HAL
open science

# Synthèse par arc électrique de nanotubes de carbone hybrides incorporant de l'azote et/ou du bore

Djamel Eddine Gourari

**To cite this version:**

Djamel Eddine Gourari. Synthèse par arc électrique de nanotubes de carbone hybrides incorporant de l'azote et/ou du bore. Physique [physics]. Université Paul Sabatier (Toulouse 3), 2015. Français. NNT : 2015TOU30170 . tel-01813681

**HAL Id: tel-01813681**

**https://hal.science/tel-01813681v1**

Submitted on 12 Jun 2018

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

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

Université Fédérale
Toulouse Midi-Pyrénées

# THÈSE

**En vue de l'obtention du**

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par :**

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---


**Présentée et soutenue par :**
**Djamel Eddine GOURARI**


**le** vendredi 25 septembre 2015

**Titre :**

Synthèse par arc électrique de nanotubes de carbone hybrides incorporant de l'azote et/ou du bore

---

**École doctorale et discipline ou spécialité :**
ED GEET : Micro et Nanosystèmes

**Unité de recherche :**
UMR5213/UPR8011

**Directeur/trice(s) de Thèse :**

M. Manitra Razafinimanana (Prof) Laplace U.Toulouse - Directeur de thèse
M. Marc Monthioux (DR1) CEMES Toulouse - Directeur de thèse

**Jury :**

| | | |
|---|---|---|
| Mme. Odile STEPHAN | Professeur Université Paris Sud | Rapporteur |
| M. Laurent FULCHERI | (Prof) École des Mines Sophia-Antipolis | Rapporteur |
| M. Flavien VALENSI | (MdC) Université de Toulouse | Examinateur |
| M. Raùl ARENAL | (CR1-HDR) INA Saragosse | Examinateur |
| M. Wolfgang MASER | (Sen. Sci.) ICQ Saragosse | Examinateur |

# *Remerciments*

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre de la collaboration des groupes de recherche AEPPT du LAPLACE et n-Mat du CEMES) dont je tiens à remercier tous les membres qui ont rendu possible la concrétisation de cette thèse.

Je souhaite tout d'abord adresser mes sincères remerciements à Monsieur Manitra RAZAFINIMANANA, professeur à l'université Paul Sabatier de Toulouse III et Monsieur Marc MONTHIOUX, directeur de recherche au CNRS qui ont codirigé cette thèse, chacun dans sa spécialité et qui m'ont permis de mener à bien ce travail grâce à leurs conseils, leur disponibilité et surtout leur patience. Je leur dois une ambiance de travail joyeuse et très enrichissante. Je voudrai également leur témoigner ma reconnaissance pour la confiance et la grande liberté qu'ils m'ont accordées tout au long de la préparation de ma thèse. Ma reconnaissance va également à ceux qui m'ont fait l'honneur d'accepter de rapporter mon mémoire de thèse : Madame Odile Stéphane, professeur à l'université Paris Sud (LPS Orsay) et Monsieur Laurent FULCHERI Directeur de Recherche MINES ParisTech. Je les remercie pour l'attention qu'ils ont portée à l'examen de ce mémoire à travers leurs remarques et commentaires fructueux. Je tiens à leur exprimer ici ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur .Flavien VALENSI qui a suivi mon travail de très près, avec beaucoup de compétences et de disponibilités. Les nombreuses discussions que nous avons eues m'ont été très bénéfiques. J'associe à ces remerciements Monsieur Phillipe TEULET pour son implication dans le calcul de la composition du plasma malgré le temps relativement court imposé. Qu'il me soit permis de lui exprimer ici ma sincère reconnaissance. Je tiens à remercier également M. Pierre FORT pour son aide efficace et sa disponibilité qui m'ont été très précieuses.

Je dois beaucoup à Monsieur Raùl ARENAL avec qui j'ai eu de nombreux et très enrichissants échanges notamment sur la nanocaractérisation, Ses conseils ont grandement contribué au bon déroulement de ce travail. Merci Raul pour le temps que vous avez consacré pour effectuer des analyses très pertinentes et d'avoir accepté de se déplacer pour participer au jury de ma thèse. Je remercie également Monsieur Wolfgang MASER pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et d' avoir accepté de faire partie du jury.

Un très grand merci à Laure Noé qui m'a accompagné dans mes premiers pas en microscopie électronique. J'apprécie ses qualités humaines et je garderai toujours en mémoire les récits historiques que vous m'avez racontés.

Je tiens également à remercier très chaleureusement Monsieur Sébastien JOULIE pour le temps long (Sombre) qu'on a passé au TECNAI pour trouver les quelques ppm de bore. Je le remercie pour son aide, sa disponibilité pour les manipes STEM-EELS et sa bonne humeur (les rounds Backgammon lors de notre visite à Saragosse …). J'associe à ces remerciements Madame Virginie SERIN, professeur à l'université Paul Sabatier pour sa disponibilité et son aide très efficace. Qu'elle trouve ici l'expression de ma vive reconnaissance.

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements les plus sincères à tous les autres membres permanents du groupe AEPPT et ceux du groupe n-Mat: Messieurs A.GLEIZES, J.J. GONZALEZ, Y.CRESSAULT,P. FRETON et M. MASQUERE, P. PUECH, W. BACSA, A. MASSEBOEUF et M. DELMAS pour leurs qualités humaines et leur générosité. Ce fut pour moi un réel plaisir de travailler au sein de ces deux équipes.

Je voudrais également dire un grand merci à mes collègues doctorants du Laplace : Karina, Raja, Hadi, Tommy, Christopher, Pascal, Moises, Marine, Maeva, Zoé, Malyk , Loïc , Thibault , Jean et Song qui m'ont accueilli avec beaucoup de fraternité lors de mon arrivée à Toulouse. Merci à vous tous pour les bons moments qu'on a partagés ensemble. Je voudrais aussi associer à ces remerciements les doctorants et membres de « Carbon-coffee » et plus particulièrement Thania avec qui j'ai partagé le même bureau au CEMES, Chung Yung, Rongrong et Celia.

Je tiens à remercier vivement Monsieur Bachir LIANI pour son aide précieuse pour le choix d'un laboratoire d'accueil pour effectuer mes travaux de thèse. J'associe à ces remerciements aussi tous mes professeurs de l'université de Tlemcen et du Laboratoire de Physique Théorique : Mesdames H. Benchouk, L. Ramdhane Mamcha, S. Azizi et Messieurs M. Merini, K. Inal, H. Boussaid, R. Bensaid, Z. Bentalha, A. Sari et les professeurs du Lycée de Benisnous (Abd Hafidh Bouziani; Issa Guedraoui, Ahmed Benzaim, Nour Eddine Koudjeti ) et du CEM Azails (Halima Lebkia,Fatima Boucif, Djelad Djilali, Djelad Djamel et DJij Ahmed) et de l'Ecole primaire Sahel Mhamed de Taffessera (Mme Amiri Selma, M. Bens Mail Ziani, M. Mohamed Arabane et Madame Bechlarem Zoulikha).

En dehors du cadre de travail, j'ai pu côtoyer de nombreuses personnes qui étaient pour moi une nouvelle famille. Je voudrais manifester ma gratitude pour les moments qu'on a pu partager ensemble: Kais Feltekh et Fayçal Touazi. Merci pour leur soutien dans les moments difficiles durant cette thèse et les moments conviviaux lors des voyages que nous avons effectués ensemble. Je ne les oublierai jamais (le train de Venise, Mounir de Valencia, Prigo et les pizzas à Milan). Qu'ils trouvent ici mes remerciements très sincères et chaleureux. Je remercie aussi Nader Slama avec sa bonne humeur et ses discussions enrichissantes, Ismail Badache et ses histoires de téléphone, Hamza (Caré) et Bilal Hamdi ( Bibou) et son délicieux couscous ! Merci à tous mes compatriotes Algéro-tunisiens. J'ai également une pensée à mes amis d'enfance (Boubaker Ben Jafar et Brahim Ben Tahar). Qu'ils trouvent ici toute mon amitié.

