faut apporter au plasma pour augmenter sa température d'un degré. Son évolution en fonction de la température est donnée sur la Figure III- 3. On définit la capacité thermique massique ( $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ) à pression constante par :

$$C_p = \frac{\partial H}{\partial T} \quad (\text{III} - 15)$$

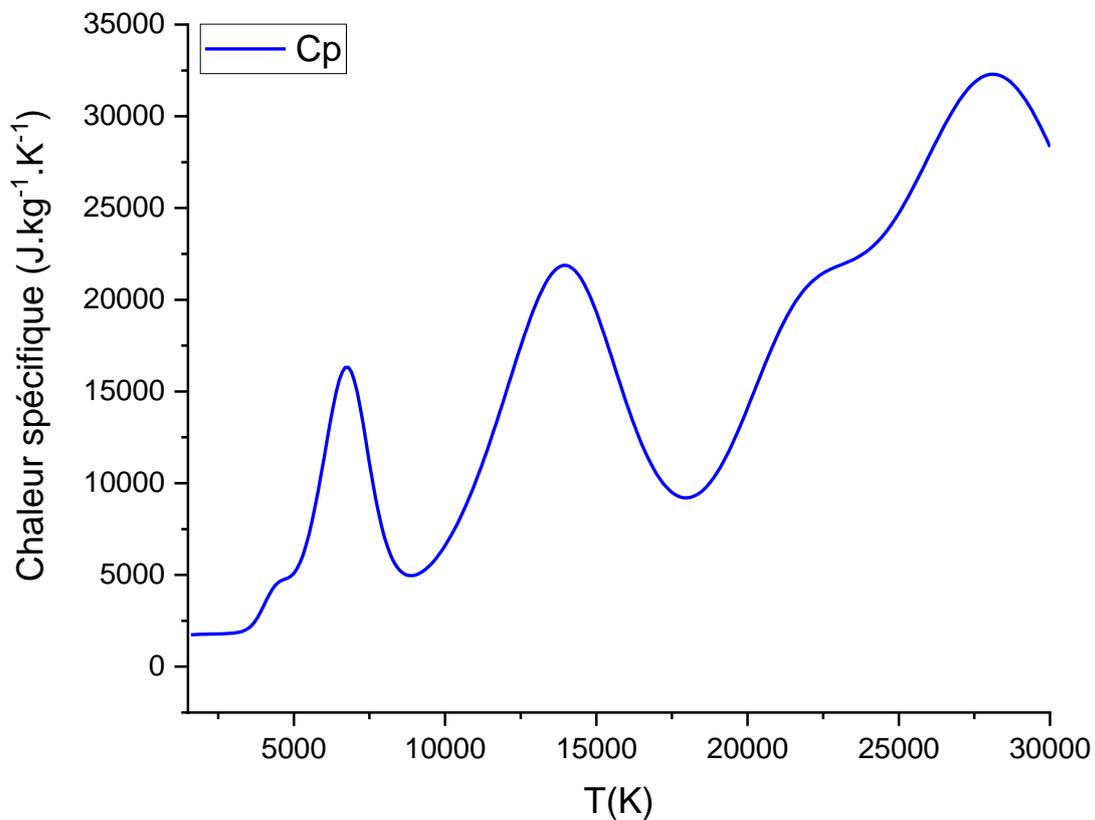


Figure III- 3 : Chaleur spécifique

L'évolution en fonction de la température présente plusieurs pics, correspondant aux réactions chimiques suivantes :

- Pour  $T = 4000$  K (premier point d'inflexion) : dispartion du graphite et dissociation de CN
- Pour  $T = 6600$  K (premier pic) : dissociation de  $\text{N}_2$
- Pour  $T = 14200$  K (second pic) : première ionisation de N et C

## Résultats

- Pour  $T = 23000$  K (deuxième point d'inflexion) : première ionisation de He
- Pour  $T = 28300$  K (troisième pic) : Seconde ionisation de N et C :  $N^+ \rightarrow N^{++}$  et  $C^+ \rightarrow C^{++}$

### I.2.4. Transfert radiatif

Dans le régime stationnaire, l'évolution de la luminance spectrale est décrite par l'équation du transfert radiatif en négligeant la diffusion du rayonnement :

$$\frac{dL_\nu(y)}{dy} = \varepsilon_\nu(y) - k'_\nu(y)L_\nu(y) \quad (\text{III} - 16)$$

où  $\varepsilon_\nu$  est l'émission propre du plasma et  $k'_\nu$  est le coefficient d'absorption corrigé de l'émission induite :

$$k'_\nu(y) = k_\nu(y) \left(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}\right) \quad (\text{III} - 17)$$

Considérons un plasma d'épaisseur  $L$ , l'intégration de l'équation (III-16) entre  $-L/2$  et  $L/2$ , suivant une direction donnée (voir Figure III- 4), donne [116] :

$$L_\nu\left(\frac{L}{2}\right) = L_\nu\left(\frac{-L}{2}\right) \exp\left(-\int_{\frac{-L}{2}}^{\frac{L}{2}} k'_\nu(\xi) d\xi\right) + \int_{\frac{-L}{2}}^{\frac{L}{2}} \varepsilon_\nu(\xi) \exp\left(-\int_{\frac{-L}{2}}^{\xi} k'_\nu(\eta) d\eta\right) d\xi \quad (\text{III} - 18)$$

Où le premier terme de l'équation correspond à la luminance incidente en  $-L/2$ , provenant de l'extérieur de la corde dans la direction considérée (voir Figure III- 4) et absorbée dans le milieu caractérisé par une épaisseur  $L$ , et le second terme correspond à l'émission propre du milieu, qui détermine le rayonnement émis en  $\xi$  et absorbé par le milieu d'épaisseur  $L-\xi$ .

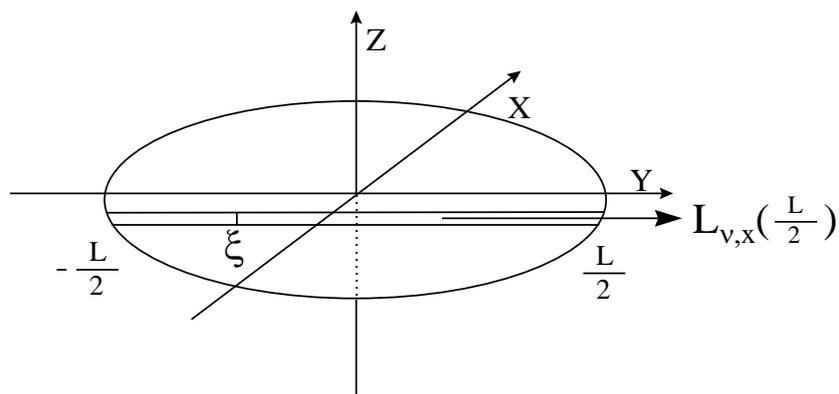


Figure III- 4 : Emission radiative suivant une direction privilégiée x.

### I.3. Méthode CEN

La résolution de l'équation de transfert radiatif permet de quantifier le rayonnement dans le plasma. Plusieurs modèles numériques approximatifs ont été conçus à cet effet pour estimer les pertes par rayonnement dans le milieu.

Dans ce travail, nous étudions brièvement la méthode du Coefficient d'Emission Nette (CEN) appliquée à un plasma à arc.

Le CEN représente la puissance totale émise par unité de volume et par unité d'angle solide du plasma (exprimée en  $W \cdot m^{-3} \cdot sr^{-1}$ ). Cette méthode est appliquée à un plasma supposé isotherme homogène, isobare et à l'ETL. La résolution de l'équation de transfert radiatif est simplifiée géométriquement en considérant le plasma comme une sphère de rayon  $R_p$ .

Le coefficient d'émission nette total est donné par la formule suivante :

$$\epsilon_N(T, R_p) = \int_0^\infty L_\lambda^0(T) \cdot K'(\lambda, T) \cdot \exp(-K'(\lambda, T) \cdot R_p) d\lambda \quad (III - 19)$$

Grâce à la description fine du spectre, nous pouvons calculer le CEN par l'intégration directe sur tout le domaine spectral (de l'infrarouge à l'ultraviolet lointain), sachant que  $L_\lambda^0$  est la fonction de Planck,  $K'(\lambda, T)$  ( $m^{-1}$ ) est le coefficient total d'absorption monochromatique corrigé des effets de l'émission induite et  $R_p$  le rayon du plasma (voir expression III-19).

## II. Température de la zone de croissance des NTCs hétérogènes

### Phénomènes thermiques

Les mesures de température à l'aide des thermocouples, proche de la zone de croissance permettent de mieux caractériser le milieu et les différents phénomènes thermiques. Peu de travaux concernant ce type d'études ont été effectués. Les travaux réalisés dans notre équipe, ont principalement porté sur la corrélation entre les caractéristiques intrinsèques du plasma, la température au niveau de la zone de croissance et la croissance et la production des nanotubes de carbone pur [103] ou hétérogènes (substitués au bore et/ou l'azote [9], [103]).

Afin d'obtenir des informations sur la distribution de la température du gaz à l'intérieur de l'ensemble de la chambre et mieux localiser la zone de croissance, deux thermocouples de type K ont été positionnées à distance de la décharge (voir Figure II-4). L'objectif est de déterminer la température dans les zones moins chaudes pour étudier avec plus de précision les gradients de température dans l'enceinte et valider les hypothèses sur l'évolution de la température au cours du temps (phénomènes de convection [117]). Ces thermocouples permettent de mesurer une température jusqu'à 1100 °C, ce qui correspond à la limite inférieure de température de la zone de croissance. Mais ils doivent être placés à une distance suffisante de l'arc en raison des fortes instabilités observées en présence du bore, pour éviter une température excessive et la destruction des capteurs. Le thermocouple P1 est situé à la même position horizontale que l'arc, mais à 5 cm de l'axe de décharge. A cette position, l'hypothèse est que le transfert conductif est moins important que le transfert radiatif, surtout dans les premiers instants de la décharge. Une recirculation du gaz peut se produire sous l'effet de phénomènes de convection. Cependant, ce processus peut prendre plus de temps car le transfert convectif est également plus faible.

- Le thermocouple P2 est situé à seulement 1.5 cm de l'axe, mais 3 cm plus haut. A cette position l'effet du chauffage radiatif est très faible (pas d'exposition directe à l'arc), par contre la circulation du gaz chauffé par l'arc peut avoir un effet important. La distance étant moins importante, le chauffage par conduction peut également être plus important que pour la position P1.

## Résultats

Cette disposition, présentée sur la Figure II-4 est donc destinée à estimer les gradients de température horizontaux et verticaux à l'intérieur de la chambre à arc. En outre, le suivi de l'évolution temporelle de la température donne des informations sur la diffusion de la température, sous l'effet des phénomènes de conduction et convection. De plus, l'effet du rayonnement issu du plasma peut être étudié avec cette configuration, puisque le chauffage par rayonnement pourrait se produire à la position  $P_1$  mais devrait être négligeable à la position  $P_2$ .

Nous représentons sur la Figure III- 5 les évolutions temporelles de la température dans la zone de croissance des SWCNTs synthétisés, située au proche voisinage de la cathode. La température dans cette zone est fortement corrélée avec les caractéristiques du plasma qui dépendent des conditions expérimentales. Elle rend compte notamment de l'importance des pertes radiatives en fonction des conditions opératoires, conduisant à un échauffement dans la zone de croissance plus ou moins important et également à une répartition plus ou moins homogène de la température dans cette zone.

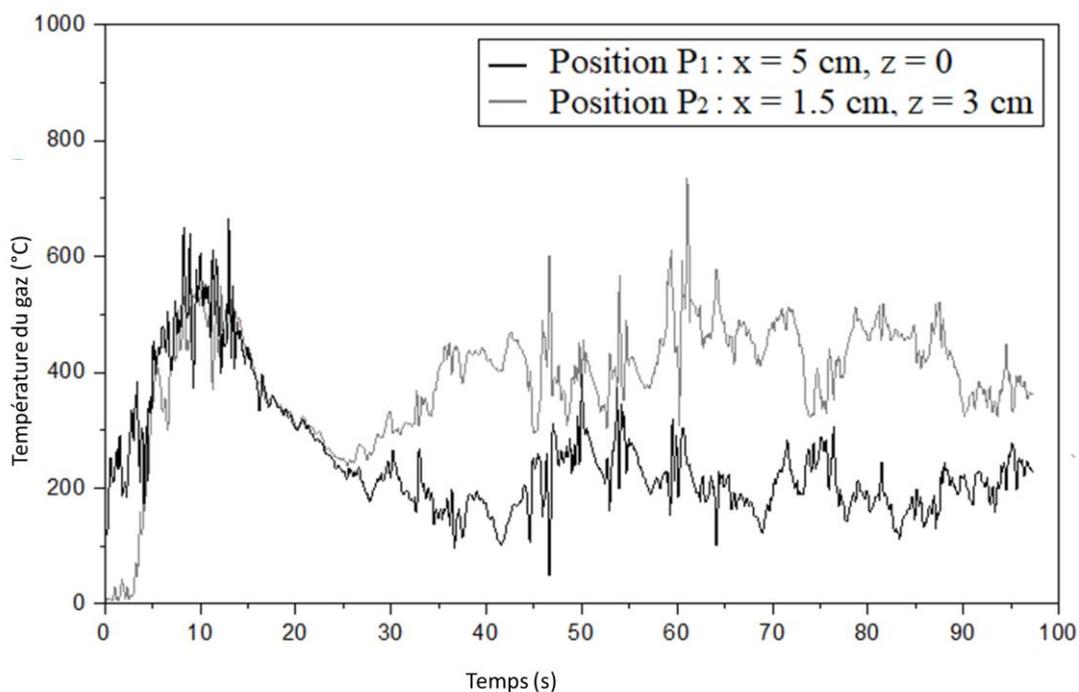


Figure III- 5 : L'évolution de la température du gaz sur une expérience de 100 s pour les positions  $P_1$  et  $P_2$ .

Les résultats montrent qu'au cours des 15 premières secondes de l'expérience, la température augmente jusqu'à une valeur maximale de 600 °C, puis diminue et se stabilise environ 30 secondes plus tard. Cela correspond à l'équilibre entre la source de chauffage

## Résultats

(l'arc) et les pertes thermiques. Elles se produisent aux parois froides de la chambre (dont la température ne dépasse pas 100 °C) par des phénomènes de conduction et de convection.

Une première montée rapide de la température suivie d'un plateau était déjà observée pour une position plus proche de l'arc [103]. Compte tenu de la vitesse du mouvement du gaz (environ 10 cm/s [118]) et des dimensions de la chambre (25 cm de diamètre, 50 cm de hauteur avec arc au centre), le délai avant la stabilisation de la température était compatible avec le temps nécessaire pour former des cellules de convection stables. La température augmente jusqu'à ce que le gaz refroidi par les parois de la chambre s'écoule à nouveau vers la région de l'arc.

Pour une plus grande distance de l'arc (5 cm de distance), le fait que la température se stabilise à une valeur inférieure au pic initial confirme l'importance de cet effet de refroidissement.

Dans la première étape, la conduction est le mode de transfert de chaleur dominant, mais une fois que les cellules de convection sont formées, la température à la position P<sub>1</sub> (face à l'arc) ne dépasse pas 200 °C. Pour la position P<sub>2</sub> (3 cm au-dessus de l'arc, 1,5 cm de distance radiale), la température se stabilise à une valeur plus élevée (environ 400 °C), ce qui peut être dû à l'effet supplémentaire de la pression de l'arc depuis l'anode. En plus du mouvement de convection, le gaz chauffé est en effet soufflé de l'anode vers la position supérieure.

Le fait que la température soit similaire pour les positions P<sub>1</sub> et P<sub>2</sub> au cours des 25 premières secondes de l'expérience (y compris la même valeur maximale d'environ 600 °C) indique que l'isotherme est plus étendue en position radiale qu'à la verticale. Cela pourrait être lié au transfert de chaleur par conduction qui pourrait être dominant avant que la convection ne se stabilise. La température devient alors plus homogène, avec des valeurs plus proches pour le gradient de température vertical et horizontal. Cela confirme le fait que cette étape initiale est essentielle pour la synthèse des nanotubes, nécessitant un gradient d'étape pour assurer une trempe efficace du matériau vaporisé. Ensuite, de courtes séquences de synthèse semblent préférables à un fonctionnement long du processus.