Je ne saurai pas terminer ces remerciements sans remercier celle qui m'est la plus chère dans ma vie; ma mère, sans laquelle je ne serai pas où j'en suis. Un très grand merci **« أمي»,** ses prières pour les moments difficiles dans toute ma vie et ses conseils qui m'ont toujours aidés. Merci à mon cher père qui a toujours été à mes côtés. Un grand merci aussi à mes sœurs Imane, Smahane et Hasna et à mon frère Kheir Eddine et à Hakim et à tous mes oncles: Belhadj, Khaled, Ghouti, Arradhe, Hadj Hocine, Abd Jalil ; Bobou et à toute ma grande famille Gourari.

Je termine par ma chère, ma fiancée ''Hidaya''. Je te remercie du fond de mon cœur parce que tu as su me soutenir, me supporter et m'encourager pendant toute la durée de ma thèse et plus particulièrement durant les derniers mois de rédaction qui n'ont pas toujours été les plus agréables. Un grand merci à ses parents et à toute sa famille.

*TABLE DES MATIERES*

Remerciments.....i
TABLE DES MATIERES .....v
Introduction générale .....1
Chapitre I - Etat de l'art .....7
I.1. Les nanoformes de carbone et de nitrure de bore .....7
I.1.1. Les éléments de base.....7
I.1.2. Structures de base.....9
a) Le graphène.....9
b) Les nanotubes de carbone .....9
c) Le nitrure de bore.....10
I.1.3. Paramètres caractéristiques des nanotubes de carbone.....11
I.2. Synthèse des nanotubes de carbone .....12
I.2.1. Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone purs .....13
a) Les techniques à basse température .....13
b) Les techniques à haute température .....14
I.2.2. Modèles de croissance .....16
a) Le modèle de croissance «Vapeur-Liquide-Solide » (modèle VLS).....17
b) Le modèle de l'instabilité Bénard Marangoni (Modèle BMI) .....18
c) Le modèle du scooter.....18
I.2.3. Elaboration de nanotubes hétérogènes.....19
a) Effet de la substitution du carbone par B et/ou N .....19

b) Voie indirecte ..... 20
c) Voie directe ..... 21
I.3. Applications ..... 24
I.3.1. Les nanotubes de carbone purs ..... 24
a) Applications liées au comportement mécanique ..... 25
b) Applications liées au comportement électrique ..... 25
I.3.2. Les nanotubes hétérogènes ..... 28
a) Propriétés électriques ..... 28
b) Sources d'émission de champ ..... 28
c) Stockage d'énergie ..... 29
d) Détection de gaz ..... 29
e) Matériaux composites ..... 30
f) Attachement de molécules et d'agrégats ..... 31
g) Bio-compatibilité et applications médicales ..... 31
I.4. Résultats de l'équipe ..... 31
I.4.1. Etude des paramètres de synthèse ..... 31
I.4.2. Détermination des conditions optimales de synthèse ..... 32
I.4.3. Synthèse de nanotubes hétérogènes $C_xN_y$ ..... 33
I.5. Conclusion ..... 34
Chapitre II : Dispositif expérimental ..... 35
II.1. Dispositif de synthèse ..... 36
II.1.1. La chambre à arc ..... 36
II.1.2. Les électrodes ..... 37
a) Méthode de préparation de l'anode hétérogène ..... 38
b) Apport des Dopants ..... 38
II.1.1. Alimentation électrique ..... 40
II.1.2. Le gaz plasmagène ..... 41

II.1.3. Amorçage de l'arc ..... 41
II.2. Diagnostics du plasma ..... 42
II.2.1. Les thermocouples ..... 42
II.2.2. Dispositif spectroscopique ..... 42
a) Rôle du prisme de Dove ..... 43
b) Le monochromateur ..... 44
c) Le détecteur CCD ..... 44
d) Dispersion et résolution spectrale. ..... 44
e) Etalonnage des intensités des raies ..... 46
II.3. Protocole d'expérimentation ..... 48
II.4. Récapitulatif des travaux antérieurs ..... 49
II.5. Diagnostic du plasma ..... 50
II.5.1. Spectroscopie d'émission des raies atomiques : méthode du diagramme de Boltzmann. 50
II.5.2. Calcul de la composition du plasma à l'ETL ..... 53
a) Équilibre Thermodynamique Local (ETL) ..... 53
b) Calcul de la composition du plasma ..... 55
II.6. Conclusions ..... 58
Chapitre III : Nano-caractérisations ..... 59
III.1. Autour de la microscopie électronique en transmission ..... 60
III.1.1. Mode d'imagerie conventionnelle à basse et haute résolution (Principe et conditions expérimentales) ..... 60
a) Formation du faisceau d'électrons incidents : ..... 62
b) Interaction du faisceau d'électrons avec l'objet : ..... 63
c) Formation de l'image : ..... 63
III.1.2. Détection annulaire en champ sombre (mode HAADF) : ..... 64
III.2. Spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X (X-EDS) ..... 65
III.3. Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) ..... 67

III.3.1. Principe ..... 67
III.3.2. Analyse quantitative par EELS ..... 69
III.3.3. Acquisition de spectres : Mode spectre-ligne/-image : ..... 70
III.3.4. Analyse multivariée : ..... 73
III.4. Spectroscopie de photoélectrons ..... 73
III.4.1. Principe ..... 74
III.4.2. Méthode d'analyse ..... 75
III.4.3. Analyse quantitative et élémentaire : ..... 79
III.5. Conclusions ..... 80
Chapitre IV : Résultats ..... 81
IV.1. Première partie : Dopage des nanotubes de carbone monofeuillets (SWCNTs) au bore .. 83
IV.1.1. Influence de la proportion du bore dans l'anode pour I = 80 A ..... 83
a) Influence sur les dépôts ..... 83
b) Influence sur le taux d'érosion de l'anode ..... 85
c) Influence sur la morphologie ..... 87
d) Influence sur la température du plasma ..... 90
IV.1.2. Influence du courant pour une faible proportion de bore (1 %at.) ..... 93
a) Influence sur les dépôts ..... 94
b) Influence sur la morphologie des produits ..... 95
c) Influence sur la température du plasma ..... 98
IV.1.3. Influence de la proportion du bore pour I = 50A ..... 100
a) Résultats antérieurs ..... 100
b) Influence sur les dépôts ..... 101
IV.1.4. Influence des différents paramètres précédemment étudiés sur la composition chimique des produits (EELS, XPS) ..... 102
a) Influence de la proportion de bore sur la composition des SWCNTs ..... 102
b) Influence du courant sur la composition des SWCNTs ..... 103

c) Recherche du bore dans les différentes zones de dépôt d'une même synthèse ..... 105

IV.1.5. Influence de la proportion des catalyseurs Ni et Y. ..... 110

a) Influence sur les dépôts ..... 111

b) Influence sur la morphologie des produits ..... 112

c) Influence sur la composition chimiques des SWCNTs (dopage) ..... 116

d) Influence sur les propriétés du plasma ..... 122

IV.1.6. Influence d'une forte proportion d'yttrium (1,2%at) associée à différentes proportions de bore ..... 123

IV.1.7. Discussion sur les caractéristiques du plasma ..... 125

Ecarts à l'ETL ..... 125

a) Influence de la proportion de bore sur les densités de $C_2$ ..... 128

b) Rapport de concentration des espèces ..... 129

IV.1.8. La température au niveau de la zone de croissance ..... 133

IV.1.9. Conclusions (1ère partie) ..... 136

IV.2. Deuxième partie : dopage au bore et à l'azote ..... 137

IV.2.1. Cas de l'air ..... 137

a) Influence sur l'érosion de l'anode et les zones de dépôt ..... 137

b) Influence sur la morphologie ..... 138

c) Conclusion ..... 139

IV.2.2. Cas du nitrure de bore hexagonal (h-BN) ..... 139

a) Influence de la proportion de BN dans l'anode sur le taux d'érosion et les zones de dépôt 139

b) Influence sur la morphologie ..... 142

c) Influence sur la température du plasma ..... 145

d) Influence de la proportion d'yttrium ..... 147

e) Etude de l'influence de la proportion de h-BN par EELS sur la composition chimique des produits de synthèse ..... 152

IV.2.3. Cas de l'azote gazeux ..... 155

a) Influence sur l'érosion de l'anode et les zones de dépôtsde la proportion 50%He -50% $N_2$ sur l'érosion ..... 156

b) Influence sur la morphologie ..... 157

c) Influence sur la température du plasma ..... 159

d) Influence de la proportion He/$N_2$ ..... 160

IV.2.4. Analyse chimique et discussion concernant le dopage au bore et l'azote ..... 165

IV.2.5. Rapport de concentration des espèces ..... 173

a) Rapport de concentration [CI]/[NiI ..... 173

b) Comparaison des profils du rapport de concentration [CI]/[NiI]dans le cas favorable à la synthèse de $C_xB_y$ et $C_xB_yN_z$ ..... 174

c) Rapport de concentration [CI]/[BI] ..... 175

d) Rapport de concentration [CI]/[NI] ..... 176

e) Rapport de concentration des radicaux CN et BN ..... 177

IV.2.6. Conclusions (2ème partie) ..... 180

IV.3. Troisième partie : Graphène ..... 181

IV.3.1. Synthèse ..... 181

IV.3.2. Caractéristiques du plasma ..... 187

a) Profils de température ..... 187

b) Densité de C2 ..... 188

IV.3.3. Conclusions (3ème partie) ..... 189

V. Conclusion Générale ..... 191

I. Annexe I : spectroscopie d'émission des bandes moléculaires : La bande de Swan. ..... 197

I.1.Modélisation du rayonnement émis par la bande (0-0) du système de Swan. ..... 198

I.1.1.Transfert radiatif. ..... 198

Elargissement Doppler ..... 200

I. 3.4. Coefficient d'absorption ..... 201

I. 3.5. Simulation de la bande de Swan.....203

Méthodes de mesure de la température rotationnelle.....204

I. 3.6. Méthode de superposition. .....204

I. 3.7. Méthode du diagramme de Boltzmann .....204

Détermination de la densité de C2.....205

Prise en compte de l'auto-absorption. .....206

I. 3.8. Problématique.....206

I. 3.9. Méthode de Calcul.....207

Annexe II : Spectre des molécules diatomiques .....213

Résolution de l'équation de Shrödinger et des termes spectraux.....213

Fonctions de partition.....214

Population des niveaux.....216

I. 3.10. Relation entre $N(n,v,K,J,\overline{p})$ et $N(T)$ .....216

I. 3.11. Relation entre $N(n,v,K,J)$ et $N(n,v)$ .....217

I. 3.12. Relation entre $N(n,v,K,J)$ et $N(n,v,K)$ .....217

I. 3.13. Relation entre $N(T)$ et $N(n,v)$ .....217

Emissivité de la bande moléculaire.....218

Couplage de type (b) de Hund.....220

Liste des Figures .....227

Liste des tableaux.....231

Références bibliographiques.....233

# Introduction générale

Les nanotubes de carbone sont des structures constituées d’un ou plusieurs feuillets de graphène (élément constitutif de base du graphite, fait d'un pavage hexagonal plan d'atomes de carbone, et donc d'un atome d’épaisseur) idéalement enroulés en cylindre (texture concentrique). En fonction du nombre de feuillets, on parle de nanotube mono-paroi (ou SWCNTs, de l’anglais *Single-Wall Carbon Nanotubes*), double parois (DWCNTs, pour *Double-Wall Carbon Nanotubes*) ou multi-parois (MWCNTs, pour *Multi-Wall Carbon Nanotubes*) lorsque les tubes sont constitués d’au moins trois feuillets de graphène concentriques.

Le nombre de feuillets formant la paroi des nanotubes est une caractéristique importante. Ainsi, les nanotubes à faible nombre de graphènes dans leur paroi tendent à s’organiser en général en faisceaux regroupant quelques nanotubes à quelques dizaines de nanotubes. Mais cette tendance est d'autant plus prononcée que le nombre de parois est faible, et elle disparaît au-delà de 3-4 graphènes. De même, leur comportement électronique est d'autant plus particulier que leur nombre dans la paroi d'un nanotube est réduit et leur diamètre petit. Pour des diamètres de SWCNTs de l'ordre de 1 à 1,8 nm de diamètre, qui sont ceux les plus couramment obtenus en particulier par la méthode de l'arc électrique, le comportement électronique dépend de leurs caractéristiques géométriques (hélicité de l’enroulement des feuillets de graphène), certains étant semi-conducteurs et d’autres métalliques. Au-delà d'un diamètre de ~16 nm cependant, tous les nanotubes ont un comportement équivalent puisque l'énergie du gap des nanotubes dont l'hélicité est telle qu'elle devrait engendrer un comportement semi-conducteur est de l'ordre de grandeur de celle apportée par la température ambiante.

Les recherches sur les nanotubes de carbone ont connu un essor considérable depuis environ vingt-cinq ans, à la suite de l'article publié par Iijima en 1991 [Iij-1]. Les premiers travaux sur ce type de matériau sont cependant plus anciens, avec des premières descriptions en 1952 [Rad-1]. Il s'agissait alors de nanotubes de carbones multi-parois (MWCNTs). Ils ont ensuite donné lieu à un grand nombre de travaux sans que soit réalisé tout leur potentiel applicatif, jusqu'en 1991 [Mon-1]. C'est avec l'obtention des premiers SWCNTs et le développement de méthodes de synthèse fiables en 1993 [Iij-2, Bet-1] que l'intérêt pour les propriétés des nanotubes et leurs applications a pris un essor définitif.

En effet, les nanotubes de carbone possèdent des propriétés mécaniques et électriques nettement supérieures à celles des autres matériaux, permettant d'envisager des applications impossibles à réaliser jusqu'à présent avec ceux-ci. Ils possèdent ainsi une mobilité électronique élevée à température ambiante : la mobilité d'un nanotube mono-paroi semi-conducteur est par exemple supérieure d'un ordre de grandeur à celle du silicium cristallin [Shi-1, Fuh-1]. Le SWCNT constitue donc un bon candidat pour la miniaturisation des dispositifs électroniques, celle-ci atteignant actuellement ses limites avec les matériaux à base de silicium. La réalisation de transistors à effet de champs de type p à partir d'un seul SWCNT semi-conducteur a ainsi été rapportée par [Pos-1], [Bac-1] et [Avo-1]. Un autre domaine d'applications concerne l'intégration dans des matériaux composites [Zhi-1].

Il existe plusieurs procédés de synthèse tels que la technique de l'arc électrique, la production par CVD (Chemical Vapour Deposition) et les différentes méthodes dérivées (CVD assistée par plasma ou PE-CVD, assisté par RF ou RFE-CVD, etc.) ou encore la méthode de synthèse par ablation laser. Ces procédés sont aujourd'hui suffisamment maîtrisés, bien que les méthodes CVD soient celles qui se développent le plus pour production en grande quantité et certaines applications commerciales, du fait de différentes caractéristiques favorables (facilité de mise en œuvre, changement d'échelle, procédé en continu…). La majorité des propriétés des nanotubes de carbone peuvent être prédites et démontrées. Les procédés de synthèse eux-mêmes ne font donc plus l'objet de recherches intensives, et les travaux récents portent essentiellement sur l'utilisation des nanotubes [Mon-2].

Cependant, malgré leurs propriétés nettement supérieures à celles des autres matériaux dans bien de domaines, il subsiste des verrous technologiques empêchant leur utilisation pour un certain nombre d'applications. En particulier, quel que soit le procédé de synthèse il n'est pas possible de produire un ensemble de nanotubes présentant les mêmes propriétés électroniques : pour un même lot, environ 1/3 des nanotubes sont métalliques, les autres étant semi-conducteurs. Il est donc nécessaire après la synthèse de procéder à un tri selon le comportement métallique ou semi-conducteur. Cette étape représente un coût important, empêchant une utilisation commerciale rentable en électronique. Une autre difficulté concerne l'absence de procédé permettant de déposer des SWCNTs sur une grande variété de substrats avec un contrôle précis de la densité, de la position, et de l'orientation des nanotubes.