### III. Température du plasma

Des études antérieures menées dans notre équipe ont permis d'aller vers le contrôle et l'amélioration du rendement de la synthèse des SWCNTs purs et même hétérogènes, grâce à l'établissement de la corrélation entre les propriétés physiques du plasma (températures, concentration des espèces), la caractérisation de la zone de croissance et la morphologie des produits obtenus. Afin de continuer sur la même ligne de recherche, nous avons procédé systématiquement au diagnostic du plasma pour suivre l'influence de différents paramètres sur le rendement et la propreté des SWCNTs obtenus et sur les propriétés du milieu.

Nous présentons tout d'abord un tableau récapitulatif des travaux de D. Gourari (Tableau III-2). Nos travaux sont complémentaires aux siens et constituent une continuation de ses recherches. Nous avons également repris certaines de ses expériences pour vérification.

*Tableau III- 2 : Tableau récapitulatif des travaux de Djamel Gourari*

<i>Proportion de Bore dans l'Anode</i> <i>0%at B</i>	<b>Dépôt</b>	<b>Taux d'Érosion</b>	<b>Morphologie</b>	<b>Température</b>
<i>0%at B</i>	Formation des zones riches en SWCNTs	Élevé	Présence notable de SWCNTs	Élevée
<i>1%at B</i>	Dépôt cathodique cylindrique creux et très long	Quasiment identique à 0%at B	Présence notable de SWCNTs en gros faisceaux	Fort gradient, refroidissement d'environ 6000 K
<i>4%at B</i>	Dépôt solide en forme de "chapeau de champignon" plein, très dur et relativement court	Quasiment identique à 0%at B	Très peu de SWCNTs, sous forme de petits faisceaux avec seulement quelques tubes	Température axiale plus faible (environ 7000 K), deux pentes distinctes dans le profil de température
<i>8%at B</i>	Absence totale de web et de collerette, présence de quelques MWCNTs principalement du dépôt à la cathode	Très faible (quatre fois inférieur à celui de la condition de référence)	Absence totale des SWCNTs, présence de quelques MWCNTs principalement du dépôt à la cathode	Profil de température relativement plat, plasma plus froid sur l'axe de la décharge (environ 5500 K)

<b>Courant (sur 1%at. B)</b>	<b>Dépôt</b>	<b>Morphologie</b>	<b>Température</b>
50A	Augmentation du dépôt à la cathode, légère augmentation des proportions du web et de la collerette	Majorité des SWCNTs se trouve dans le web, rendement en volume de SWCNTs d'environ 50-60%	Plasma relativement chaud sur l'axe (7500 K), gradient de température d'environ 2000 K dans les deux premiers millimètres suivis d'un gradient plus marqué d'environ 3000 K sur les 1,25 mm suivant
65A	Augmentation du dépôt à la cathode, légère augmentation des proportions du web et de la collerette	Compromis entre le rendement et la propreté des SWCNTs	Plasma moins chaud sur l'axe (6000 K), gradient de température d'environ 3000 K sur le premier millimètre suivi d'un profil plat avec une température moyenne d'environ 3500 K
70A	Augmentation du dépôt à la cathode, légère augmentation des proportions du web et de la collerette	Nanotubes propres, moins de carbone amorphe qui enrobe les tubes et beaucoup plus de morphologies bien texturées (MWS, POPAC)	Décroissance monotone de la température avec un gradient d'environ 6000 K suivant le rayon de la décharge, température axiale d'environ 9000 K
80A	Augmentation du dépôt à la cathode, légère augmentation des proportions du web et de la collerette	Nanotubes propres, moins de carbone amorphe qui enrobe les tubes et beaucoup plus de morphologies bien texturées (MWS, POPAC), rendement en volume de SWCNTs passe à moins de 30%	Décroissance monotone de la température avec un gradient d'environ 4000 K suivant le rayon de la décharge, température axiale d'environ 6500 K
<b>Proportions Ni et Y</b>	<b>Dépôt</b>	<b>Morphologie</b>	<b>Température</b>
0,6%at Ni ; 0,6%at Y	Présence de web confondu avec la collerette	Majorité des produits se présente sous forme de MWS ou de SWNCs/POPAC	Température axiale du plasma environ 7000 K, gradient de température d'environ 2000 K dans les deux premiers millimètres
1,2%at Ni ; 0,6%at Y	Très faible quantité des dépôts	Absence notable de SWCNTs, majorité des produits se présente sous	-

## Résultats

<i>0,6%at Ni ; 1,2%at Y</i>	Présence de web	forme de MWS ou de SWNCs/POPAC Bon rendement en SWCNTs dopés	Température axiale du plasma la plus élevée (environ 8000 K), gradient le plus marqué sur tout le rayon de la décharge
<i>2%at Ni ; 2%at Y</i>	Présence de web	Faible quantité de SWCNTs produits, présence prédominante des nanoparticules de POPAC et de SWNCs	Profil de température plat jusqu'à 2mm de l'axe avec une température de l'ordre de 4500 K

Nous nous intéresserons à la température du plasma et nous établirons donc une étude comparative de la température du plasma pour les différentes conditions.

Nous travaillons avec une anode en graphite pur, de 6 mm de diamètre, percée et remplie avec un mélange de poudres de graphite, catalyseurs (Ni et Y en poudre de diamètre moyen des grains  $\phi=100 \mu\text{m}$ ) et dopant ( $\text{B}_4\text{C}$ ).

Afin d'étudier l'influence de certains paramètres de synthèse sur l'érosion de l'anode et les caractéristiques du plasma, dans nos travaux expérimentaux, nous nous sommes intéressés au(x) paramètres suivants :

- Composition du gaz plasmagène : He / Ar /  $\text{N}_2$ ,
- Proportion des catalyseurs Nickel et Yttrium,
- Dopants Azote  $\text{N}_2$  et Bore  $\text{B}_4\text{C}$ ,
- Courant 40 / 60 et 80A.

### III.1. Optimisation de la procédure

Il est à noter qu'il existe plusieurs températures pour caractériser le plasma, notamment : la température d'excitation  $T_{\text{ex}}$  caractérisant la fonction de distribution de l'état atomique parmi les différents niveaux d'énergie excités, la température électronique  $T_e$  caractérisant la fonction de distribution de la vitesse des électrons, et la température des particules lourdes  $T_H$ , c'est-à-dire les atomes, ions et molécules. Pour un plasma en ETL, les trois températures

## Résultats

se confondent, donc le plasma peut être décrit avec une seule température  $T$ . Pour un plasma en déséquilibre, la température des particules lourdes est en revanche nettement inférieure à la température d'excitation. Les plasmas observés dans le cas de la synthèse des nanotubes de carbone peuvent être à l'ETL ou présenter un déséquilibre modéré ( $T_H > 0,5 T_{exc}$ ). Il est donc important de déterminer ces deux températures pour distinguer les conditions pouvant être considérées comme proches de l'ETL de celle présentant un écart conséquent. Cette distinction est importante pour la caractérisation des phénomènes ayant lieu dans le plasma et les hypothèses à prendre en compte pour le calcul des spectres radiatifs.

### III.1.1. Fluctuations d'arc

Les profils de température ont été obtenus par la méthode de Boltzmann appliquée aux raies atomiques du nickel et aux raies de rotation de la bande de Swan pour la température d'excitation et rotationnelle, respectivement. Le passage en profils radiaux de température à partir de mesures latérales, a été effectué par l'inversion d'Abel. Cette méthode repose sur l'hypothèse d'un plasma symétrique.

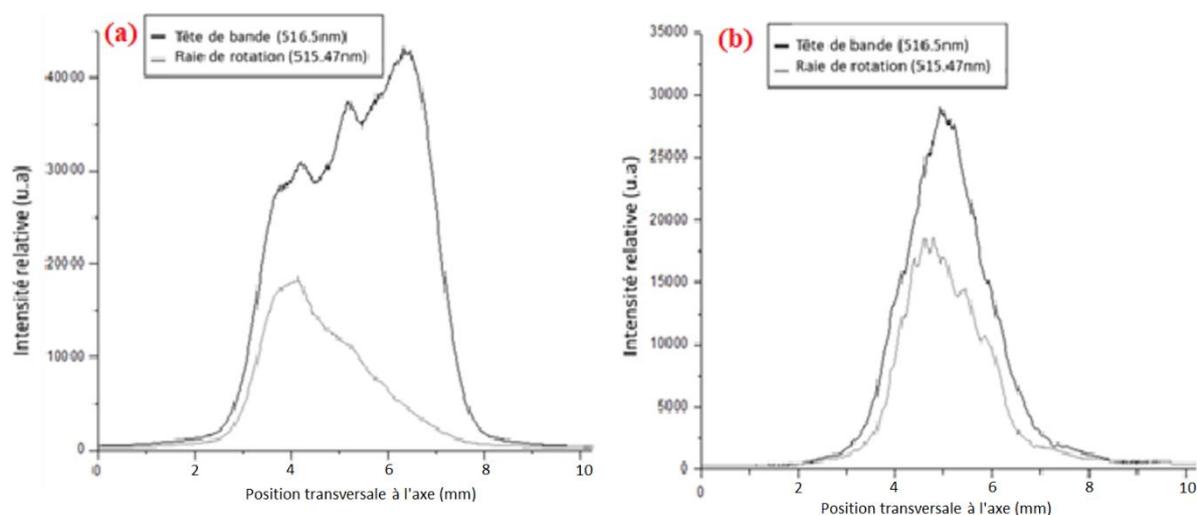


Figure III- 6 : Profil de la bande de Swan  $C_2$  (0-0) le long de la section transversale de l'arc (He à 60 kPa, 0,6à.%Ni-1,2à.%Y, 4à.%B) : (a) :  $I=50A$  et  $T_{exp}=10ms$ , (b) :  $I=80A$  et  $T_{exp} = 400 ms$

La première difficulté rencontrée sur le plan expérimental est liée aux fortes fluctuations exhibées par l'arc dans le cas d'utilisation d'une proportion d'yttrium relativement élevée (1,2%at.). Cette proportion est considérée optimale et nécessaire pour une synthèse de nanotubes CB ou CBN avec un bon rendement. Si l'ajout d'Yttrium produit une forte érosion

## Résultats

de l'anode il engendre également de fortes fluctuations de l'arc. Il en résulte que même lorsque des précautions employées pour les travaux précédents sont prises, en utilisant un temps d'acquisition  $t_{\text{exp}} = 10$  ms, les spectres enregistrés présentent toujours des profils non symétriques, comme le montre la Figure III- 6a et des déviations de la position de l'intensité maximale pour la tête de bande et les raies de rotations sont observées.

Afin d'obtenir des profils spectraux plus symétriques, nous avons dû étudier l'effet du temps d'exposition sur la qualité des résultats d'émission spectrale moléculaire et atomique. Nous avons déterminé qu'il fallait utiliser un temps d'exposition plus long afin de minimiser l'effet des fluctuations d'arc sur les résultats et d'obtenir un profil plus symétrique comme le montre la Figure III- 6b acquise pour un  $t_{\text{exp}}=400$  ms. Même à un courant plus élevé (80 A), le profil présente toujours une symétrie raisonnable avec une meilleure correspondance entre la tête de bande et les raies de rotation. Le phénomène de fluctuations de l'arc est mieux décrit dans la section dédiée à l'érosion avec une analyse des résultats de l'imagerie rapide.

### III.1.2. Auto-absorption

La deuxième difficulté rencontrée lors de ces travaux de thèse est le phénomène d'auto-absorption.

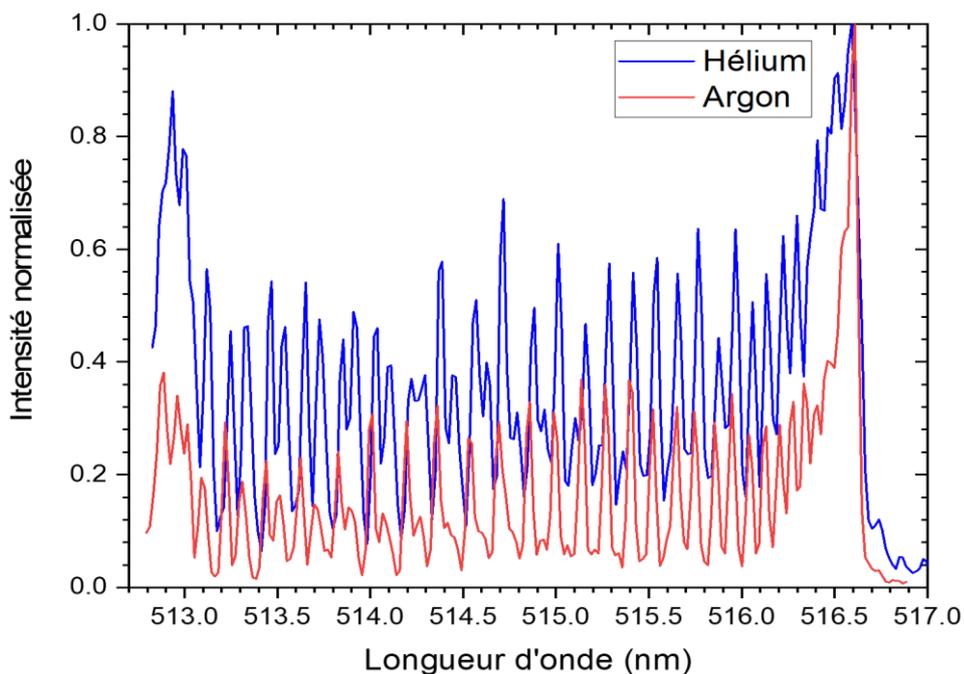


Figure III- 7 : Spectres de  $C_2$  obtenus expérimentalement en présence d'argon et d'hélium

## Résultats

En effet, la tête de bande est la raie la plus sensible à l'auto-absorption comme le montre la Figure III- 7 où les spectres de la bande de Swan  $C_2(0-0)$  sont normalisés par rapport à leurs têtes de bande correspondantes. Lorsque l'argon est utilisé le rapport entre la tête de bande et les raies rotationnelles atteint 2,2. Par contre avec l'utilisation d'hélium ce rapport chute à 1,7 pouvant montrer une auto-absorption de la tête de bande de la bande Swan plus importante sous hélium que sous argon. Il est à noter que l'auto-absorption de la tête de bande de Swan  $C_2$ , ne dépend pas seulement du gaz plasmagène utilisé, mais aussi de la composition chimique de l'anode, le courant et la pression appliqués.

Nous avons effectué des mesures d'absorption afin de calculer la transmission au centre des raies de rotation ainsi que la tête de bande de Swan  $C_2(0-0)$ . Ces mesures ont mis en évidence l'effet de l'auto-absorption sur les profils spectraux.

Il est important de noter que l'auto-absorption est plus faible dans le cas de l'argon que dans celui de l'hélium en raison des propriétés spécifiques de ces gaz. Cette différence peut être attribuée à plusieurs facteurs, dont la densité des gaz, leur capacité à absorber l'énergie, et leurs propriétés atomiques uniques. Cette observation a été confirmée par M. Dong et al lors de leur étude de l'influence du gaz ambiant sur le plasma en utilisant une analyse à résolution temporelle [119].

En effet, il est généralement observé que les têtes de bande sont plus sensibles à l'auto-absorption que les raies rotationnelles. Cette différence peut être attribuée aux caractéristiques spécifiques de ces deux types de raies. Les têtes de bande correspondent aux transitions où le changement de nombre quantique rotationnel est nul ( $\Delta J=0$ ). Ces transitions se produisent généralement à des énergies plus élevées et sont donc plus susceptibles d'être affectées par l'auto-absorption. D'autre part, les raies rotationnelles correspondent aux transitions où le changement de nombre quantique rotationnel est différent de zéro ( $\Delta J \neq 0$ ). Ces transitions se produisent à des énergies plus faibles et sont donc généralement moins affectées par l'auto-absorption. En se référant à la Figure III-7, nous pouvons observer une confirmation expérimentale de cette tendance. Dans le cas de l'argon (faible auto-absorption) le rapport entre la tête de bande et la valeur maximale des raies de rotation vaut environ 2,2. Par contre dans l'hélium (plus forte auto-absorption) le rapport n'est plus que de 1,7, montrant la plus forte absorption de la tête de bande par rapport aux raies rotationnelles.