Depuis quelques années, les travaux de recherche se sont donc portés sur une nouvelle génération de nanotubes, appelés "méta-nanotubes" [Mon-2]. Les nanotubes de carbone peuvent – et le plus souvent doivent – en effet être modifiés de différentes manières, que ce soit lors de la synthèse ou par un traitement par voie chimique. Ces méthodes mettent à profit la nature polyaromatique de la structure des nanotubes. Dans le cadre des applications en électronique, les travaux ont notamment porté sur le dopage de la structure électronique. Celui-ci peut être réalisé par insertion des dopants dans ou entre les nanotubes, par ajout d'un groupe fonctionnel ou par substitution d'atomes de carbone par des hétéroatomes. Plus généralement sur la base d'un nanotube de carbone, il est possible de réaliser de nombreuses fonctions, donnant naissance à une nouvelle famille de matériaux.

En fonction du mode d'insertion de ces nouvelles structures il est possible de distinguer plusieurs familles de "méta-nanotubes" :

- Dans le cas des *nanotubes dopés*, des éléments ou composés donneurs ou accepteurs d'électrons tels que Br2, K ou Rb sont insérés. Ils peuvent se trouver entre les fagots de nanotubes mono-parois ou entre les couches de graphène de nanotubes multi-parois.
- Les *nanotubes fonctionnalisés* sont des nanotubes auxquels des fonctions chimiques sont ajoutées par liaisons covalentes par exemple.
- Les *nanotubes décorés* sont des nanotubes recouverts de composants ajoutés sous forme de dépôt. Il peut s'agir de nanoparticules, de polymères ou de biomolécules comme l'ADN.

- Dans le cas des *nanotubes remplis*, la cavité interne des tubes est utilisée pour insérer des phases dont la nature est adaptée à l'application visée (donneur ou receveur d'électrons, catalyseur molécules bioactives…). Il n'existe pas ou peu de liaison (forces de van de Waals) entre l'élément inséré et le nanotube.
- Les *nanotubes hétérogènes*, enfin, sont des nanotubes pour lesquels des atomes de carbone du réseau graphénique hexagonal sont partiellement ou totalement substitués par des hétéroatomes, le plus souvent de l'azote et/ou du bore, plus rarement et plus récemment du soufre ou du phosphore. Cette substitution entraîne la modification de la structure électronique et donc du comportement électronique, comme de conférer un comportement métallique à l'ensemble des nanotubes produits. La réactivité chimique spécifique des hétéroatomes substitués peut également être mise à profit pour développer et appliquer une chimie de fonctionnalisation particulière. Contrairement aux autres types de méta-nanotubes l'ajout des éléments n'est pas réversible.

C'est sur cette dernière catégorie de méta-nanotubes – les nanotubes hétérogènes - que porte le travail réalisé au cours de cette thèse. Cependant, comme pour les nanotubes "génériques", il existe plusieurs procédés pour substituer les atomes de carbone des graphènes par d'autres éléments. La substitution peut être effectuée après la synthèse (par traitement thermique sous atmosphère réactive par exemple), ou pendant celle-ci dans le cas des techniques de l'ablation laser ou de l'arc électrique. C'est cette dernière voie, déjà appliquée à la synthèse de nanotubes multi-parois mais peu usitée pour la synthèse de nanotubes mono-paroi hétérogènes, que ce travail de thèse a choisi d'explorer. Les travaux présentés ici portent donc sur la synthèse par arc électrique de nanotubes substitués au bore et/ou à l'azote. Ils s'inscrivent dans la continuité des études menées depuis une quinzaine d'années à Toulouse au sein d'une collaboration récurrente entre le LAPLACE et le CEMES, les derniers résultats ayant permis de démontrer la possibilité de synthétiser des nanotubes mono-paroi de type $CN_x$, dopés à l'azote [Ram-1]. La technique de l'arc électrique présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre, d'être capable de générer une grande variété de nanoformes de carbone (SWCNTs, DWCNTs, MWCNTs, fullerènes, coques, suies, qui peuvent toutes révéler un certain potentiel applicatif à un moment donné) et de permettre d'agir sur de nombreux paramètres opératoires tels que la composition des électrodes utilisées (nature des dopants), la pression dans le réacteur de synthèse, le courant, la distance inter-électrodes ou le gaz plasmagène employé. L'originalité de l'approche retenue consiste à établir la corrélation entre les propriétés du plasma et la morphologie des structures obtenues afin de déterminer les conditions

favorables pour la synthèse du matériau voulu. Pour chaque condition opératoire, le diagnostic du plasma est réalisé et les produits sont caractérisés en microscopie électronique par transmission. La validation de la substitution a demandé une attention particulière afin de s'assurer que les hétéroatomes se trouvaient bien dans le réseau graphénique et non pas sous forme d'impuretés à proximité des tubes. Cette étude a ainsi permis de mettre en évidence la synthèse de nanoparticules de nitrure de bore et de graphènes dopés au bore. Ces matériaux, s'ils sont différents des nanotubes hétérogènes constituant le principal sujet de cette étude, peuvent également avoir un intérêt scientifique et applicatif.

Le premier chapitre de cette thèse sera consacré à une présentation de l'état de l'art sur les nanotubes de carbone et plus particulièrement les nanotubes hétérogènes. Après un rappel des propriétés du carbone et des caractéristiques des nanotubes purs et hétérogènes, les différentes méthodes de synthèse et de substitution seront présentées. Les applications seront ensuite évoquées pour mettre en avant l'intérêt que représentent les nanotubes hétérogènes par rapport aux nanotubes de carbone pur en particulier concernant les propriétés électroniques. Enfin les derniers résultats obtenus dans l'équipe seront évoqués pour permettre de situer le présent travail.

Le second chapitre décrira dans un premier temps l'ensemble du dispositif expérimental, ses différentes composantes autour du réacteur, et les paramètres de la synthèse. Il décrit ensuite les méthodes de diagnostic utilisées pour caractériser le plasma en température et concentration des espèces.

Il sera suivi d'un troisième chapitre dédié aux différentes techniques utilisées pour caractériser les produits de la synthèse, en se focalisant sur l'analyse chimique (globale, et locale). En sus des principes et des détails expérimentaux, il fournit des exemples de spectres pouvant servir de référence.

Le dernier chapitre présentera les résultats pour les expériences ayant visé à obtenir des nanotubes mono-parois dopés au bore dans un premier temps, puis pour les expériences ayant visé à obtenir des nanotubes mono-parois dopés à la fois par B et par N.

Le mémoire terminera par une conclusion générale, associée à des perspectives.

*Chapitre I - Etat de l'art*

## Sommaire :

I.1. Les nanoformes de carbone et de nitrure de bore …… ……7.
I.2. Synthèse des nanotubes de carbone……12.
I.3. Applications……24.
I.4. Résultats de l'équipe……31.
I.5. Conclusion ……34.

# I.1. Les nanoformes de carbone et de nitrure de bore

## I.1.1. Les éléments de base

### a) Le carbone

Le carbone est le sixième élément de la classification périodique de Mendeleïev, appartenant à la famille des cristallogènes. Sa configuration électronique dans l'état fondamental est $1s^2 2s^2 2p^2$ et il possède 4 électrons sur sa couche de valence. Il est capable d'établir des liaisons simples (de type $\sigma$) et des liaisons doubles ou triples (de type $\pi$) et peut former de nombreuses molécules, dites molécules organiques. C'est l'élément de base de la chimie dite du carbone qui inclut les molécules constitutives de la chimie du vivant. Industriellement on peut obtenir du carbone pur à partir d'hydrocarbures d'origine fossile ou issus de la biomasse ou encore synthétiques, soit par carbonisation lente (on obtient des cokes, des carbones vitreux, …), soit par craquage thermique du précurseur gazeux ou vaporisé (on obtient du carbone pyrolytique, des noirs de carbone…). Il existe sous trois formes allotropiques selon son degré d'hybridation, le graphite (pur $sp^2$) qui est la forme stable dans les conditions ambiantes, le diamant (pur $sp^3$) qui se forme pour des conditions de température et de pression très élevées, et les carbynes (pur $sp$) qui constituent des chaînes linéaires dont l'existence a été longtemps controversée. Le graphite est en fait constitué de feuillets de graphène (réseau plan constitué d'atome de carbone agencés en pavage hexagonal), structure pouvant être la base des nombreuses nanoformes carbonées découvertes depuis une trentaine

d'années : fullerènes, nanotubes, graphènes isolés … Chacune pouvant être parfois qualifiée (souvent à tort [Mon-3]) comme autant de nouvelles formes allotropiques du carbone.

**b) Le bore et l'azote**

Les deux éléments encadrant le carbone dans la classification périodique de Mendeleïev sont le bore (plus léger : numéro atomique Z = 5) et l'azote (plus lourd : Z = 7). Le bore et l'azote possèdent un rayon atomique similaire à celui du carbone et se comportent avec cet élément comme un accepteur ou un donneur d'électrons, respectivement.

**Propriétés du bore**

Le bore est un métalloïde se trouvant dans la nature sous forme combinée notamment au sodium et à l'oxygène, les principaux gisements se trouvant aux Etats-Unis (borax : $Na_2B_4O_7.10H_2O$) et en Turquie (kernite : $Na_2B_4O_7.4H_2O$). Il possède cinq électrons (un de moins que le carbone) et seulement trois sur sa couche de valence avec une configuration électronique $2s^2 2p^1$. Comme le carbone, il existe sous deux formes allotropiques, l'une amorphe et l'autre métallique. Dans ce dernier cas, la conductivité électrique à température ambiante est faible. Il peut également former des liaisons covalentes.

**Propriétés de l'azote**

L'azote gazeux est le constituant principal de l'atmosphère terrestre (78% en volume). Il appartient à la famille des pnictogènes. Bien qu'il possède un électron de plus que le carbone, comme le bore, il n'en possède que trois sur sa bande de valence, sa configuration électronique étant $2s^2 2p^3$. Il forme des liaisons covalentes (hybridées) similaires à celles du carbone s'établissant avec ses électrons de valence. Trois types d'hybridation sont possibles :

- l'hybridation $sp^3$ pour laquelle les quatre orbitales constituent un tétraèdre comme pour le carbone $sp^3$. Un électron est apparié avec un autre électron d'une orbitale $sp^3$, formant une paire d'électrons libres, tandis que les trois autres électrons forment une liaison covalente ;
- l'hybridation $sp^2$ pour laquelle trois orbitales sont hybridées $sp^2$ et une non hybridée $sp$ ; le dernier électron de valence forme une paire libre avec un électron, soit d'une orbitale $sp^2$, soit d'une orbitale $2p$ ;
- l'hybridation $sp$ pour laquelle la liaison est triple, comme avec le carbone dans le cas des cyanures ($|C{\equiv}N|^-$).

### I.1.2. Structures de base

#### a) Le graphène

Le graphene a reçu toute l'attention de la communauté scientifique depuis la confirmation expérimentale de son existence, la caractérisation du graphène isolé ayant notamment valu le prix Nobel de physique en 2010 à Andre Geim et Konstantin Novoselov. En effet les prédictions faites auparavant par Pierle, Landau et Novoselov avaient montré que le graphène est une phase thermodynamiquement non stable au même titre que le diamant. Le graphène est constitué d'atomes de carbone organisés selon un réseau périodique de cycles hexagonaux, chaque atome étant distant de 1,42 Å. Trois des quatre liaisons des atomes sont de type σ, reliées aux trois atomes de carbone voisins ; la quatrième est de type π et orientée vers l'extérieur du réseau. C'est notamment la combinaison des orbitales *s*, $p_x$ et $p_y$ constituant la liaison σ qui lui confère sa stabilité, le graphène constituant la forme allotropique stable du carbone dans les conditions normales de température et de pression. Le graphite, étant lui-même constitué de feuillets de graphène superposés possède des propriétés déjà mises à profit dans de nombreuses applications, comme par exemple pour les lubrifiants du fait de ses propriétés tribologiques (huiles « au graphite »). Le graphène possède également une résistance mécanique très élevée, supérieure d'un à deux ordres de grandeur à celle de l'acier et un module de Young très élevé (≈ 1,0 TPa). Sa conductivité électrique est également élevée du fait de sa grande mobilité intrinsèque de porteurs (200 000 $cm^2v^{-1}s^{-1}$) [Bol-1,Mor-1] et sa conductivité thermique est importante (≈ 5000 $W.m^{-1}K^{-1}$) [8]. Enfin il possède une très bonne transmittance optique (~ 97,7%) [Zhu-1]. Ainsi de nombreuses applications de ce matériau sont à l'étude, comme la spintronique (utilisant le spin des électrons pour transmettre de l'information) [Sen-1, Dlu-1], les systèmes nanoélectromécaniques (détecteurs de mouvement, de contrainte…) [Res-1] ou la détection de molécules comme l'ADN [Wan-1].

#### b) Les nanotubes de carbone

Ainsi que rappelé dans l'introduction générale, les nanotubes de carbone sont constitués de feuillets de graphène enroulés de manière à former un tube ; dans le cas de nanotubes multi-parois les différentes couches de graphène sont parallèles et concentriques. Cependant, un agencement des graphènes dans les parois des nanotubes autre que concentrique est également possible, c'est la configuration en "arête de poisson" (*herringbone* en anglais). Enfin, des graphènes peuvent cloisonner de façon plus ou moins périodiques la cavité interne du tube, c'est la texture en

"bambou". Ces différentes textures sont conditionnées par les paramètres de la synthèse. Comme le graphène, cette structure peut se former spontanément si la température est suffisante (~800-1200 °C). On considère ainsi que des nanotubes de carbone ont été synthétisés depuis la maîtrise du feu, mais en présence d'atmosphère oxydante (à l'air) les nanotubes sont rapidement détruits. Actuellement la synthèse des nanotubes de carbone purs dans leurs différentes nuances est bien maîtrisée et les travaux portent désormais sur l'élaboration d'une nouvelle génération de nanotubes appelés « méta-nanotubes » (voir l'introduction générale). Pour la catégorie des hétéro-nanotubes, qui fait l'objet des travaux rapportés dans cette thèse, l'insertion des hétéroatomes, même si elle peut ne modifier en rien les paramètres du réseau puisque la substitution peut se faire atome pour atome sans changer notablement les distances de liaison, crée des hétérogénéités locales qui modifient leurs propriétés mécaniques, chimiques et électroniques. Concernant ce dernier aspect, la modification dépend du mode de liaison et de l'élément considéré : il peut être soit donneur de type n, soit accepteur de type p. Dans le premier cas, l'atome apporte des électrons supplémentaires, constituant une bande donneuse. La substitution accroît alors le nombre de niveaux d'énergie proches du niveau de Fermi en fonction du taux de substitution dans le tube [Cze-1]. Dans le second cas, l'atome ajouté admet un électron de moins que la matrice de carbone ce qui laisse un état vacant dans la bande de valence. Il est ainsi possible de créer un trou et de former une bande acceptrice avec des états d'énergie localisés au-dessous du niveau de Fermi. On voit donc l'intérêt de pouvoir réaliser soit un dopage de type p (cas des atomes de bore), soit de type n (cas des atomes d'azote) pour les applications en électronique. La jonction p-n est en effet à la base des diodes et transistors dont sont constitués les systèmes électroniques (portes logiques, mémoires…) actuellement réalisés à partir de silicium.

### c) Le nitrure de bore

Le nitrure de bore, de formule chimique BN, peut s'organiser selon des structures similaires au graphite et au diamant, avec une alternance d'atomes de bore et d'azote dans le réseau cristallin. De même, on peut obtenir des feuillets de nitrure de bore similaires au graphène (avec presque le même paramètre de maille), le nitrure de bore hexagonal étant l'homologue du graphite. Il n'a cependant pas d'électrons délocalisés, et il présente donc à la fois une résistivité électrique élevée et une forte conductivité thermique. L'identité de structure entre le graphène vrai et le "graphène de BN" combinée aux possibilités de substitution déjà mentionnées laisse penser qu'il devrait exister un continuum de composition $C_xB_yN_z$ allant du carbone pur au BN pur, mais un tel continuum n'a pour l'instant été identifié que partiellement.

Comme dans le cas du carbone il existe des nanotubes de nitrure de bore. Du point de vue électronique, les nanotubes de nitrure de bore sont des semi-conducteurs à large bande interdite (4,5 à 6 eV). De tels nanotubes ont été synthétisés pour la première fois peu de temps après les premiers nanotubes de carbone par Chopra et al. [Cho-1]. On en trouve désormais de commercialisés (Société BNNT).