## Résultats

Cependant, il est important de noter que ces observations peuvent varier en fonction des conditions spécifiques de l'expérience.

La Figure III- 8 illustre la transmission en fonction de la distance à l'axe pour la tête de bande et la raie de rotation  $K=39$ . Chaque point sur ce graphique correspond à la transmission calculée selon la relation II.30, à partir de l'intensité de l'arc seul, l'intensité de la lampe et l'intensité de l'arc et de la lumière de la lampe ayant traversé l'arc. Si nous n'avions pas d'absorption, nous aurions  $I_0 = I_t + I_a$ , donc la transmission  $\xi$  devrait valoir 1.

Les valeurs obtenues pour les raies de rotation sont légèrement supérieures à 1 (environ 1,1), ce qui peut être attribué aux incertitudes expérimentales. Cela reste cohérent car une incertitude de 10% est une estimation raisonnable.

Ces mesures expérimentales montrent que l'absorption est négligeable pour les raies rotationnelles, puisqu'aux incertitudes près on a  $\xi = 1$ . Ce n'est pas le cas pour la tête de bande. Ainsi, cette figure soutient les observations faites dans le paragraphe de la page précédente.

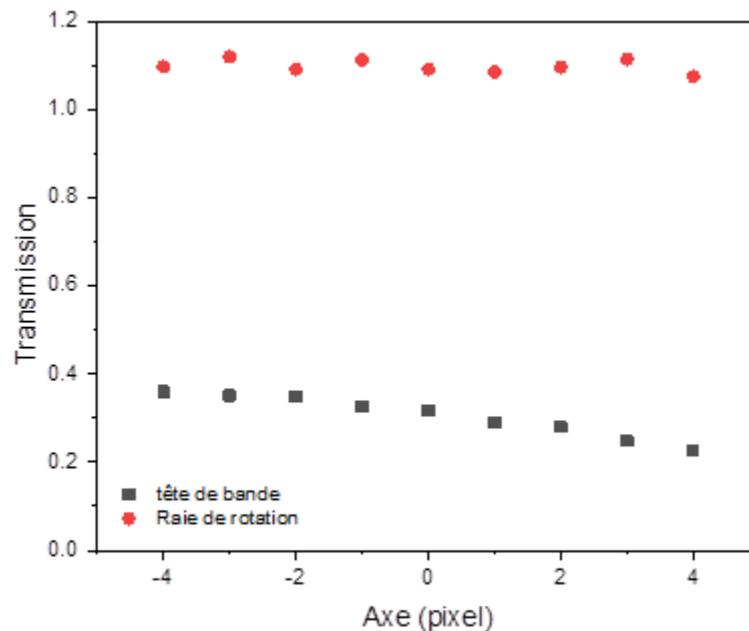


Figure III- 8 : Transmission en fonction de la distance à l'axe pour la tête de bande et la raie de rotation  $K=39$ .

## Résultats

Il est important de noter que nous avons choisi de travailler avec l'argon comme gaz d'étude relativement stable afin d'optimiser et valider le processus de diagnostic optique. L'étude pourra ensuite être menée dans le cas de l'hélium, pour lequel le plasma est plus difficile à étudier.

### III.2. Effet du gaz plasmagène Ar/He sur la synthèse

De nombreuses études, à la fois au sein de notre équipe et à l'extérieur, ont été menées pour déterminer le choix optimal du gaz à utiliser pour la synthèse des nanotubes de carbone. Il a été conclu que l'hélium est la meilleure option. Cependant, l'argon a également été utilisé pour faciliter l'étude de ce processus dans un environnement plus stable et pour valider les conditions optimales. Cette approche a permis d'améliorer notre compréhension du mécanisme de croissance et d'optimiser le processus de synthèse.

#### III.2.1. Intensité Spectrale

Nous nous intéressons à la température du plasma et nous présentons une étude comparative de la température du plasma entre Ar<sub>100%</sub> - He<sub>100%</sub> pour mieux comprendre l'effet du gaz plasmagène sur la synthèse.

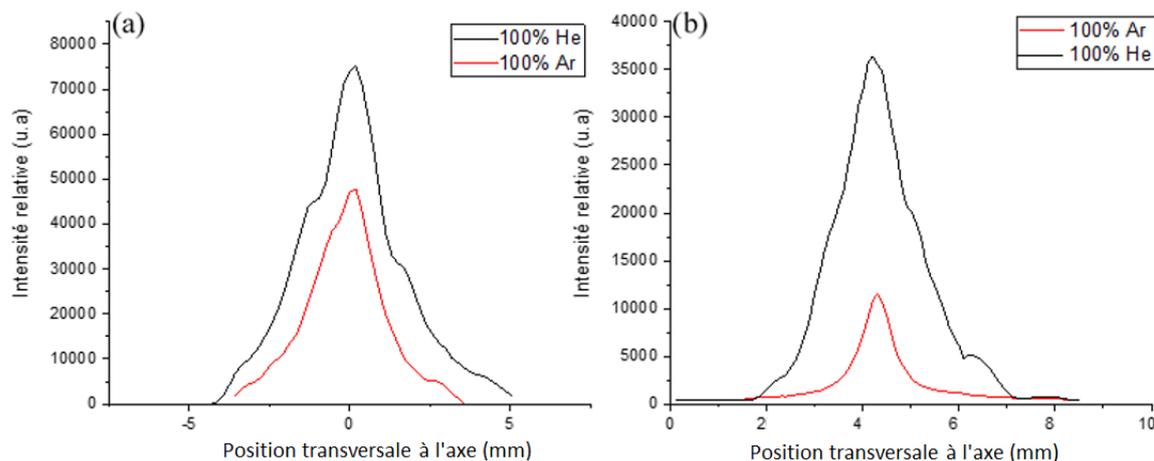


Figure III- 9 : Profils radiaux : (a) la raie de Nickel à 349.296nm, (b) la tête de bande à 516.61nm

La Figure III- 9 présente deux profils radiaux obtenus pour la raie atomique de nickel à 349.296 nm et pour la tête de bande du système (0-0) de la bande de Swan de la molécule C<sub>2</sub>,

## Résultats

acquises à 100% Ar et à 100% He. Nous observons l'influence du gaz plasmagène sur l'intensité relative des raies.

L'écart entre les intensités relatives des raies observées à 100% He vs à 100% Ar peut être attribué aux propriétés radiatives de ces derniers. En effet, les intensités relatives de ces raies changent radicalement quand l'atmosphère varie de l'hélium pur à l'argon pur. Nous avons observé que sous Hélium, l'arc est plus instable et les fluctuations de l'arc sont plus marquées ce qui rend le diagnostic optique plus difficile à faire. Cependant avec l'argon le plasma est plus froid et la synthèse de nanotubes de carbone ne peut pas être réalisée comme c'est le cas sous hélium. L'un des effets les plus indésirables de l'hélium peut être observé dans l'auto-absorption importante qui se produit sur la tête de bande de  $C_2$ , comme discuté dans la partie précédente, ce qui rend les calculs de température des lourds et la détermination de la concentration de  $C_2$  plus difficile.

### III.2.2. Profils de température

Les profils de température obtenus par la méthode de Boltzmann appliquée sur les raies atomiques de nickel, sont illustrés sur la Figure III- 10.

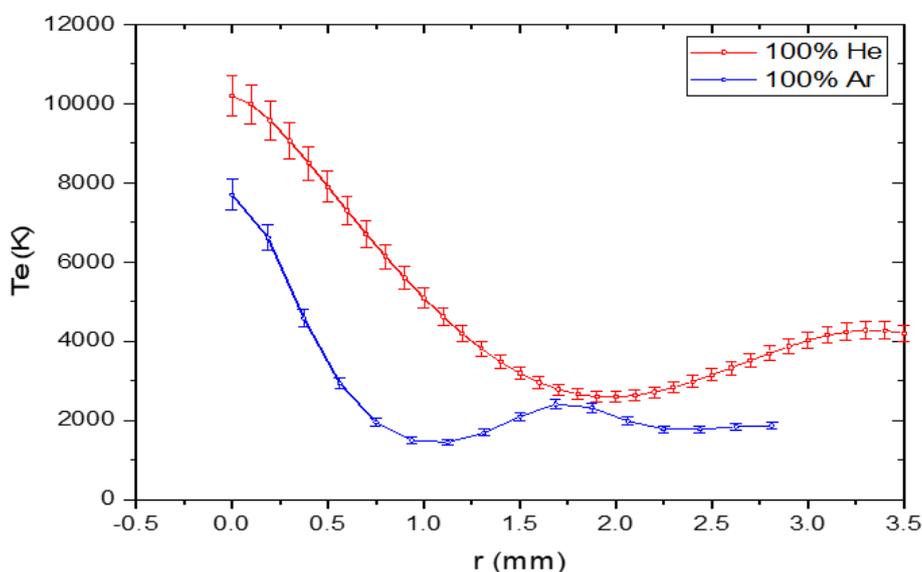


Figure III- 10 : Température d'excitation : Ar 100% [C x% - Ni y%] vs He 100%- [C x%-Ni y%]

Les deux profils présentent un gradient de température. Le plus marqué correspond à la condition de 100% He. Ce gradient correspond à un refroidissement du plasma d'environ

## Résultats

6000 K sur tout le rayon de la décharge. Il est associé à une température élevée (10000 K) sur l'axe, et le profil de température présente deux pentes assez bien distinctes : une première décroissance correspondant à un refroidissement du plasma pour atteindre une température d'environ 3000 K jusqu'à ~1,5 mm de l'axe de la décharge, suivie d'un profil plus plat avec une température d'environ 4000 K.

### **III.2.3. Propriétés thermodynamiques des gaz**

Des études expérimentales effectuées par Samir Farhat [27] ont montré l'efficacité supérieure de l'hélium sur l'argon pour produire des nanotubes de carbone, ces études ont été validées par des travaux de simulation numérique. Par exemple, le modèle prédit que l'hélium est plus efficace que l'argon pour produire des nanotubes ainsi que des fullerènes.

Le taux de croissance des nanotubes est environ trois fois plus rapide lorsque l'hélium est utilisé. La pression optimale se trouve à environ 600 mbar pour l'hélium. Ces résultats suggèrent que la pression joue un rôle important dans la phase gazeuse lors de la condensation des nanotubes et des fullerènes à partir de petits amas de carbone.

En variant la composition du gaz de 100% d'argon à 100% d'hélium, pour un même courant d'arc (de 40 à 80 A) et à une distance inter électrode de 1 mm, nous constatons que la vitesse de consommation de l'anode sous argon est plus lente que celle sous l'hélium, entraînant une diminution du taux d'érosion. Cela s'explique en partie à cause de la puissance qui diminue avec le pourcentage d'argon et en autre partie à cause du refroidissement par rayonnement du gaz. En effet, l'argon et l'hélium ont des coefficients de diffusion et des conductivités thermiques différents qui influencent la vitesse à laquelle les molécules de carbone et les catalyseurs se vaporisent et se refroidissent, affectant la synthèse des nanotubes et la distribution des diamètres dans le processus d'arc.

Il a été conclu grâce à des travaux de simulation numérique sur des modèles thermodynamiques, que l'utilisation de l'hélium comme gaz plasmagène par rapport à l'argon était plus avantageuse. En effet, l'hélium semble permettre une répartition relativement uniforme de la chaleur dans le réacteur. Cela a été expliqué par le fait qu'un arc de décharge sous hélium pur s'écarte de l'ETL, ce qui pourrait diminuer la conductivité électrique du gaz. D'autre part, l'augmentation de l'abondance d'espèces de carbone dans la région de l'arc à une

## Résultats

pression de 660 mbar augmente la vitesse de collision. Cela peut à son tour augmenter la conductivité électrique du gaz, car une plus grande vitesse de collision signifie que les charges se déplacent plus rapidement à travers le gaz. Cela peut compenser l'effet précédent et réduire les écarts par rapport à l'ETL.

Il est important de noter que ces deux effets antagonistes peuvent se produire simultanément et peuvent avoir un impact complexe sur le comportement global du plasma et sur les résultats de la spectroscopie.

## **B- Influence des paramètres opératoires sur la croissance et morphologie des nanotubes**

### **I. Effet de la composition chimique du plasma**

#### **I.1. Effet des catalyseurs**

Le choix des catalyseurs que nous avons utilisés est basé sur les travaux menés dans notre équipe. M. Pacheco [100] et A. Mansour [101] ont étudié l'intérêt de la combinaison du mélange Nickel /Yttrium comme catalyseurs dans la synthèse, et ils ont conclu qu'en présence du Nickel seul, l'érosion est relativement faible et la quantité de nanotubes obtenus est très réduite. En revanche, l'addition de l'Yttrium, en raison de sa résistivité élevée et sa conductivité thermique faible, favorise l'érosion de l'anode permettant ensuite au Nickel de catalyser le carbone vaporisé issu de l'érosion. D. Gourari [105] a ensuite étudié l'effet de la variation de la proportion des catalyseurs (Ni/Y) dans l'anode sur l'érosion et la formation des SWCNTs dopés au bore et/ou à l'azote. Il a conclu qu'une diminution du rapport [CI]/[NiI] accompagnée par une augmentation de la proportion de bore peut être compensée par une augmentation de la proportion d'yttrium, et que ce dernier favorise fortement la formation des SWCNTs.

##### **I.1.1. Effet sur la température du plasma**

Nous avons reporté sur la Figure III- 11 ci-dessous, trois profils de température pour différentes proportions de Ni et Y pour  $I=80A$  et 4%at. B.

## Résultats

L'influence des catalyseurs sur la température du plasma est bien remarquable. On peut noter que seuls les deux profils correspondant à une forte proportion d'Yttrium, (0,6%at Ni ; 1.2%at Y) et (2%atNi ; 2%at Y) présentent des gradients de température important.

Un gradient thermique radial important au niveau de la zone de croissance est une condition favorisant non seulement la croissance des nanotubes de carbone monoparois par rapport aux impuretés, mais aussi la croissance des nanotubes de carbone purs ou dopés.

Selon le modèle VLS (Vapor-Liquid-Solid), qui est un mécanisme couramment utilisé pour expliquer la croissance des nanotubes, un gradient thermique radial important peut aider à contrôler la taille et l'orientation des nanotubes. Cela peut être particulièrement important lors de la croissance de nanotubes de carbone purs ou dopés, où le contrôle précis des conditions de croissance est essentiel pour obtenir les propriétés désirées[120]. Ces résultats montrent qu'un gradient important au sein même du plasma peut également être associé aux conditions favorables à la synthèse de nanotubes.

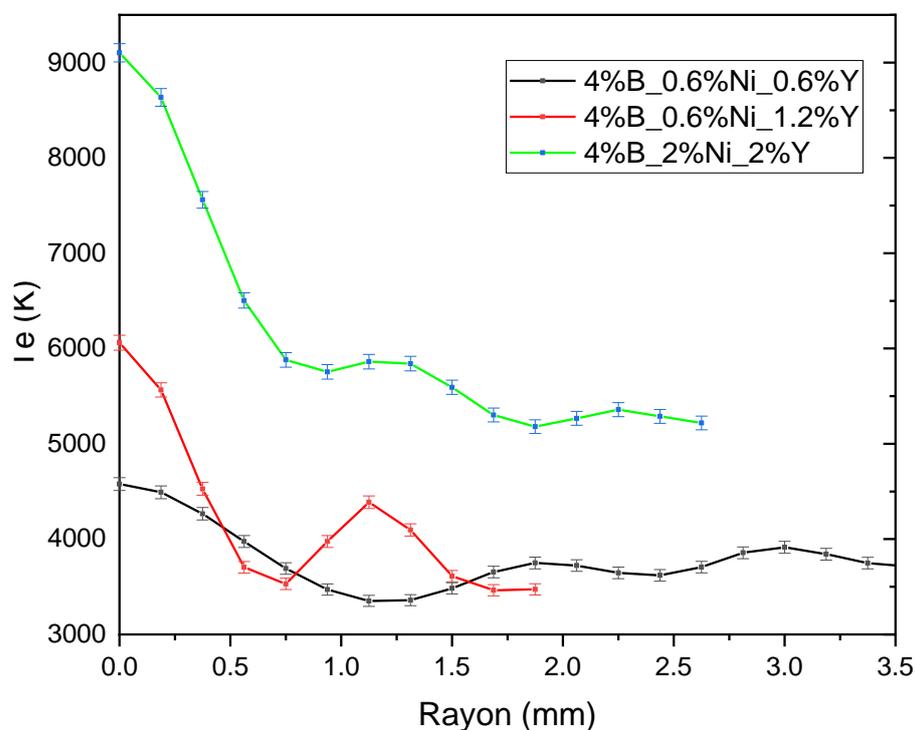


Figure III- 11 : Profils de température de (0,6%at Ni ; 0,6%at Y) ; (0,6%at Ni ; 1,2%at Y) et (2%at Ni ; 2%at Y) pour  $I=80A$  et 4%at B

## Résultats

La condition favorable à la synthèse est celle qui permet d'avoir un bon rendement en SWCNTs dopés. Elle correspond à la condition (0,6%at Ni ; 1.2%at Y), caractérisée par une température axiale du plasma élevée (environ 6000 K) et un profil présentant un fort gradient de température. Le plasma refroidis dans cette condition jusqu'à environ 3500K sur une distance inférieure à 2 mm (soit un gradient d'environ 1125 K/mm).

Pour la plus forte proportion de catalyseurs (2%atNi ; 2%at Y) la température présente aussi un fort gradient avec une température axiale élevée, mais elle n'est pas favorable à la synthèse des SWCNTs dopés. L'arc devient très instable, et l'érosion moins uniforme en utilisant des fortes proportions d'Yttrium, défavorisant la formation des SWCNTs. Si une concentration plus faible de catalyseurs (0,6% Ni + 0,6 Y) permet d'obtenir des nanotubes de carbone pur, en présence de bore cette condition n'est pas favorable. On constate que le profil de température est plat, présentant une température axiale relativement faible d'environ 4500 K présentant un faible écart avec la valeur mesurée aux extrémités du rayon de l'arc, de l'ordre de 3000K.

### **I.1.2. Morphologie des NTCs obtenus**

Généralement, à l'issue de chaque essai de synthèse, des produits carbonés synthétisés sont localisés dans quatre principales zones de l'intérieur du réacteur :

- Un dépôt cathodique dur composé de MWCNTs, des nanoparticules métalliques, du carbone amorphe, ou de couches de graphène organisées en « peau d'oignons », etc...
- Une collerette spongieuse formée autour de la cathode, composée principalement de SWCNTs arrangés en faisceau et parfois isolés et d'autres sous-produits de la synthèse.
- Une structure filamenteuse semblable à une toile d'araignée (web deposit en anglais), dans la partie supérieure du réacteur (contenant les mêmes éléments que la collerette) ;

## Résultats

- Des suies réparties sur la paroi interne de la chambre du réacteur composés également de sous-produits de synthèse (suies...).

On constate que ce sont les dépôts du « web » et de la collerette qui sont les plus intéressants dans le cadre de la synthèse de nanotubes monoparois substitués.

Une analyse des dépôts, produits par les différentes conditions étudiées en haut, confirme que la présence de web (SWCNT) est seulement observée dans les conditions correspondantes aux fortes proportions d'yttrium (0,6%at Ni ; 1,2%at Y) et (2%at Ni ; 2%at Y), confirmant ainsi que l'yttrium favorise non seulement l'érosion de l'anode, mais aussi la formation des SWCNTs. Pour la condition (0,6% at Ni ; 0,6% at Y), le web a été difficile à distinguer de la collerette, sans séparation visible entre les deux types de dépôts.

Ces observations ont été confirmées par les résultats de l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission haute résolution (HRTEM) des produits de synthèse.

Une forte proportion d'yttrium est considérablement plus favorable à la formation des SWCNTs, avec un optimum pour la condition 0,6%at Ni ; 1,2%at Y.

Les résultats expérimentaux ont montré que le taux d'érosion d'une anode remplie d'un mélange de nickel et yttrium était supérieur à celui de l'yttrium seul et bien supérieur à celui du nickel seul. En raison de sa faible énergie d'ionisation, la présence d'yttrium améliore le transport du courant lors de la décharge. En effet, les énergies de première ionisation pour l'yttrium et le nickel sont respectivement de 617,0 kJ/mol et 736,7 kJ/mol, ce qui représente un écart d'environ 16%. Bien que ces valeurs soient relativement proches, cet écart pourrait avoir un impact significatif sur le transport du courant lors de la décharge. L'yttrium, ayant une énergie d'ionisation plus faible, peut plus facilement perdre un électron et ainsi contribuer à la conduction électrique.

Cependant, il est important de noter que l'énergie d'ionisation n'est qu'un des nombreux facteurs qui peuvent influencer le taux d'érosion d'une anode et le transport du courant lors de la décharge. D'autres propriétés de l'yttrium, telles que sa conductivité thermique, sa densité, sa réactivité chimique, entre autres, pourraient également jouer un rôle :

## Résultats

- **La conductivité thermique :** La conductivité thermique de l'yttrium, qui est de 17,2 W/(mK), peut avoir un impact sur l'érosion de l'anode dans le processus de synthèse des nanotubes de carbone. Une conductivité thermique élevée signifie que la chaleur peut être transférée plus efficacement à travers l'yttrium. Cela peut aider à maintenir une température uniforme dans le réacteur, ce qui est crucial pour la croissance des nanotubes de carbone. Cependant, une conductivité thermique élevée pourrait également entraîner une érosion plus rapide de l'anode si la chaleur n'est pas dissipée efficacement. Cela pourrait entraîner une usure plus rapide de l'anode et potentiellement affecter la qualité des nanotubes de carbone produits.
- **La densité :** La densité de l'élément utilisé dans l'anode peut affecter la quantité de matière disponible pour l'érosion.
- **La réactivité chimique :** La réactivité chimique de l'élément utilisé dans l'anode peut affecter la manière dont il interagit avec le gaz plasmagène et donc le taux d'érosion de l'anode.

De plus, l'interaction entre l'yttrium et le nickel dans l'anode pourrait également avoir un impact sur le processus de l'érosion.

### I.2. Effet de dopage des SWCNTs

Le dopage des nanotubes de carbone (NTCs) par substitution d'atomes de carbone par des hétéroatomes tels que l'azote (N) et/ou le bore (B) peut en effet modifier la structure électronique des NTCs. V. Ramarozatovo [103] a étudié les N\*SWCNTs, alors que D. Gourari [9] a étudié  $C_xB_y$ ,  $C_xN_z$  et  $C_xB_yN_z$  et les conditions optimales de synthèse correspondantes. Il a bien montré que le dopage par substitution était possible par la méthode de l'arc électrique, avec les meilleures preuves à ce jour que les atomes de bore et/ou d'azote ont été bien placés dans le réseau hexagonal des NTCs.

La présence de bore, bien qu'en faible quantité, peut avoir un impact significatif sur le processus de transfert d'énergie dans le milieu en raison de son caractère isolant. Cela peut à

## Résultats

son tour affecter le processus d'érosion et les propriétés physiques du plasma, inhibant ainsi la formation de nanotubes de carbone à paroi simple (SWCNTs).

D'après l'étude de D. Gourari [9], lorsque le bore est présent en faibles quantités (de 1% à 4% at), le taux d'érosion est considéré comme acceptable. Cependant, lorsque la proportion de bore augmente, le taux d'érosion diminue de manière significative. Par exemple, à 8%at. de bore, le taux d'érosion mesuré est quatre fois inférieur au taux optimal obtenu sans bore. Cela met en évidence un faible transfert d'énergie entre l'arc et l'anode et suggère que la présence de bore peut avoir un impact significatif sur le processus de synthèse des nanotubes de carbone par arc électrique, en particulier sur le transfert d'énergie entre l'arc et l'anode, ce qui peut à son tour affecter le taux d'érosion de l'anode et la formation des nanotubes de carbone à paroi simple (SWCNTs).

### **I.2.1. Effet sur la température d'excitation**

Trois profils radiaux de la température d'excitation pour différentes proportions de Bore sont reportés sur la Figure III- 12 ci-dessous.

Pour un rayon inférieur à 1,5 mm, la même allure est observée sur les profils radiaux de température, caractérisés par un fort gradient thermique.

Le profil présentant le plus fort gradient de température correspond à la condition (b) de 1.2%at. Y et 2%at. B. Il est crucial de noter que le gradient de température est mesuré entre l'axe et un point situé à 1,5 mm de l'axe. Pour la courbe rouge (b) qui correspond à 1,2% d'Yttrium et 2% de Bore, la température passe de 8000 K à 3000 K sur une distance de 1,25 mm. Cela correspond à un gradient de température de 4000 K/mm.

En ce qui concerne la partie du graphique où la température atteint un plateau ou augmente après 1,5 mm de l'axe, cette partie sera analysée séparément. Lorsque nous parlons du gradient, nous nous référons uniquement à la première partie de la courbe, jusqu'à 1,5 mm de l'axe. Les profils obtenus à 2 et 4% de bore montrent que l'ajout de bore même en faibles proportions modifie fortement les propriétés thermiques du plasma avec un effet de refroidissement.

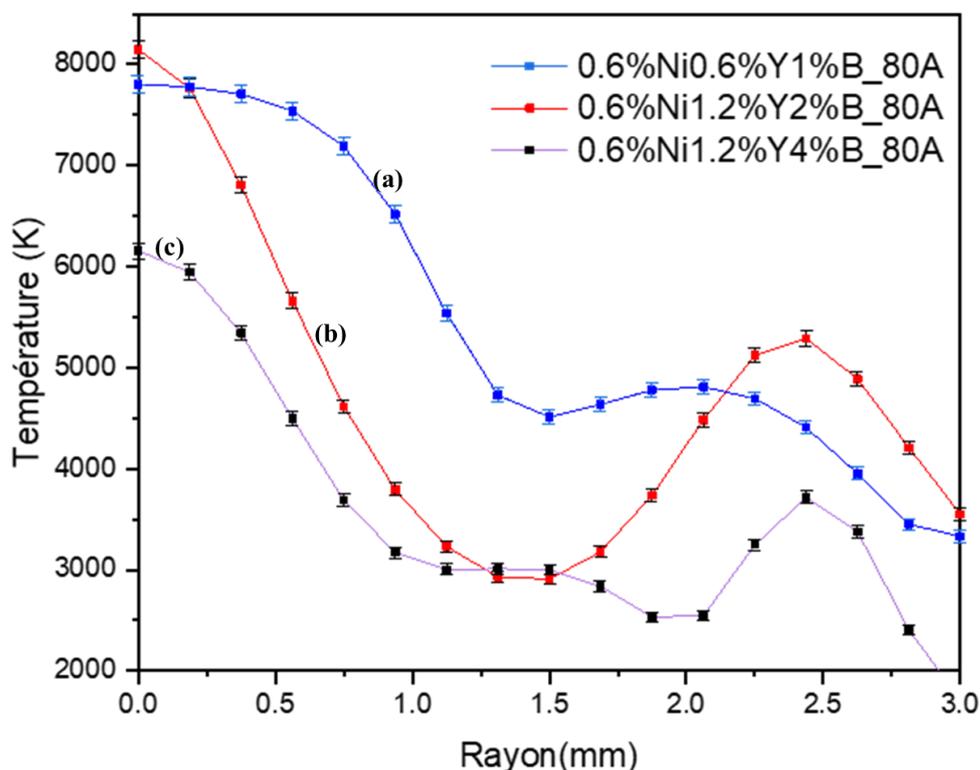


Figure III- 12 : Température du plasma pour différentes proportions de Bore : (a) (0.6% at. Ni/0.6% at. Y/1% at. B), (b) (0.6% at. Ni/1.2% at. Y/2% at. B) et (c) (0.6% at. Ni/1.2% at. Y/4% at. B)

Il est intéressant de noter que l'effet du refroidissement dû à l'ajout d'un faible pourcentage de bore peut être compensé par une augmentation du pourcentage d'yttrium de 0.6% à 1.2%. (comme discuté dans la partie précédente).

Avec un fort taux de bore (4%), on retrouve un gradient similaire à celui obtenu pour 0,6% Y et 1% B, ce qui montre les limitations de l'effet d'une augmentation de la proportion d'yttrium. Autrement dit, augmenter la proportion d'yttrium au-delà d'un certain point n'entraîne pas nécessairement une augmentation correspondante du gradient de température. Pour un faible taux de bore on observe une baisse graduelle de la température (d'une valeur d'environ 4000K) tout au long du rayon du plasma (jusqu'à environ 3 mm qui correspond au rayon des électrodes). Cependant, pour un taux de bore plus élevé, on observe une remontée de la température pour un rayon supérieur à 1,5 mm.

Il n'est pas à exclure que cet effet soit lié à la procédure de l'inversion d'Abel et le type de lissage appliqué, compte-tenu de la très grande sensibilité de cette technique à la symétrie du profil d'origine. Mais, il est également intéressant de noter que ce rayon correspond à la

## Résultats

limite de la zone percée contenant les catalyseurs (et les dopants), située à 1,6 mm de l'axe de l'électrode.

En effet, il a été montré par D. Gourari [9] qu'en présence de bore un dépôt blanc se formait sur la partie percée, pouvant être associé à du bore fondu puis solidifié. Sa présence réduirait fortement la conductivité électrique, obligeant l'arc à s'accrocher sur le bord de l'anode en graphite pur. Un tel comportement est ainsi décrit par S. Yatom et al. [121] et il conduit à une condition défavorable pour la synthèse (mode « synthesis off »). La densité de courant augmenterait donc à nouveau en périphérie de la décharge, ce qui pourrait expliquer l'augmentation de température constatée. Un tel comportement constituerait un effet défavorable supplémentaire de la présence de bore, en réduisant la densité d'énergie fournie à la partie de l'électrode contenant les catalyseurs qui permettent la synthèse de nanotubes. Pour obtenir un bon rendement de nanotubes dopés, il semble nécessaire d'ajouter au moins 4%at. de bore au mélange anodique pour une substitution réussie. Avec 4 %at B, la température axiale est beaucoup plus faible (environ 6000 K), mais le profil de température présente toujours deux parties assez bien distinctes :

- Une première avec une décroissance caractérisée par une pente assez aigüe correspondant à un refroidissement du plasma d'environ 3000 K jusqu'à ~1,25 mm de l'axe.
- Cela est suivi par une remontée d'environ 1000 K qui pourrait être associée à la plus forte densité de courant au niveau de la couronne externe en graphite pure.

Contrairement aux cas présentés sur la Figure III- 12, avec une proportion de bore encore plus forte (8%at B), le profil de température obtenu est totalement aplati, indiquant un plasma refroidi (température de 4500K) défavorable pour tout type de synthèse de nanotubes de carbone.

Le refroidissement du plasma est d'autant plus marqué que la présence de bore est élevée dans le milieu. Le caractère isolant du bore pourrait expliquer pourquoi, pour un même courant, l'accrochage de l'arc au niveau de l'anode serait d'autant plus large que la proportion de bore est élevée. Cela entraînerait un élargissement du plasma et donc un refroidissement du milieu. Cette explication permet également de comprendre l'écart entre les profils de température du plasma observés correspondant aux faibles proportions de bore (1%at B et 4%at B) bien que les taux d'érosion de l'anode pour les deux conditions soient

## Résultats

quasiment identiques. (Le taux d'érosion de l'anode selon D. Gourari [9] est :  $\tau = 21,63$  mg / s pour 0%B,  $\tau = 21,71$  mg / s pour 1%at. B et  $\tau=20,65$  mg / s pour 4%at. e B et  $\tau=4,90$  mg / s pour 8%at. de B )

Il est important de noter que le phénomène de refroidissement du plasma est généralement attribué à deux facteurs principaux :

- Une forte contamination du milieu par les vapeurs des espèces issues de l'érosion de l'anode, conduisant à une augmentation de la densité électronique et donc de la conductivité électrique du plasma en raison du faible potentiel d'ionisation du carbone [11,26eV], du bore [8,29eV], du nickel [7,63eV] et de l'yttrium [6,21eV] par rapport à celui du gaz plasmagène (hélium : 24,58eV) entraînant un élargissement de la zone de conduction et par conséquent un refroidissement du plasma. Lorsque des atomes tels que le carbone, le bore, le nickel et l'yttrium, qui ont tous un potentiel d'ionisation plus faible que celui de l'hélium (le gaz plasmagène), sont introduits dans le plasma, ils peuvent être ionisés plus facilement. Cela conduit à une augmentation de la densité électronique et donc de la conductivité électrique du plasma. L'augmentation de la conductivité électrique entraîne à son tour un élargissement de la zone de conduction. En d'autres termes, l'énergie électrique est distribuée sur une zone plus large, ce qui réduit la densité d'énergie (l'énergie par unité de volume) dans le plasma. C'est ce qui entraîne le refroidissement du plasma.
- Une augmentation des pertes radiatives à haute température.