### I.1.3. Paramètres caractéristiques des nanotubes de carbone

Le premier critère de classement des différentes catégories de nanotubes de type concentrique est le nombre de parois. Les nanotubes mono-paroi ne sont constitués que d'un seul feuillet de graphène tandis que les nanotubes multi-parois sont composés de plusieurs graphènes concentriques. Pour un très grand nombre de parois, les propriétés tendent à se rapprocher de celles du graphite. A l'inverse, lorsque le tube n'est composé que de deux feuillets concentriques, le comportement se rapproche des nanotubes mono-parois. Cette dernière catégorie est donc parfois classée à part sous le terme de nanotubes bi-paroi.

Par ailleurs les nanotubes de carbone se caractérisent par un très grand rapport entre leur longueur $l$ et leur diamètre $d$ (facteur de forme) ce qui permet de les considérer comme des matériaux unidimensionnels. En effet, un feuillet de graphène étant constitué d'un réseau cristallin d'une épaisseur égale à celle d'un atome, le diamètre des nanotubes varie de l'ordre de 1 nanomètre pour les nanotubes mono-paroi à quelques dizaines de nanomètres pour les nanotubes multi-parois. En revanche leur longueur peut être beaucoup plus importante, en générale supérieure à 1 micron et pouvant atteindre plusieurs dizaines de centimètres [Zha-1].

Outre le diamètre, la longueur et le nombre de feuillets, les nanotubes sont caractérisés par un angle définissant la direction de l'enroulement du feuillet de graphène par rapport au réseau cristallin, appelé angle d'hélicité θ. Il est en effet possible de définir deux vecteurs directeurs $\mathbf{a_1}$ et $\mathbf{a_2}$ associés aux directions caractéristiques des hexagones formant la structure en "nid d'abeille" du graphène (voir ***Figure I-1*** ). Si on associe un repère (**Ch**, **T**) à la direction d'enroulement du tube (l'axe du tube étant parallèle à **T**), θ est défini comme l'angle entre les vecteurs **Ch** et $\mathbf{a_1}$. Les nanotubes sont alors classés selon la valeur de l'angle d'hélicité :

- si θ = 0° ($\boldsymbol{C_h}$ et $\boldsymbol{a_1}$ ont la même direction), le nanotube est dit en structure "zig-zag"
- si θ = 30° le nanotube est dit en structure "fauteuil" ou "chaise" (*armchair* en anglais).
- Pour toute autre valeur de θ le nanotube est dit "chiral".

On peut également définir la direction d'enroulement des tubes en décomposant le vecteur $\boldsymbol{C_h}$ dans le repère ($\boldsymbol{a_1}$, $\boldsymbol{a_2}$) avec les scalaires $n$ et $m$, appelés nombres de chiralité : $\boldsymbol{C_h} = n.\boldsymbol{a_1} + m.\boldsymbol{a_2}$. Les nanotubes de type "zig-zag" correspondent alors au cas où $m = 0$ et les nanotubes "fauteuil" au cas où $n = m$.

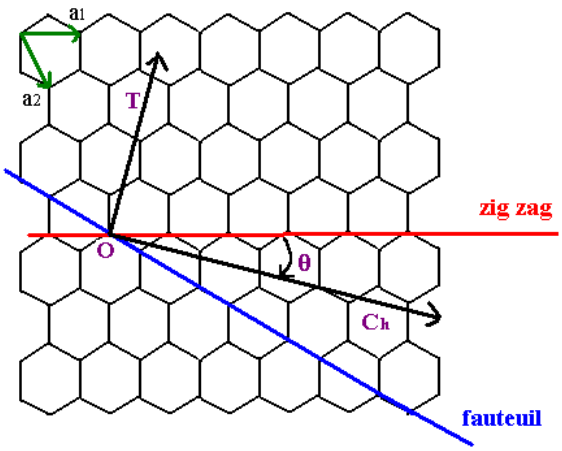



*Figure I-1 : Repères associés à la structure atomique du graphène pour la construction d'un nanotube monoparoi*

Cette différence de configuration géométrique se traduit par des propriétés différentes en termes de conductivité électrique : un nanotube a un comportement métallique si la somme $2.n + m$ est un multiple de trois. C'est donc le cas des nanotubes "fauteuil" ($n = m$ donc $2n + n = 3n$), par contre les autres nanotubes (chiraux ou zig-zag) sont soit métalliques, soit conducteurs. Lors de la synthèse des nanotubes dans les conditions standards, en particulier par arc électrique, aucune forme n'est privilégiée et on considère que les nanotubes métalliques en représentent environ un tiers.

## I.2. Synthèse des nanotubes de carbone

Comme pour toute technique d'élaboration de matériau, l'optimisation de la production de nanotubes nécessite la compréhension des mécanismes de leur synthèse. Il est à noter que si on considère un nanotube de carbone comme au moins un feuillet de graphène enroulé, ce dernier n'est pas un précurseur des nanotubes. Les mécanismes de formation de ces deux matériaux sont différents, de même que les conditions optimales de synthèse. Après une présentation des méthodes

de synthèse de nanotubes de carbone pur, les modèles théoriques de croissance seront présentées. Une troisième partie sera dédiée spécifiquement aux nanotubes hétérogènes.

### I.2.1. Méthodes de synthèse des nanotubes de carbone purs

Les nanotubes de carbone sont produits à partir d'une source de carbone solide ou gazeuse selon les procédés. Les premiers travaux de synthèse de nanotubes ont utilisé la technique dite de *Catalytic Chemical Vapor Deposition* (CCVD), mais c'est par la méthode de l'arc électrique que les premiers SWCNTs ont été synthétisés [Iij-2, Bet-1]. Plusieurs autres méthodes de synthèse ont été développées ensuite, parmi lesquelles certaines ont atteint la maturité industrielle, d'autres sont restées des méthodes de laboratoire ou le sont redevenues, d'autres encore ont été abandonnées. Toutes ces méthodes se divisent en deux catégories, les procédés dits "basse température" (T < 1300 °C) comme la CCVD, qui ont les faveurs de la production commerciale actuelle, pour l'essentiel, et ceux dits "haute température" (T > 3000°C) comme la technique de l'arc électrique. Chacune présente des avantages et des inconvénients.

#### a) Les techniques à basse température

La méthode de dépôt chimique en phase vapeur assistée par catalyse ou CCVD consiste à chauffer (entre 800 et 1200°C) un hydrocarbure gazeux (éthylène, méthane…) dans un four avoisinant généralement la pression atmosphérique. Le catalyseur est déposé sur un substrat sur lequel le flux de gaz passe en continu (lit fixe, qui sera privilégié si une croissance orientée en tapis est recherchée par exemple), ou est incorporé à une poudre-support fine mise en suspension dans un four vertical (lit fluidisé, si l'on recherche essentiellement les hauts rendements et la production en continu). Un grand nombre de métaux peuvent être utilisés comme catalyseurs, mais les métaux de transition (Fe, Ni, Co) sont privilégiés, parfois associés à un autre élément (Mo par exemple) car ce sont ceux qui ont les meilleurs rendements et le meilleur pouvoir structurant. Au bout d'un temps variable dépendant de la rampe et de la température finale, on obtient la formation de nanotubes de carbone sur le substrat (ou la poudre fluidisée). Cette technique permet de produire des nanotubes multi-parois, mais également mono-parois, avec un rendement élevé [Haf-1, Min-1, Gru-1]. L'aptitude de cette méthode à former des SWCNTs dépend de la taille des catalyseurs utilisés, une dimension de l'ordre du nanomètre étant requise [Mon-4]. Elle implique donc de surcroît de maîtriser la synthèse de ces nanoparticules. De nombreuses variantes de cette technique ont été développées, consistant à dismuter du CO plutôt que de craquer un hydrocarbure (procédé HipCO), ou à assister l'apport d'énergie thermique du four par une autre source (plasma, radio-fréquence,

etc.), le but étant par exemple de diminuer la température du substrat pour la rendre compatible avec certaines applications. D'autres méthodes exploratoires à basse température incluent la synthèse à partir de polymères ou l'irradiation d'un disque de carbone "amorphe" [Yam-1].

Les techniques de synthèse par CCVD permettent d'obtenir des MWCNTs avec des caractéristiques géométriques (longueur, diamètre), morphologiques (nanotubes "droits", hélicoïdaux) et texturales (concentrique, *herringbone*, bambou) présentant une relativement bonne uniformité. En revanche, la qualité nanotexturale (c'est-à-dire le degré de perfection des graphènes [Mon-5]) est moins bonne qu'avec les techniques à haute température. Pour les SWCNTs (et DWCNTs) il y a une tendance à la situation contraire, et si leur structure est bonne, les méthodes de type CVD donnent en principe une certaine dispersion en diamètre, qui tire son origine de la difficulté de contrôler une nucléation de particules de catalyseurs de tailles monodisperses.

### b) Les techniques à haute température

Les techniques à haute température sont basées sur l'obtention de carbone en phase vapeur (soit au-dessus de sa température de sublimation à 4100 K), les nanotubes se formant lors de la condensation des éléments présents. Contrairement aux méthodes CCVD le procédé permet de produire des nanotubes multi-parois même en l'absence de catalyseurs (c'est ce qui a fait le succès du papier séminal d'Iijima [Iij-1]). Pour la formation de nanotubes mono-parois, en revanche, l'apport de catalyseur est nécessaire [Iij-2, Bet-1].

#### i) L'arc électrique

La méthode de l'arc électrique est basée sur l'utilisation d'un arc établi entre deux électrodes en graphite dans une enceinte remplie de gaz inerte à pression légèrement réduite (quelques dizaines de kPa). Le carbone est sublimé au niveau de l'anode consommable (déplacée en continu pour garder une distance inter-électrode constante) contenant également les catalyseurs. Les nanotubes de carbone se forment autour de l'arc dans une zone où la température atteint une valeur compatible avec leur formation, cette région étant dénommée "zone de croissance". A l'inverse de l'anode, qui se consume, la cathode se recouvre, au cours du processus, d'un dépôt contenant les nanotubes. Le dépôt à la cathode désigne celui qui se forme à l'extrémité de l'électrode, la collerette faisant référence au dépôt sur ses parois. Outre la formation de suies sur la partie inférieure du réacteur,

une structure filamentaire semblable à de la toile d'araignée (*web* en anglais) se forme au niveau de la partie supérieure du réacteur. Cette technique, qui a été la première utilisée par Iijima en 1991 [Iij-1] connaît de nombreuses variantes par le type de catalyseurs utilisés (nickel, cobalt, yttrium, fer…), la nature du gaz (hélium, azote, hydrogène…) ou la position des électrodes (selon un axe vertical ou horizontal). Par ailleurs, il existe deux modes de préparation de l'anode contenant les catalyseurs, l'un conduisant à des anodes dites homogènes et l'autre à des anodes hétérogènes. Pour le premier, l'électrode est obtenue à partir de poudres de graphite et de catalyseurs assemblés par un processus de frittage. Les anodes hétérogènes, quant à elles, sont obtenues à partir d'une anode en graphite massif dans lequel on perce un trou (selon l'axe de l'électrode) qui est ensuite rempli d'un mélange de graphite et de catalyseurs pour obtenir la composition globale souhaitée. La méthode de l'arc électrique est relativement simple et peu onéreuse à mettre en place et permet le contrôle de nombreux paramètres (courant, pression, distance inter-électrodes…) conditionnant la synthèse des nanotubes et certaines de leurs caractéristiques. Bien que basée sur un processus discontinu (lorsque l'anode est entièrement consommée il faut éteindre l'arc et la remplacer), un rendement satisfaisant peut être obtenu (de 40 à 60% des produits recueillis) aussi bien avec des SWCNTs qu'avec des MWCNTs. Sauf cas particulier, les MWCNTs (exclusivement de type concentrique, souvent bambou), bien que d'excellente qualité nanotexturale, sont peu utilisés car très courts (quelques micromètres ou moins). Les SWCNTs sont également d'excellente qualité. Le principal avantage de cette méthode est de pouvoir synthétiser une grande variété de produits et d'en contrôler les propriétés. Un inconvénient, cependant, est la présence inévitable, et en proportion variable, de phases indésirables diverses (particules de catalyseur en abondance, carbone amorphe, coques graphéniques, carbones graphéniques faiblement organisés, fullerènes…), ce qui oblige à des traitements ultérieurs de purification drastiques.

#### ii) L'ablation laser

La technique de l'ablation laser est basée sur l'irradiation par un faisceau laser d'un disque de graphite contenant le catalyseur et placé dans un four sous atmosphère d'hélium. Le carbone sublimé se condense ensuite comme dans le cas de la technique de l'arc électrique, la formation de nanotubes étant obtenue selon les catalyseurs utilisés. On distingue également plusieurs variantes selon le type de rayonnement laser, le type de gaz ou le dispositif de condensation. L'irradiation peut être pulsée (avec par exemple un laser de type Nd-YAG à une longueur d'onde de 532 nm pour une énergie de 30 mJ pendant 5 ns par tir) ou continu (avec par exemple un laser $CO_2$ de 250 W continu à une longueur d'onde de de 10,6 µm). Un double système de lasers pulsés à deux

fréquences différentes [The-1] a pu également être employé. Cette méthode présente l'avantage de fournir des nanotubes d'une grande qualité, associés à une quantité moindre de phases parasites que dans la méthode par arc. Elle a un moment été une méthode de production commerciale, mais elle est désormais abandonnée en raison de son coût élevé et son peu de flexibilité, et elle est également de moins en moins usitée en laboratoire.

#### iii) Utilisation de l'énergie solaire

Une méthode apparentée faisant appel à l'énergie solaire concentrée par un jeu de miroirs (au four solaire d'Odeilho) a été explorée pendant un temps [Gui-1, Gui-2]. Dans ce cas la cible est un mélange de graphite et de poudres de catalyseurs, le matériau étant sublimé dans une atmosphère inerte. Les suies formées contenant les nanotubes sont aspirées par un flux de gaz inerte et collectées au niveau d'un filtre.

#### iv) Les torches ICP

Pour pallier l'inconvénient d'un processus discontinu, une autre méthode consiste à utiliser une torche fonctionnant en continu [Kim-1]. Le plasma est créé par couplage inductif (*Inductive Coupled Plasma* en anglais, ou ICP) au moyen de bobinages émettant un rayonnement radiofréquence, sans nécessiter d'électrodes. L'apport de précurseurs (carbone, catalyseurs) peut ainsi être indépendant de la création du plasma. Il est généralement injecté sous forme de flux gazeux au centre du dispositif, selon l'axe de la torche. Le gaz plasmagène et un gaz de stabilisation, destiné à refroidir et protéger les éléments constitutifs de la torche sont également injectés à ce niveau. Les nanoparticules se forment lors du refroidissement du gaz dans une seconde section du dispositif, un troisième étage étant ensuite destiné à collecter les produits obtenus. Ce type de dispositif, plus complexe, permet d'atteindre des taux de production de l'ordre de 100 g/h.

### I.2.2. Modèles de croissance

Bien que les nanotubes de carbone fassent l'objet de très nombreuses recherches tant sur le plan théorique qu'expérimental depuis plus de deux décennies, le mode de formation catalytique des nanotubes mono-parois (et également multi-parois, sans catalyseur) dans les méthodes haute température n'est encore pas entièrement connu. Des travaux ont permis d'améliorer la compréhension du rôle des catalyseurs dans la croissance des nanotubes et les mécanismes de synthèse mais des recherches pourraient encore être nécessaires pour comprendre complétement le processus de nucléation des nanotubes à la surface du catalyseur. Les mécanismes sont en revanche

assez bien établis pour ce qui est de la croissance catalytique des nanotubes pour les méthodes basses température, qui se basent pour l'essentiel sur un mécanisme de type VLS (voir ci-dessous) largement développé dans les années '80 (pour la croissance de ce qui était appelé à l'époque les *vapor-grown carbon fibers* ou VGCFs, qui ne sont que des nanotubes de carbone multi-parois recouverts par un dépôt post-croissance de carbone pyrolytique) par plusieurs équipes menées par Oberlin, Endo, Tibbetts,… Dans ce mécanisme, les espèces carbonées gazeuses sont dissociées par le catalyseur, transitent à travers sa masse (si liquide) ou à sa surface (si solide), puis sont expulsées en continu sous une forme polyaromatique plus stable formant le nanotube. En sus de ses dimensions, qui détermineront si le nanotube formé sera du type SWCNT, DWCNT, ou MWCNT, La nature chimique et l'état du catalyseur (liquide, solide, amorphe, cristallisé) influencent grandement le type textural du nanotube formé.