### **I.2.2. Morphologies des NTCs obtenus**

Une étude des résultats de la caractérisation morphologique, effectuée par D. Gourari sur le dépôt produit à l'issue d'une expérience utilisant les mêmes proportions de catalyseurs que la condition optimale de synthèse des SWCNTs purs (0.6%at. Ni et 1.2%at. Y), montre que :

- Dans le cas d'une anode sans bore, il a observé des SWCNTs qui représentent environ 30% du volume. Ces nanotubes ont un diamètre moyen de 1,5 nm et sont

## Résultats

regroupés en gros faisceaux de plus de 20 SWCNTs. Ces faisceaux sont très propres, ce qui indique une synthèse réussie des SWCNTs.

- Pour 1%at de bore, le volume des SWCNTs a légèrement diminué à environ 20%. Le diamètre moyen des nanotubes a légèrement augmenté pour atteindre 1,8 nm. Les nanotubes étaient toujours regroupés en faisceaux, bien que légèrement plus petits avec plus de 10 SWCNTs par faisceau.
- Avec 4%at de bore, la présence de SWCNTs a considérablement diminué. Les nanotubes restants avaient un diamètre moyen de 1,5 nm et étaient regroupés en petits faisceaux contenant seulement 3 à 4 SWCNTs.
- Enfin, avec 8%at de bore, il n'a observé aucun SWCNT. Cela suggère que le bore à cette concentration inhibe complètement la croissance des SWCNTs.

Ces observations montrent en effet que la concentration de bore a un impact significatif sur la morphologie des nanotubes de carbone (SWCNTs). Avec 1%at de bore dans l'anode, on a un bon rendement de synthèse de nanotubes de bonne qualité. Cependant, avec 4%at de bore, la production de SWCNT est presque totalement inhibée. Ceci peut être attribué au refroidissement du plasma causé par la présence du bore, ce qui inhibe la croissance des nanotubes.

Il est intéressant de noter que l'augmentation de la proportion d'yttrium dans l'anode semble compenser dans une certaine mesure l'effet inhibiteur du bore sur la croissance des nanotubes de carbone dopés. Cela confirme que l'yttrium pourrait jouer un rôle clé dans la modulation des effets du bore.

### **I.3. Effet du courant**

#### **I.3.1. Effet du courant sur la température**

L'étude de la température rotationnelle montre une évolution similaire, même si les valeurs peuvent être différentes de celles de la température d'excitation (écart à l'ETL). A noter que la comparaison entre les deux températures n'a pas pu être réalisée car les données viennent de séries d'essais différentes. Une partie des valeurs de la température d'excitation a

## Résultats

été obtenue à partir de données brutes obtenues précédemment par D. Gourari mais non traitées, et les températures moléculaires ont été déterminées à partir des mesures obtenues au cours de cette thèse. Des différences au niveau des conditions expérimentales, notamment liées à la densité apparente (variation dues au compactage manuel des électrodes, différentes d'un opérateur à l'autre) empêchent la comparaison directe des résultats pour ces deux températures. Il n'a malheureusement pas été possible de refaire une série complète de mesures ( $T_{exc}$ ,  $T_{rot}$ ) pour l'ensemble des cas de figure étudiés.

Sur la Figure III- 13, nous avons reporté les profils de température rotationnelle pour une même composition de l'anode (0,6%at. Ni, 1.2%at. Y et 4%at. B) et pour différents courants. Un gradient thermique est toujours présent dans les deux profils, de manière plus prononcée dans le cas du courant de 80A, d'environ 4000K/mm. Notons que le meilleur rendement de synthèse de SWCNT présentant une bonne propreté (faible concentration de produits indésirables tels que le carbone amorphe ou les structures graphéniques mal organisées) a été reporté avec le courant le plus élevé (80A), et que à 50A, les produits synthétisés sont moins propres, même si le rendement est toujours optimal.

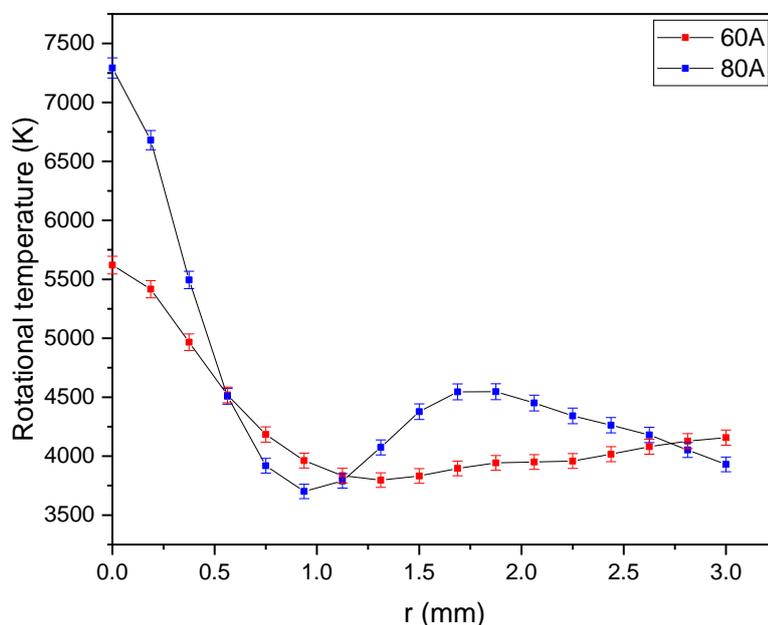


Figure III- 13 : Effet du courant sur la température du plasma

### **I.3.2. Effet du courant sur la morphologie**

Comme on a indiqué dans la partie précédente, l'effet du courant sur la synthèse des SWCNTs dopés est plus marqué sur la propreté et la qualité de produits déposés. En effet, à faible courant (40 à 50A) les SWCNTs ont tendance à s'endommager plus rapidement (rupture ou destruction des tubes) lors de la caractérisation/purification que ceux obtenus à un plus fort courant.

## **II. Effet de l'érosion**

### **II.1. Effet des paramètres opératoires de la synthèse sur l'érosion**

L'érosion de l'anode dépend essentiellement des paramètres opératoires de la synthèse tels que la composition de l'anode, le gaz plasmagène, le courant et la pression, ainsi que de la densité apparente de l'anode. En effet, les travaux antérieurs menés dans notre équipe (K. Saidane [105], M. Pacheco[100], A. Mansour [101], V. Ramarozatovo [103] et D. Gourari [9]) ont montré que toute modification de ces paramètres modifie l'interaction entre le plasma et l'anode. Et par conséquent, le processus d'érosion et les caractéristiques du plasma et notamment les profils de température et de concentration des espèces chimiques présentes dans le milieu dépendent principalement du degré de contamination du milieu plasma par les vapeurs des éléments issues de l'érosion de l'anode.

Leurs travaux ont également montré qu'en présence des catalyseurs (tels que : Ni, Co ou Fe), l'érosion est relativement faible et uniforme. Cependant, l'utilisation de l'yttrium entraîne une accélération du processus en augmentant l'érosion mais de façon non uniforme causant des instabilités dans l'arc. En effet, en présence d'yttrium, l'accumulation de l'énergie dans l'anode proche de la surface en contact avec le plasma, due à une mauvaise conduction thermique, entraînent une augmentation locale de la température provoquant une érosion plus rapide en raison de sa conductivité thermique faible (17.2 W/m. K) et sa résistivité électrique élevée ( $59.6 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$  à 300K).

Par ailleurs, la présence de bore dans le mélange anodique en grandes quantité contribue à la diminution de la vitesse d'érosion de l'anode. Les travaux précédents [9] ont montré qu'à

## Résultats

des proportions de bore ne dépassant pas les 4% at, le taux d'érosion varie peu par rapport à celui obtenu avec une anode sans bore ( $\tau_{0\% \text{at. B}} = 21,63 \text{mg.s}^{-1}$ ,  $\tau_{4\% \text{at. B}} = 20,65 \text{mg.s}^{-1}$ ). Cependant pour des taux de bore supérieurs, le taux d'érosion diminue fortement ( $\tau_{8\% \text{at. B}} = 4,90 \text{mg.s}^{-1}$ , soit quatre fois inférieure à la vitesse d'érosion d'une anode sans bore), ce qui met en évidence un faible transfert d'énergie entre l'arc et l'anode.

La densité apparente de l'anode est considérée comme un paramètre opératoire aussi important que les autres paramètres généralement étudiés, à cause de l'influence qu'elle a sur l'érosion et la composition chimique finale du plasma. Il est donc dans notre intérêt de procéder soigneusement dans la préparation de l'anode, en tassant progressivement les poudres de façon à éviter la formation des cavités d'air.

La densité apparente des électrodes que nous utilisons est d'environ  $1,61 \text{g.cm}^{-3}$  pour une granulométrie de  $1 \mu\text{m}$ . Il est à noter que la réduction de la taille des grains des poudres de graphite à  $1 \mu\text{m}$ , et l'utilisation d'un réacteur de volume 25L au lieu de 60L favorisent fortement la consommation de l'anode et la contamination du milieu par les vapeurs de carbone et des catalyseurs.

## II.2. Étude du processus d'érosion

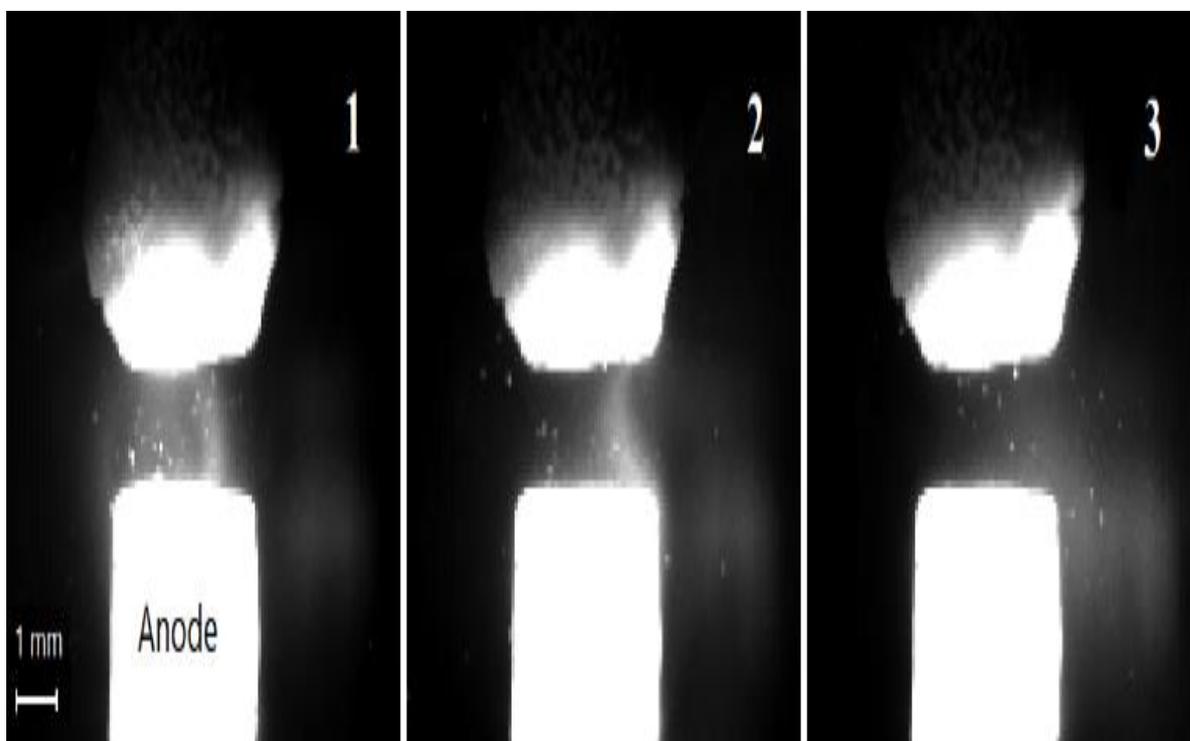
L'imagerie rapide utilisée pour l'observation de l'arc électrique montre que le processus de l'érosion de l'anode ne se produit pas seulement par vaporisation du graphite. La série d'images prises, présentée dans la Figure III- 14 ci-dessous, montre que de petites particules sont éjectées de l'anode et que la quantité de matière déposée sur la cathode ne représente pas la totalité de la matière correspondant aux particules éjectées. Ce phénomène peut être dû à plusieurs facteurs, notamment la dynamique du gaz dans le réacteur, les effets électromagnétiques et les contraintes thermiques à la surface de l'anode. En effet, les images confirment qu'une grande partie des particules est éjectée en dehors de l'axe de l'arc. Le suivi du mouvement des particules nous a permis de calculer leur vitesse d'éjection, estimée de 3 à 6 m/s, ce qui est beaucoup plus grand que la vitesse du gaz à l'intérieur de la chambre (de l'ordre de 0,1 m/s [122]).

Cette séquence d'image met en évidence que le flux de gaz dans le réacteur n'est pas le seul facteur agissant sur le phénomène de déplacement des particules. Il existe tout un

## Résultats

processus d'ablation de matériau puissant à la surface de l'anode, pouvant être expliqué par les effets électromagnétiques et / ou des contraintes thermiques.

La taille des plus grosses particules observées est estimée à plus d'un pixel, ce qui se traduit par une taille proche de 100  $\mu\text{m}$  avec une résolution de 70  $\mu\text{m}/\text{pixel}$ . La taille est probablement plus petite, en effet l'observation avec une résolution plus élevée (20  $\mu\text{m} / \text{pixel}$ ) montre que des particules de taille d'environ 40 à 60  $\mu\text{m}$  sont les plus fréquemment observés. Si on considère une forme sphérique d'un rayon de 25  $\mu\text{m}$ , la masse correspondante serait d'environ 0,1  $\mu\text{g}$  (en supposant une densité de graphite de 2). L'analyse des séquences d'images a montré qu'une moyenne de dix particules sont éjectées en une milliseconde, ce qui entraîne une perte de masse de 1  $\mu\text{g}/\text{s}$ .



*Figure III- 14 : Séquence d'images montrant l'érosion des anodes en graphite solide (90% He+10% N<sub>2</sub> à 60 kPa, I= 80A), 1000 fps - t= 1 ms*

Cela correspond à environ 10 % du taux d'érosion mesuré et peut être considéré comme une perte pour la synthèse des nanotubes. En effet, ces particules de graphite pur se déposeront principalement sous forme de suie carbonée amorphe au fond de la chambre. On pourrait s'attendre à ce que l'utilisation d'anodes hétérogènes entraîne une éjection plus élevée des particules et une instabilité de l'arc. Cependant, aucune différence claire dans le

## Résultats

profil d'érosion n'a été observée. Bien que le grossissement utilisé ne soit pas suffisant pour visualiser la poudre de graphite (taille de grain de  $1\ \mu\text{m}$ ) utilisée pour remplir l'anode, on peut conclure que la stabilité de l'arc n'est pas beaucoup affectée par la structure de l'anode.

On peut également voir sur la Figure III- 14 que l'érosion n'est pas uniforme et que d'une image à l'autre (1 ms/image), le nombre, la direction et la taille des particules éjectées varient largement. Ce mode d'érosion non uniforme conduit à des changements rapides de la composition du plasma et de la répartition spatiale, comme on peut le voir dans la séquence d'images présentée à la Figure III- 15.

### II.3. Conséquence sur la stabilité de l'arc

Le déplacement rapide de la partie la plus brillante du plasma dans cette séquence de 10 ms (une structure en forme de bulle radiante entre les deux électrodes) fournit une explication raisonnable de l'asymétrie observée dans les profils radiaux d'émission.

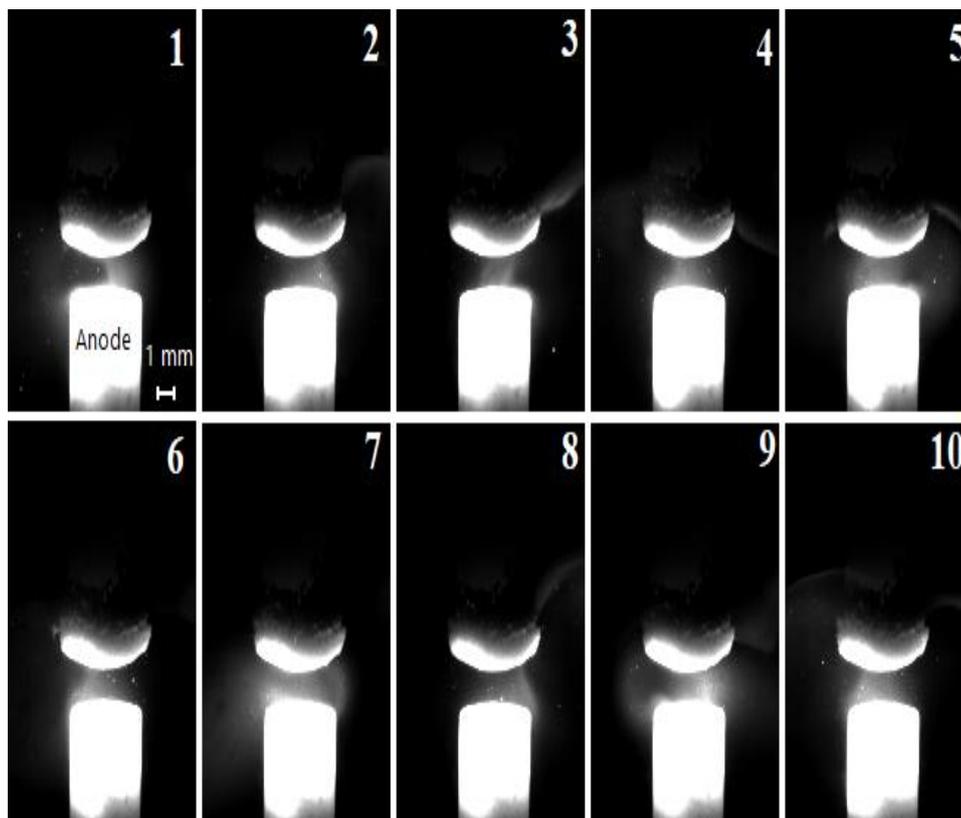


Figure III- 15 : Évolution de l'arc dans le temps (90% He+10% N<sub>2</sub> à 60 kPa, 0,6à.%Ni-1,2à.%Y, 4at.%B, I=80A), 1000 fps - t =1 ms

## Résultats

Il est important de souligner que même si l'arc peut sembler stable en l'observant à l'œil nu, il est loin d'être stable et de multiples fluctuations rapides se produisent et peuvent être observées grâce à cette séquence d'images rapides. En effet, l'arc est plus lumineux à droite de l'axe d'arc dans les deux premières images, il se déplace vers la gauche (image 4) puis vers la droite à l'image 5. Le plasma ne montre une symétrie et une homogénéité raisonnables que dans les images 6, 7 et 9.

Dans le but de réduire l'effet des fluctuations d'arc sur la qualité des spectres d'émission, un temps d'acquisition plus long a été appliqué. Cependant, cette solution ne résout pas la cause à la racine de l'asymétrie observée et les acquisitions avec une fréquence d'images plus élevée (10 000 images/s) montrent que l'arc est toujours instable à cette échelle de temps, comme le montre la Figure III- 16.

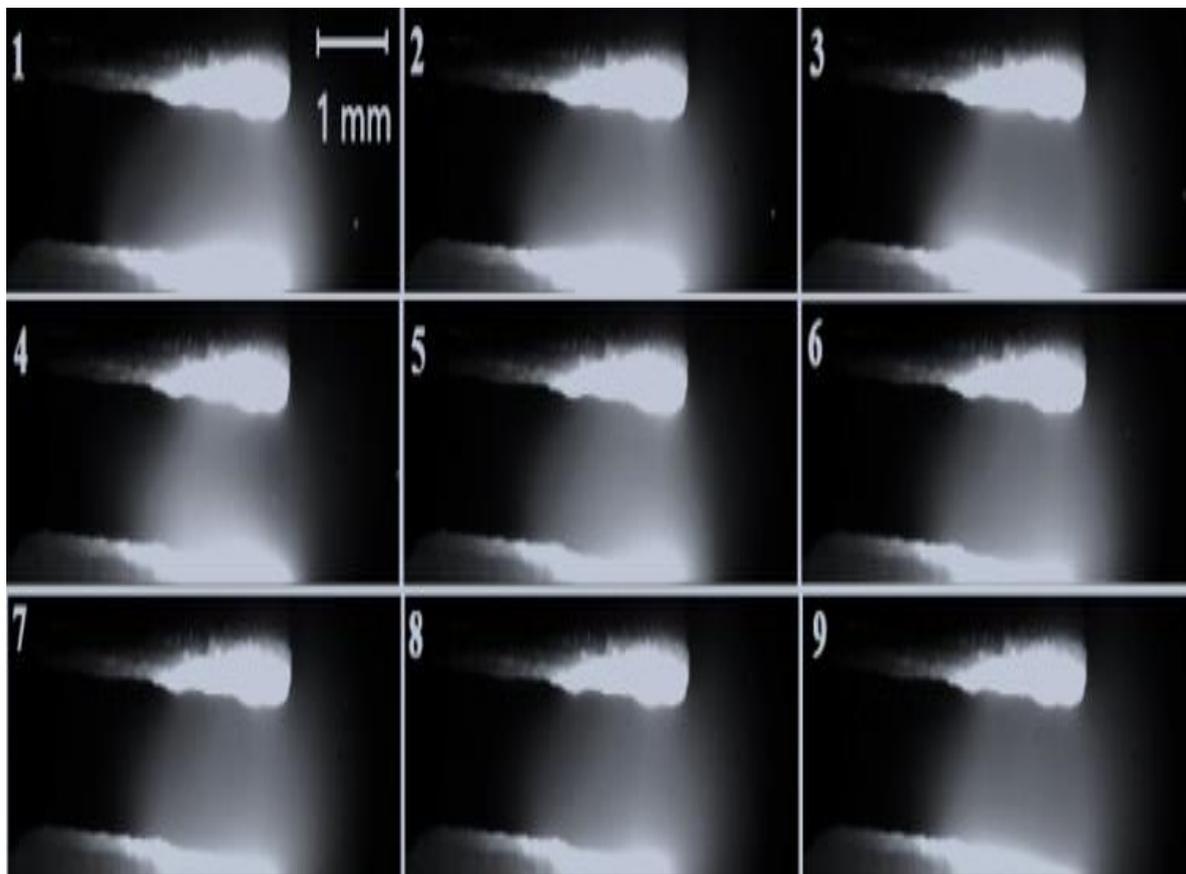


Figure III- 16 : Évolution de l'arc dans le temps (90% He+10% N<sub>2</sub> à 60 kPa, 0,6à.%Ni-1,2à.%Y, 4à.%B, I=80A), 10000 fps - t =100 μs

L'asymétrie de l'arc est ainsi plus marquée pour un temps d'exposition plus court, même pour les arcs continus. Par exemple, Peters et al. [123] ont montré qu'un temps d'exposition

## Résultats

de 20  $\mu$ s entraînait des fluctuations de l'intensité des raies plus fortes qu'avec un temps d'exposition de 20 ms.

Compte tenu de cette dynamique d'arc rapide, le temps d'exposition a été augmenté, dans le but d'obtenir un profil moyen sur toutes les positions d'arc. La durée doit rester suffisamment faible pour éviter les fluctuations de basse fréquence telles que celles visuellement observables. La valeur de 400 ms présente un compromis raisonnable pour les conditions expérimentales étudiées.

L'augmentation du temps d'acquisition conduit à réaliser une sorte de moyenne des données lors de l'acquisition, ce qui pourrait altérer le profil enregistré (demi-largeur surestimée, partie centrale sous-estimée). Afin de valider la procédure, des mesures ont été effectuées pour vérifier si l'effet d'une exposition plus longue pouvait affecter de manière significative les résultats, en comparant les données obtenues avec les résultats précédents. Compte tenu des incertitudes, il apparaît que la perturbation était suffisamment faible pour justifier ce choix.

## ***CONCLUSION GENERALE***

Depuis leur découverte, les nanotubes de carbone monoparois (SWNT) continuent à être le centre d'intérêt de plusieurs recherches dans le but de maîtriser leurs propriétés physiques exceptionnelles. Pour pallier les limitations des nanotubes de carbone purs, une solution est la substitution des atomes de carbone par d'autres atomes. Les éléments de dopage les plus couramment utilisés sont les atomes de bore et/ou d'azote pour les nanotubes substitués carbone-azote ( $C_xN_z$ ), carbone-bore ( $C_xB_y$ ) ou carbone-bore-azote ( $C_xB_yN_z$ ) (les indices x, y et z décrivent le pourcentage atomique des éléments).

De multiples aspects de la synthèse des nanotubes de carbone ont été étudiés au cours de cette thèse, afin d'offrir une meilleure corrélation entre les propriétés morphologiques des nanotubes hétérogènes et les propriétés du plasma.

Nous avons concentré nos travaux expérimentaux dans un premier temps sur l'amélioration du processus de diagnostic optique en résolvant les multiples difficultés rencontrées. Une recherche exhaustive des raies de spectroscopie d'émission utilisables pour réaliser le diagnostic du plasma a été exécutée. Malheureusement, il n'a pas été possible d'utiliser d'autres raies que celles du Nickel I pour déterminer la température d'excitation. Les travaux se sont concentrés sur les raies atomiques neutres du nickel Ni I situées dans le proche UV (340 à 350nm) et le montage optique a été optimisé pour les mesurer avec une précision raisonnable. Cependant, l'utilisation de la bande moléculaire (0-0) du système de Swan offre un moyen supplémentaire d'obtenir des données sur les propriétés du plasma, bien qu'elle soit fortement auto absorbée (en particulier la tête de bande). En outre la procédure d'acquisition a été optimisée de manière à enregistrer des profils suffisamment symétriques pour effectuer l'inversion d'Abel. Cela a permis de remonter aux valeurs locales de la température moléculaire et d'excitation.

Toute modification des paramètres opératoires de synthèse conduit à de nouvelles propriétés du milieu. Ainsi, une meilleure compréhension du comportement du plasma est nécessaire pour contrôler et améliorer la synthèse. La méthode consiste à corréler la morphologie des nanoparticules synthétisées avec les caractéristiques du plasma, telles que les températures (rotation, excitation...), la densité électronique et la concentration en espèces

## CONCLUSION GENERALE

présentes. La principale contrainte est qu'en présence de bore, la croissance des nanotubes hétérogènes est fortement inhibée. Les profils de températures locales pour différentes proportions de bore montrent que l'ajout du bore a un effet refroidisseur sur le plasma. Cet effet peut être compensé par un courant plus élevé (80 A) et l'utilisation d'une plus grande proportion d'yttrium pour assurer un taux d'érosion assez important et uniforme. Cette solution est très limitée, et ne permet pas d'aller au-delà de 4%t. B, sinon on risque d'avoir un arc instable (trop d'yttrium) et une érosion non uniforme (caractère isolant du bore). Au-dessous de cette valeur, on risque de ne pas pouvoir produire des B\*SWCNTs.

Donc la condition optimale de synthèse est un compromis entre le rendement et la qualité des nanotubes et les propriétés thermiques du plasma. Elle correspond à une proportion de bore de 4 at. %, un courant de 80A et une proportion de catalyseur de 0,6 at. % Ni et 1,2 at. % Y. Cela garantit une présence suffisante de bore pour une substitution efficace (mesurée par spectrométrie de perte d'énergie électronique) et un rendement acceptable de synthèse de nanotubes de carbone hétérogènes propres. (estimé par microscopie électronique à transmission à haute résolution). L'étude des valeurs locales de la température a permis de corréler ces résultats avec l'importance d'un gradient de température suffisamment élevé dans l'arc. En outre la chute de conductivité de l'anode en présence de bore conduit l'arc à s'accrocher en périphérie de l'anode, ce qui entraîne un échauffement de la partie périphérique de l'arc.

Des mesures de température du gaz ont été effectuées par des thermocouples à une distance plus importante de l'arc que lors des travaux précédents, afin d'améliorer la compréhension du gradient de température et des modes de chauffage dans la chambre à arc. Les résultats montrent que les 30 premières secondes de la synthèse sont les plus importantes, avec la mise en place de cellules de convection. En outre, il donne un aperçu supplémentaire de l'évolution thermique dans la chambre, en tenant compte non seulement de son volume, mais aussi de sa hauteur et de son diamètre. L'homogénéité thermique des gaz est atteinte dans la chambre après environ 30 s, principalement par des processus de convection.

L'étude du processus d'érosion et de la stabilité de l'arc dans le temps a montré que des fluctuations rapides ( $< 100 \mu\text{s}$ ) peuvent affecter l'arc. Les particules solides peuvent être éjectées de l'anode avec une vitesse beaucoup plus grande que le mouvement du gaz responsable des cellules de convection.

## CONCLUSION GENERALE

Une grande partie de ce travail de thèse a été dédié à l'optimisation de la procédure dudiagnostic spectroscopique, ce qui explique qu'il n'a pas été possible de réaliser une étude complète pour toutes les conditions expérimentales étudiées. Les travaux ont été focalisés sur :

- L'optimisation du dispositif expérimental (matériel optique) et les procédures d'acquisition de données : tel que, l'ajustement du temps d'acquisition pour obtenir des profils présentant une symétrie suffisante pour appliquer l'inversion d'Abel, l'étalonnage des données pour améliorer la précision des mesures, ainsi que, les mesures en absorption.
- L'application de l'inversion d'Abel : Cette technique mathématique est utilisée pour obtenir des données locales sur le plasma, ce qui est essentiel pour comprendre les variations spatiales des propriétés du plasma.
- L'étude des conditions expérimentales et des paramètres opératoires de synthèse : Cela peut aider à comprendre comment différentes conditions peuvent affecter les propriétés du plasma et, par conséquent, la synthèse des nanotubes.
- L'étude des phénomènes physiques responsables de l'érosion de l'électrode : Cela peut aider à minimiser les pertes et à uniformiser l'érosion, ce qui peut à son tour influencer la qualité et la quantité des nanotubes produits.
- L'examen des phénomènes thermiques se produisant dans la zone de croissance à travers des mesures de températures par thermocouples placés à la limite de la zone de croissance. Ces mesures ont aidé à améliorer la compréhension du gradient de température et des modes de chauffage dans la chambre à arc.

Les travaux menés sur cette thématique pourront ainsi prendre les orientations suivantes :

- La poursuite d'une cartographie plus complète de la température des gaz (avec 4 points de mesure simultanés ou plus) qui pourra être utilisée pour valider un modèle définissant la température à l'intérieur de l'enceinte. Cela permettra d'améliorer la conception de la chambre afin d'assurer des conditions de synthèse optimales pour

## CONCLUSION GENERALE

une durée de fonctionnement la plus longue possible (actuellement limitée à une centaine de secondes).

- De plus, la répartition spatiale de la température dans l'arc et sa dépendance dans le temps pourront être étudiées.
- Les observations expérimentales pourront être complétées par l'analyse théorique du processus d'érosion, en prenant en comptes l'éjection ainsi que l'évaporation de l'anode. Une grande quantité des particules éjectées n'est pas vaporisée, elle se retrouve au fond de la chambre et ne participe pas à la synthèse des nanotubes. L'étude des phénomènes physiques responsable de ces modes d'érosion (désagrégation de l'électrode ou vaporisation) permettra de minimiser les pertes et uniformiser l'érosion.
- Enfin l'étude de l'érosion anodique au cours du processus aidera à comprendre le comportement du plasma. Ces résultats seront également utiles pour d'autres applications où l'érosion des électrodes en graphite est un enjeu important, comme dans le cas où des plasmas riches en carbone sont utilisés, par exemple dans les fours à arc. En comprenant mieux l'érosion anodique, nous pouvons optimiser ces processus et améliorer l'efficacité et la durabilité des systèmes qui utilisent ces technologies.

## *Références bibliographiques*

- [1] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez & R. Beyers, « Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls », *Nature*, vol. 363, p. 605-607, 1993.
- [2] S. Iijima, T. Ichihashi, « Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter », *Nature*, vol. 363, p. 603, 1993.
- [3] Yoke Khin Yap, *B-C-N Nanotubes and Related Nanostructures*. New York: Springer, 2009.
- [4] O. Stephan, P. M. Ajayan,\* C. Colliex, Ph. Redlich, et J. M. Lambert, P. Bernier, P. Lefin, « Doping Graphitic and Carbon Nanotube Structures with Boron and Nitrogen », *Science*, vol. 266, p. 1683-1685, 1994.
- [5] R Droppa Jr, P Hammer, ACM Carvalho, MC Dos Santos, F Alvarez, « Incorporation of nitrogen in carbon nanotubes », *Journal of non-crystalline solids*, vol. 299, p. 874-87, 2002.
- [6] M. Glerup, J. Steinmetz, D. Samaille et al., « Synthesis of N-doped SWNT using the arc-discharge procedure », *Chem Phys Lett*, vol. 387, n° 1-3, p. 193-197, 2004.
- [7] S.A. Babanejad, R. Malekfar, S.M.R. Seyyed Hosseini, « Dispersive micro Raman backscattering spectroscopy investigation of arc discharge synthesized CNTs doped by boron and nitrogen », *Acta Physica Polonica A*, vol. 116, n° 2, p. 217-220, 2009.

- [8] V.V. Grebenyukov, E.D. Obraztsova, N.R. Arutyunyan, S.N. Bokova, A.S. Pozharov, « Optical studies of single-walled nanotubes synthesized from C:BN:B4C catalytic mixture », *Nanoelectron. Optoele.*, vol. 4, p. 281-285, 2009.
- [9] Djamel Eddine Gourari, « Synthèse par arc électrique de nanotubes hybrides incorporant de l'azote et/ou du bore », Thèse, Université Toulouse III- Paul Sabatier, Toulouse, 2015. [En ligne]. Disponible sur: <http://thesesups.ups-tlse.fr/2879/>
- [10] P. Redlich, J. Loeffler, P.M. Ajayan, J. Bill, F. Aldinger, M. Ruhle, « B-C-N nanotubes and boron doping of carbon nanotubes », *Chem Phys Lett*, vol. 260, p. 465-470, 1996.
- [11] Y. Zhang, H. Gu, S. Iijima, « Single-wall carbon nanotubes synthesized by laser ablation in a nitrogen atmosphere », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 73, p. 3827-3829, 1998.
- [12] W. Kratschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos and D. R. Huffman, « Solid C60: A New Form of Carbon », *Nature*, vol. 347, n° 6291, p. 354-358, 1990, doi: 10.1038/347354a0.
- [13] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl & R. E. Smalley, « C60: Buckminsterfullerene », *Nature*, vol. 318, p. 162-163, 1985, doi: <https://doi.org/10.1038/318162a0>.
- [14] J. Baggott, *Perfect Symmetry: The Accidental Discovery of Buckminsterfullerene*. Oxford university press, 1994.
- [15] S. Iijima, « Helical microtubules of graphitic carbon », *Nature*, vol. 354, p. 56-58, 1991.
- [16] Marc Monthieux et Vladimir L. Kuznetsov, « Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes? », *Carbon*, vol. 44, p. 1621-1623, 2006.
- [17] Radushkevich, L.V. and Lukyanovich, V.M., « The Structure of Carbon Forming in Thermal Decomposition of Carbon Monoxide on an Iron Catalyst », *Russian Journal of Physical Chemistry*, vol. 26, p. 88-95, 1952.
- [18] K. S. NOVOSELOVA. K. GEIMS. V. MOROZOVD. JIANGY. ZHANGS. V. DUBONOSI. V. GRIGORIEVA and A. A. FIRSOV, « Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films », *Physica Scripta*, vol. 306, n° 5696, p. 666-669, 2004, doi: 10.1126/science.1102896.
- [19] Czerw R, Terrones M, Charlier J C, et al., « Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes », *Nano Letters*, vol. 1, n° 9, p. 457-460, 2001.
- [20] J Yang, X Zhou, D Wu, X Zhao, Z Zhou, « S-doped N-rich carbon nanosheets with expanded interlayer distance as anode materials for sodium-ion batteries », *Adv. Mater.*

- vol. 29, n° 6, p. 1604108-1604108, 2017, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201604108>.
- [21] H Lu, R Chen, Y Hu, X Wang, Y Wang, L Ma, G Zhu, « Bottom-up synthesis of nitrogendoped porous carbon scaffolds for lithium and sodium storage », *Nanoscale*, vol. 9, n° 5, p. 1972-1977, 2017.
- [22] K Fujisawa, T Hayashi, M Endo, M Terrones, JH Kim, YA Kim, « Effect of boron doping on the electrical conductivity of metallicity-separated single walled carbon nanotubes », *Nanoscale*, vol. 10, n° 26, p. 12723-12733, 2017.
- [23] C. E. Lowell, « Solid Solution of Boron in Graphite », *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 50, n° 3, p. 142-144, 1967, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1967.tb15064.x>.
- [24] D.L. Carroll , P. Redlich , XBlase , J.C. Charlier , S. Curran , P.M. Ajayan , et al., « Effects of nanodomain formation on the electronic structure of doped carbon nanotubes », *Phys Rev Lett*, vol. 81, n° 11, p. 2332-2335, 1998.
- [25] Y. Saito, K. Nishikubo, K. Kawabata, and T. J. Matsumoto, « Carbon nanocapsules and single-layered nanotubes produced with platinum-group metals (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) by arc discharge », *Journal of Applied Physics*, vol. 80, p. 3062-3067, 1996.
- [26] X. Zhao, T. Zhao, X. Peng, J. Hu & W. Yang, « Catalyst effect on the preparation of single-walled carbon nanotubes by a modified arc discharge », *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 27, p. 52-57, 2019, doi: <https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1492560>.
- [27] S. Farhat, « Diameter control of single-walled carbon nanotubes using argon–helium mixture gases », *J Chem Phys*, vol. 115, p. 6752, 2001, doi: <https://doi.org/10.1063/1.1390526>.
- [28] I. Hinkov, J. Grand, M. Lamy de la Chapelle, S. Farhat, C. D. Scott, P. Nikolaev, V. Pichot, P. Launois, J. Y. Mevellec & S. Lefrant, « Effect of temperature on carbon nanotube diameter and bundle arrangement: Microscopic and macroscopic analysis », *Journal of Applied Physics*, vol. 95, p. 2029-2037, 2004, doi: 10.1063/1.1638620.
- [29] M. Pacheco, « Synthèse des nanotubes de carbone par arc électrique », Thèse de l'Université Toulouse III- Paul Sabatier, France, 2003.
- [30] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee & J. E. Fischer, « Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique », *Nature*, vol. 388, p. 756-758, 1997.

- [31] Shi Z, Lian Y, Liao FH, Zhou X, Gu Z, Zhang Y, et al., « Large scale synthesis of single-wall carbon nanotubes by arc-discharge method », *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 61, n° 7, p. 1031-1036, 2000, doi: 10.1016/S0022-3697(99)00358-3.
- [32] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D.T. Colbert, R.E. Smalley RE, « Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization », *Chemical Physics Letters*, vol. 243, p. 49-54, 1995, doi: 10.1016/0009-2614(95)00825-O.
- [33] Y. Zhang, H. Gu, S. Iijima, « Single-wall carbon nanotubes synthesized by laser ablation in a nitrogen atmosphere », *Appl. Phys. Lett*, vol. 73, p. 3827-3829, 1998.
- [34] P. L. Walker, JR., J. F. Rakszawski and G. R. Imperial, « Carbon formation from carbon monoxide-hydrogen mixtures over iron catalysts II. Rates of carbon formation », *J. Phys. Chem*, vol. 63, p. 140-149, 1959.
- [35] A. Oberlin, M. Endo, and T. Koyama, « High resolution electron microscope observations of graphitized carbon fibers », *Carbon*, vol. 14, n° 2, p. 133-135, 1976.
- [36] M. Jose-Yacaman, M. Miki-Yoshida, L. Rendon & J.G. Santiesteban., « Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure », *Applied Physics letters*, vol. 62, n° 657, p. 202-204, 1993.
- [37] R. S. Wagner and W. C. Ellis, « vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth », *Appl. Phys. Lett*, vol. 4, n° 89, 1964, doi: <https://doi.org/10.1063/1.1753975>.
- [38] R. S. Wagner, W. C. Ellis, K. A. Jackson, and S. M. Arnold, « Study of the Filamentary Growth of Silicon Crystals from the Vapor », *Journal of Applied Physics*, vol. 35, n° 2993, 1994, doi: <https://doi.org/10.1063/1.1713143>.
- [39] R.T.K.Baker M.A.Barber P.S.Harris F.S.Feates R.J.Waite, « Nucleation and growth of carbon deposits from the nickel catalyzed decomposition of acetylene », *Journal of Catalysis*, vol. 26, n° 1, p. 51-62, 1972, doi: [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(72\)90032-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(72)90032-2).
- [40] G.Tibbetts, « Why are carbon filaments tubular? », *Journal of Crystal Growth*, vol. 66, n° 3, p. 632-638, 1984, doi: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(84\)90163-5](https://doi.org/10.1016/0022-0248(84)90163-5).
- [41] Y. Saito, M. Okuda, M. Tomita et T. Hayashi, « Extrusion of single-wall carbon nanotubes via formation of small particles condensed near an arc evaporation source », *Chem Phys Lett*, vol. 236, n° 419, 1995.

- [42] F. Larouche, O. Smiljanic, X. Sun and B.L. Stansfield, « Solutal Be´nard–Marangoni instability as a growth mechanism for single-walled carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 43, p. 986-993, 2005, doi: 10.1016/j.carbon.2004.11.029.
- [43] A. Thess, R. Lee, P. Nicolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, D.T. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fischer, R.E. Smalley, « Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes », *science*, vol. 273, p. 487, 1996.
- [44] Y. Li, K. Wang, J. Q. Wei, Z. Gu, Z. C. Wang, J. B. Luo, and D. Wu, « Tensile properties of long aligned double-walled carbon nanotube strands », *Carbon*, vol. 43, p. 31-35, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.08.017>.
- [45] Qin, Q.-H. Qin, and X.-Q. Feng, « Mechanical property of carbon nanotubes with intramolecular junctions: Molecular dynamics simulations », *Physics Letters A*, vol. 372, n° 44, p. 6661-6666, 2008.
- [46] B.T. Kelly, *Physics of graphite*. London: Applied Science, 1981.
- [47] D. H. Robertson, D. W. Brenner, and J. W. Mintmire, « Energetics of nanoscale graphitic tubules », *Phys. Rev. B*, vol. 45, n° 21, 1992, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.12592>.
- [48] K. T. Lau, C. Gu, and D. Hui., « A critical review on nanotube and nanotube/nanoclay related polymer composite materials », *Composites Part B: Engineering*, vol. 37, n° 6, p. 425-436, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2006.02.020>.
- [49] D. Gomes, M. R. Loos, M. H. G. Wichmann, A. de la Vega, and K. Schulte, « Sulfonated polyoxadiazole composites containing carbon nanotubes prepared via in situ polymerization », *Composites Science and Technology*, vol. 69, n° 2, p. 220-227, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.10.008>.
- [50] E. W. Wong, P. E. Sheehan, and C. M. Lieber, « Nanobeam Mechanics: Elasticity, Strength, and Toughness of Nanorods and Nanotubes », *Science*, vol. 277, n° 5334, p. 1971-1975, 1997, doi: 10.1126/science.277.5334.1971.
- [51] J.-P. Salvetat, A. J. Kulik, J.-M. Bonard, D. Briggs, T. Stockli, K. Metenier, N. A. Bonnamy, F. Beguin, N. A. Burnham, and L. Forro, « Elastic Modulus of Ordered and Disordered Multiwalled Carbon Nanotubes », *Advanced Materials*, vol. 11, n° 2, p. 161-165, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1521-4095(199902)11:2<161::AID-ADMA161>3.0.CO;2-J.

- [52] J.-P. Salvetat, G. Andrew, D. Briggs, J.-M. Bonard, R. R. Basca, and A. Kulik, « Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, n° 5, p. 944, 1999, doi: 10.1103/PhysRevLett.82.944.
- [53] M. F. Yu, B. S. Files, S. Arepalli, and R. S. Ruo, « Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 84, n° 24, p. 5552, 2000, doi: 10.1103/PhysRevLett.84.5552.
- [54] J. P. Lu, « Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, n° 7, p. 1297, 1997, doi: 10.1103/PhysRevLett.79.1297.
- [55] E. Hernandez, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio, « Elastic properties of C and BxCyNz composite nanotubes », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, 1999.
- [56] E. Hernández, C. Goze, P. Bernier, A. Rubio, « Elastic properties of single-wall nanotubes », *Appl. Phys. A.*, vol. 68, n° 287, 1999.
- [57] S. Arepalli, P. Nikolaev, O. Gorelik, V. G. Hadjiev, W. Holmes, B. Files, and L. Yowell, « Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality », *Carbon*, vol. 42, n° 8-9, p. 1783-1791, 2004, doi: 10.1016/j.carbon.2004.03.038.
- [58] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. E. Smalley, L. J. Geerligs, and C. Dekker, « Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires », *Nature*, vol. 386, p. 474-477, 1997, doi: <https://doi.org/10.1038/386474a0>.
- [59] Y. J. Kim, T. S. Shin, H. D. Choi, J. H. Kwon, Y. C. Chung, and H. G. Yoon, « Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy composites », *Carbon*, vol. 43, n° 1, p. 23-30, 2005, doi: 10.1016/j.carbon.2004.08.015.
- [60] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker, « Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube », *Nature*, vol. 393, p. 49-52, 1998, doi: <https://doi.org/10.1038/29954>.
- [61] B. Q. Wei, « Reliability and current carrying capacity of carbon nanotubes », *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, n° 8, p. 1172, 2001, doi: <https://doi.org/10.1063/1.1396632>.
- [62] J. E. Fischer, H. Dai, A. Thess, R. Lee, N. M. Hanjani, D. L. Dehaas, and R. E. Smalley, « Metallic resistivity in crystalline ropes of single-wall carbon nanotubes », *Phys. Rev. B*, vol. 55, n° 8-15, p. 4921-4924, 1997, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.R4921>.

- [63] A. D. Bozhko, D. E. Sklovsky, V. A. Nalimova, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, and J. E. Fischer, « Resistance vs. pressure of single-wall carbon nanotubes », *Appl. Phys. A.*, vol. 67, n° 1, p. 75-77, 1998, doi: <https://doi.org/10.1007/s003390050740>.
- [64] T. W. Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F. Ghaemi & T. Thio, « Electrical conductivity of individual carbon nanotubes », *Nature*, vol. 382, p. 54-56, 1996, doi: <https://doi.org/10.1038/382054a0>.
- [65] A. N. Andriotis, M. Menon, and L. Chernozatonskii, « Nonlinear Resistance Dependence on Length in Single-Wall Carbon Nanotubes », *Nano Letters*, vol. 3, n° 2, p. 131-134, 2003, doi: <https://doi.org/10.1021/nl025794p>.
- [66] M. Shiraishi and M. Ata, « Electron Transport in Single-Wall Carbon Nanotube Mats », *AIP Conference Proceedings*, vol. 633, p. 251, 2002, doi: <https://doi.org/10.1063/1.1514116>.
- [67] H. Dai, E. W. Wong, and C. M. Lieber, « Probing Electrical Transport in Nanomaterials: Conductivity of Individual Carbon Nanotubes », *Science*, vol. 272, p. 523-526, 1996, doi: [10.1126/science.272.5261.523](https://doi.org/10.1126/science.272.5261.523).
- [68] A. D. Arulsamy and M. Fronzi, « Length-dependent resistance model for a single-wall carbon nanotube », *Physica E*, vol. 41, p. 74-79, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.physe.2008.06.005>.
- [69] S. I. Cha, K. T. Kim, K. H. Lee, C. B. Mo, Y. J. Jeong, and S. H. Hong, « Mechanical and electrical properties of cross-linked carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 46, p. 482-488, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.12.023>.
- [70] F. Yang, X. M. Qiu, Y. Li, Y. Yin, and Q. Fan, « Specific heat of super carbon nanotube and its chirality independence », *Physics Letters A*, vol. 372, p. 6960-6964, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2008.09.048>.
- [71] J. Hone, « Phonons and Thermal Properties of Carbon Nanotubes », *Applied Physics*, vol. 80, p. 273-286, 2001, doi: [https://doi.org/10.1007/3-540-39947-X\\_11](https://doi.org/10.1007/3-540-39947-X_11).
- [72] J. Hone, M. Whitney, and A. Zettl, « Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes », *Synthetic Metals*, vol. 103, p. 2498-2499, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(98\)01070-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(98)01070-4).
- [73] J. Hone, M. Whitney, C. Piskoti, and A. Zettl, « Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes », *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 2514, 1999, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.R2514>.

- [74] W. Yi, L. Lu, Zhang Dian-lin, Z. W. Pan, and S. S. Xie, « Linear specific heat of carbon nanotubes », *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 9015, 1999, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.59.R9015>.
- [75] P. Kim, L. Shi, A. Majumdar, and P. L. McEuen, « Thermal Transport Measurements of Individual Multiwalled Nanotubes », *Phys. Rev. Lett*, vol. 87, p. 215502, 2001, doi: <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.215502>.
- [76] J.-C. Charlier, M. Terrones, M. Baxendale, V. Meunier, T. Zacharia, N.L. Rupesinghe, et W. K. Hsu, N. Grobert, H. Terrones and G.A. J. Amaratunga, « Enhanced electron field emission in B-doped carbon nanotubes », *Nano Letters*, vol. 2, p. 1191-1195, 2002, doi: <https://doi.org/10.1021/nl0256457>.
- [77] D. Golberg, P.S. Dorozhkin, Y. Bando, Z.-C. Dong, C.C. Tang, Y. Uemura, N. Grobert, M. Reyes-Reyes, H. Terrones and M. Terrones, « Structure, transport and field-emission properties of compound nanotubes: CN<sub>x</sub> vs. BNC<sub>x</sub> ( $x < 0.1$ ) », *Appl. Phys. A.*, vol. 76, p. 499-507, 2003, doi: <https://doi.org/10.1007/s00339-002-2047-7>.
- [78] L. Qiao, W.T. Zheng, H. Xu, L. Zhang and Q. Jiang, « Field emission properties of N-doped capped single-walled carbon nanotubes: A first-principles density-functional study », *J Chem Phys*, vol. 126, p. 164702, 2007, doi: <https://doi.org/10.1063/1.2722750>.
- [79] M. Doytcheva, M. Kaiser, M. Reyes-Reyes, M. Terrones and N. de Jonge, « Electron emission from individual nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes », *Chem Phys Lett*, vol. 396, p. 126-130, 2004, doi: 10.1016/j.cplett.2004.08.010.
- [80] R.B. Sharma, D.J. Late, D.S. Joag, A. Govindaraj and C.N.R. Rao, « Field emission properties of boron and nitrogen doped carbon nanotubes », *Chem Phys Lett*, vol. 428, p. 102-108, 2006, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2006.06.089>.
- [81] M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita and M.S. Dresselhaus, « Vapor-grown carbon fibers (VGCFs) – Basic properties and their battery applications », *Carbon*, vol. 39, p. 1287-1297, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00295-5](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00295-5).
- [82] D.Y. Zhang, G.Y. Zhang, S. Liu, E.G. Wang, Q. Wang, H. Li and X.J. Huang, « Lithium storage in polymerized carbon nitride nanobells », *Appl. Phys. Lett*, vol. 79, p. 3500-3502, 2001, doi: <https://doi.org/10.1063/1.1419034>.

- [83] J. Kong, N.R. Franklin, C.W. Zhou, M.G. Chapline, S. Peng, K.J. Cho and H.J. Dai, « Nanotube molecular wires as chemical sensors », *Science*, vol. 287, p. 622-625, 2000, doi: 10.1126/science.287.5453.622.
- [84] S.S. Wong, E. Joselevich, A.T. Woolley, C.L. Cheung and C.M. Lieber, « Covalently functionalized nanotubes as nanometre-sized probes in chemistry and biology », *Nature*, vol. 394, p. 52-55, 1998, doi: 10.1038/27873.
- [85] P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami and A. Zettl, « Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes », *Science*, vol. 287, p. 1801-1804, 2000, doi: 10.1126/science.287.5459.1801.
- [86] F. Villalpando-Páez, A.H. Romero, E. Munoz-Sandoval, L.M. Martinez, H. Terrones and et M. Terrones, « Fabrication of vapor and gas sensors using films of aligned CNx nanotubes », *Chem Phys Lett*, vol. 386, p. 137-143, 2004, doi: 10.1016/j.cplett.2004.01.052.
- [87] R. Wang, D. Zhang, Y. Zhang and C. Liu, « Boron-doped carbon nanotubes serving as a novel chemical sensor for formaldehyde », *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, p. 18267-18271, 2006, doi: <https://doi.org/10.1021/jp061766+>.
- [88] P. Calvert, « Nanotube composites – A recipe for strength », *Nature*, vol. 399, p. 210-211, 1999, doi: <https://doi.org/10.1038/20326>.
- [89] P.M. Ajayan and J.M. Tour, « Materials science – nanotube composites », *Nature*, vol. 447, p. 1066-1068, 2007, doi: <https://doi.org/10.1038/4471066a>.
- [90] A. Eitan, L. S. Schadler, J. Hansen, P. M. Ajayan, R. W. Siegel, M. Terrones, et N. Grobert, M. Reyes-Reyes, M. Mayne, H. Terrones, « Processing and thermal characterization of nitrogen doped MWNT/epoxy composites », in *Proc. Tenth US–Japan Conf. Compos. Mater*, p. 634-640, 2002.
- [91] B. Fragneaud, K. Masenelli-Varlot, A. González-Montiel, M. Terrones and J.Y. Cavaillé, « Efficient coating of N-doped carbon nanotubes with polystyrene using atomic transfer radical polymerization », *Chem Phys Lett*, vol. 419, p. 567-573, 2006, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.12.011>.
- [92] M. Dehonor, K. Masenelli-Varlot, A. González-Montiel, C. Gauthier, J.Y. Cavaillé, H. Terrones and M. Terrones, « Nanotube brushes: Polystyrene grafted covalently on CNx nanotubes by nitroxide-mediated radical polymerization », *Chem. Comm*, p. 5349-5351, 2005, doi: DOI <https://doi.org/10.1039/B510471H>.

- [93] K.Y. Jiang, L.S. Schadler, R.W. Siegel, X.J. Zhang, H.F. Zhang and M. Terrones, « Protein immobilization on carbon nanotubes via a two-step process of diimide-activated amidation », *J. Mat. Chem*, vol. 14, p. 37-39, 2004, doi: <https://doi.org/10.1039/B310359E>.
- [94] K.Y. Jiang, A. Eitan, L.S. Schadler, P.M. Ajayan, R.W. Siegel, N. Grobert, M. Mayne, et M. Reyes-Reyes, H. Terrones and M. Terrones, « Selective attachment of gold nanoparticles to nitrogen-doped carbon nanotubes », *Nano Letters*, vol. 3, p. 275-277, 2003, doi: <https://doi.org/10.1021/nl025914t>.
- [95] A. Zamudio, A.L. Elías, J.A. Rodríguez-Manzo, F. López-Urías, G. Rodríguez-Gattorno, et F. Lupo, M. Rühle, D.J. Smith, H. Terrones, D. Díaz and M. Terrones, « Efficient anchoring of silver nanoparticles on N-doped carbon nanotubes, *Small* », *Small*, vol. 2, p. 346-350, 2005, doi: 10.1002/sml.200500348.
- [96] X. Lepró, Y. Vega-Cantú, F.J. Rodríguez-Macías, Y. Bando, D. Golberg and M. Terrones, « Production and characterization of coaxial nanotube junctions and networks of CN<sub>x</sub>/CNT », *Nano Letters*, vol. 7, p. 2020-2026, 2007, doi: 10.1021/nl0706502.
- [97] J.L. Carrero-Sánchez, A.L. Elías, R. Mancilla, G. Arellín, H. Terrones, J.P. Laclette and M. Terrones, « Biocompatibility and toxicological studies of carbon nanotubes doped with nitrogen », *Nano Letters*, vol. 6, p. 1609-1616, 2006, doi: <https://doi.org/10.1021/nl060548p>.
- [98] D.B. Warheit, B.R. Laurence, K.L. Reed, D.H. Roach, G.A.M. Reynolds and T.R. Webb, « Comparative pulmonary toxicity assessment of single-wall carbon nanotubes in rats », *Toxicol Sci.*, vol. 77, p. 117-125, 2004, doi: 10.1093/toxsci/kfg228.
- [99] A.L. Elías, J.C. Carrero-Sánchez, H. Terrones, M. Endo, J.P. Laclette and M. Terrones, « Viability studies of pure carbon- and nitrogen-doped nanotubes with *Entamoeba histolytica*: From amoebicidal to biocompatible structures », *Small*, vol. 3, p. 1723, 2007, doi: 10.1002/sml.200700331.
- [100] Marquidia Pacheco Pacheco, « Synthèse des nanotubes de carbones par arc électrique », Thèse, 2003. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/2003TOU30035>
- [101] A. J. Mansour, « Caractérisation expérimentale d'un plasma d'arc électrique en vue du contrôle de la synthèse des nanotubes de carbone monoparois », Thèse, Université

- Toulouse III- Paul Sabatier, Toulouse, 2007. [En ligne]. Disponible sur: <https://hal.archives-ouvertes.fr/tel-01816074/document>
- [102] A. Mansour, M. Razafinimanana, et M. Monthieux, « Influence of the anode filling carbon granulometry on plasma features in the electric arc process applied to carbon nanotubes synthesis », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 42, n° 19, p. 195203, oct. 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/19/195203.
- [103] V. Ramarozatovo, « Elaboration in-situ et caractérisation de nanotubes hétérogènes par plasma d'arc électrique », Thèse, Université Toulouse III- Paul Sabatier, Toulouse, 2010. [En ligne]. Disponible sur: <http://thesesups.ups-tlse.fr/1948/1/2011TOU30345.pdf>
- [104] S. Ijima et A. Yoshinori, « Preparation of Carbon Nanotubes by Arc-Discharge Evaporation », *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, n° Part 2, No.1A/B, p. L107-L109, janv. 1993, doi: 10.1143/JJAP.32.L107.
- [105] K. Saidane, « Caractérisation expérimentale d'un plasma d'arc à électrodes de graphite dans l'hélium. Contribution de l'optimisation de la production des fullerènes », Thèse, Université Toulouse III- Paul Sabatier, Toulouse, 1999. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/1999TOU30110>
- [106] J. Pousse, « Modélisation et validation expérimentale d'un arc électrique dans un réacteur de synthèse de fullerènes », Thèse, Université Toulouse III- Paul Sabatier, Toulouse, 1997. [En ligne]. Disponible sur: <http://www.theses.fr/1997TOU30062>
- [107] J. G. Phillips, « Mol. Spectrosc », 1968.
- [108] J. G. Phillips et S. P. Davis, « The Swan System of the C<sub>2</sub> Molecule », Berkeley University of California Press, 1968.
- [109] I. Kovacs, *Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules*. Adam Hilger Ltd, 1969. [En ligne]. Disponible sur: DOI:10.1063/1.3071095
- [110] Handbook of Thermal Plasmas 1st ed. 2023 Edition Maher I. Boulos, Pierre L. Fauchais, Emil Pfender (Editors) Springer; ISBN-10 : 3030849341
- [111] Carsten Killer, « Abel Inversion Algorithm ». 2016. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.mathworks.com/matlabcentral/fileexchange/43639-abel-inversion-algorithm>

- [112] G. Pretzler, H. Jäger, T. Neger, H. Philipp, J. Woisetschläger, « Comparison of Different Methods of Abel Inversion Using Computer Simulated and Experimental Side-On Data », *Z. Naturforschung*, vol. 47a, n° 9, p. 955-970, 1992, doi: 10.1515/zna-1992-0906.
- [113] D. Godin, *Calcul de compositions chimiques de plasmas à l'équilibre thermodynamique application à la modélisation de l'ablation dans les disjoncteurs*. National Library of Canada, 2000.
- [114] D. Godin et J. Y. Trépanier, « A Robust and Efficient Method for the Computation of Equilibrium Composition in Gaseous Mixtures », *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 24, n° 3, p. 447-473, 2004.
- [115] M. Capitelli, G. Colonna, A. D'Angola *Fundamental Aspects of Plasma Chemical Physics - Thermodynamics* Springer New York Dordrecht Heidelberg London e-ISBN 978-1-4419-8182-0, DOI 10.1007/978-1-4419-8182-0
- [116] C Jan, Y Cressault, A Gleizes and K Bousoltane , "alculation of radiative properties of SF6 –C2 F4 thermal plasmas-application to radiative transfer in high-voltage circuit breakers modelling" *Journal of Physics D: Applied Physics* *J. Phys. D: Appl. Phys.* 47 (2014) 015204 (14pp)
- [117] V Ramarozatovo, A Mansour, M Razafinimanana, M Monthieux, et F Valensi, L Noe and M Masquere, « Influence of chamber volume in single-walled carbon nanotube synthesis by an electric arc », *Applied Physics*, vol. 45, p. 2012.
- [118] S. Ben Nasr, F. Valensi, Riadh Hannachi, Y. Cressault, L. Beji, M. Razafinimanana, and F. Agwni, « Rotational and Gas Temperature Measurements for He-C Plasma: Application to Heterogeneous Carbon Nanotubes Synthesis », vol. 50, n° 9, p. 3006-3015, 2022.
- [119] M. Dong, X. Mao, J. J. Gonzalez, J. Lua and R. E. Russo, « Time-resolved LIBS of atomic and molecular carbon from coal in air, argon and helium », *J. Anal. At. Spectrom.*, vol. 27, p. 2066, 2012, doi: 10.1039/c2ja30222e.
- [120] Hakim Amara, « Rôle du catalyseur métallique dans la croissance des nanotubes de carbone: simulations Monte Carlo dans un modèle liaisons fortes », Université PIERRE ET MARIE CURIE- Paris VI, 2005. [En ligne]. Disponible sur: [https://www.researchgate.net/publication/30514660\\_Role\\_du\\_catalyseur\\_metallique\\_d](https://www.researchgate.net/publication/30514660_Role_du_catalyseur_metallique_d)

ans\_la\_croissance\_des\_nanotubes\_de\_carbone\_simulations\_Monte\_Carlo\_dans\_un\_m  
odele\_liaisons\_fortes

- [121] S. Yatom, R. S. Selinsky, B. E. Koel, and Y. Raitsev, « “Synthesis-on” and “synthesis-off” modes of carbon arc operation during synthesis of carbon nanotubes », *Carbon*, vol. 125, p. 336-343, 2017.
- [122] Tan G D and Mieno T, « Synthesis of single-walled carbon nanotubes by arc-vaporization under high gravity condition », *Thin Solid Films*, vol. 518, p. 3541-5, 2010.
- [123] J. Peters, J. Heberlein and J. Lindsay, « Spectroscopic diagnostics in a highly constricted oxygen arc », *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 40, p. 3960-3971, 2007.