Les trois principaux modèles de croissance **des nanotubes monoparois dans les méthodes impliquant des hautes températures** sont décrits dans cette partie.

### a) Le modèle de croissance «Vapeur-Liquide-Solide » (modèle VLS)

Sur la base des mécanismes décrits dans le cas des VGCFs, un modèle a été développé par Y. Saito [Sai-3, Sai-4] pour expliquer la croissance des SWCNTs à haute température. Ce modèle, dénommé "Vapeur-Solide-Liquide" ou VLS a été ensuite repris par J. Gavillet [Gav-1, Gav-2]. Pour une température très supérieure à 3000°C, les atomes de carbone se trouvent mélangées aux vapeurs métalliques des catalyseurs. Lorsque la température diminue le métal se condense sous forme de gouttelettes de métal liquide dans lesquelles le carbone présente une forte solubilité. Lorsque le refroidissement de ces gouttelettes très riches en carbone se poursuit la solubilité diminue et il se produit alors une ségrégation du carbone. Selon les conditions de refroidissement, des couches graphitiques se forment en surface des gouttes avec une structure concentrique en forme d'oignon où des bulles de carbone se forment en surface. L'apport d'atomes de carbone environnant assure alors leur croissance sous la forme de nanotubes.

En fait la formation des nanotubes se fait en deux étapes, liées à la différence de température de solidification entre le carbone et les métaux. Le premier se solidifiant pour une température plus élevée, on observe d'abord des agrégats de carbone puis l'apparition de gouttelettes de métal liquide. C'est au cours de cette première étape que les agrégats de carbone, peu denses, passent en solution 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). Une trempe 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. C'est la proximité des différents nanotubes en croissance à la surface de la particule de catalyseur qui génèrent leur agrégation en faisceaux.

#### b) Le modèle de l’instabilité Bénard Marangoni (Modèle BMI)

Dans ce modèle 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 [Lar-1, Lar-2]. 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.

#### c) Le modèle du scooter

Ce modèle s’appuie sur le fait que la croissance des nanotubes de carbone se ferait à partir d’extrémités ouvertes, malgré l’existence consécutive de liaisons pendantes très défavorables [The-1]. Un atome de catalyseur, issue de la phase vapeur, subit une physisorption sur la tranche du graphène constituant l’extrémité ouverte d’un nanotube en croissance, puis 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. En se basant sur des considérations énergétiques, la structure de nanotube la plus stable correspondrait à la configuration de type fauteuil (m = n = 10) pour un diamètre de ~1,35 nm. Ce modèle est cependant peu probable car il n'a jamais reçu de support expérimental fort, et est peu performant por décrire les premiers stades de la croissance, i.e., la nucléation du nanotube.

### I.2.3. Elaboration de nanotubes hétérogènes

Les nanotubes hétérogènes sont obtenus par substitution d'atomes de carbone par d'autres atomes comme du bore, de l'azote, du soufre ou encore du phosphore dans le réseau graphénique. D'une manière générale les techniques sont similaires à celles employées pour la synthèse des nanotubes de carbone pur, mais on distingue deux types de procédés : la voie indirecte pour laquelle on effectue la substitution sur des nanotubes de carbone pur synthétisés au préalable et la voie directe qui réunit la synthèse et la substitution en une seule étape (méthode in situ). Pour cette dernière, si un certain nombre de résultats concernant la substitution par l'azote est disponible dans la littérature, les travaux portant sur le bore sont moins nombreux. En effet, cet élément a la propriété d'inhiber la croissance des nanotubes de carbone, ce pourquoi les raisons ne sont pas claires.

#### a) Effet de la substitution du carbone par B et/ou N

Du fait de la similarité entre le graphène et les feuillets de BN, ces deux éléments peuvent être incorporés dans un réseau de carbone $sp^2$ sans en affecter significativement l'arrangement atomique. Plusieurs travaux expérimentaux dont les principaux résultats sont présentés ci-dessous ont montré la possibilité de réaliser la substitution avec du bore et/ou de l'azote sur des nanotubes de carbone mono-parois. Dans le cas des nanotubes mono-parois substitués par l'azote, deux types de liaison CN peuvent exister (au lieu de 3 dans le graphène plan, voir ***Figure I-2***).

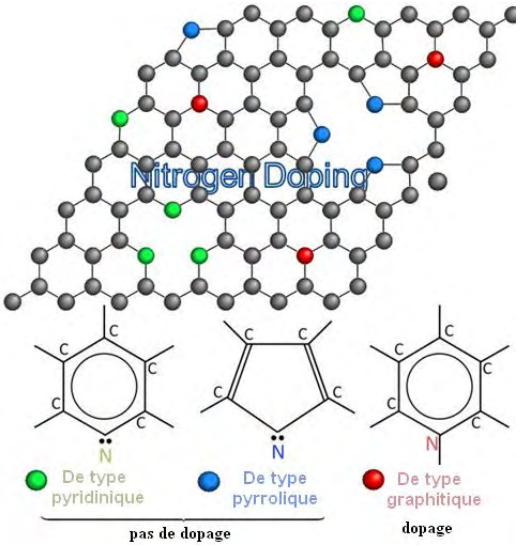



*Figure I-2 : Les différentes possibilités d'insertion de l'azote dans un graphène plan. Pour un nanotube, seules les configurations pyridine et graphitique sont observées.*

La première configuration (dite graphitique) relie trois atomes de carbone à un atome d'azote au sein du réseau hybridé $sp^2$ : la présence d'électrons supplémentaires entraîne la formation d'un état localisé au-dessus du niveau de Fermi. Ces nanotubes ont alors un comportement semi-conducteur correspondant à un dopage n et sont susceptibles de réagir fortement avec des molécules acceptrices. Le type pyridine constitue la seconde catégorie de liaison, reliant deux atomes de carbone à un atome d'azote. Elle peut être incorporée dans le réseau graphénique des nanotubes mono-parois à la condition que les deux atomes de carbone en regard de l'atome d'azote soient également substitués. Dans ce cas le défaut résultant conduit à l'apparition d'un niveau en dessous du niveau de Fermi. Il en est de même dans le cas de la substitution d'un atome de carbone par un atome de bore qui possède un atome de valence de moins que le carbone. Concernant le type d'insertion, il est probable que le bore soit incorporé dans les structures hexagonales du réseau carboné.

**b) Voie indirecte**

Cette méthode se base sur l'utilisation de nanotubes de carbone purs auxquels on fait subir un traitement chimique et thermique pour effectuer la substitution. La synthèse se fait donc en deux étapes et si des rendements importants peuvent être obtenus, le principal inconvénient est que le post-traitement effectué pour réaliser la substitution entraîne également une dégradation des nanotubes avec l'apparition de nombreux défauts dans la structure du réseau graphénique.

En utilisant des nanotubes mono-paroi de carbone purs et de l'oxyde de bore ($B_20_3$) sous flux d'azote, Golberg et al. sont parvenus à obtenir des nanotubes dopés au bore (jusqu'à 10%at.) et à l'azote (jusqu'à 2%at.) avec un bon rendement [Gol-1], [Gol-2]. Les auteurs ont montré que le rendement dépend de la température et la durée de traitement, la valeur optimale étant obtenue pour 1553 K pendant 30 minutes.

En utilisant l'ammoniac pour une température de 1423 K, Borowiak *et al*. sont parvenus à obtenir un taux de substitution encore plus élevé (15%at.) avec des nanotubes mono-parois en présence d'oxyde de bore $B_20_3$ [Bor-1], [Fue-1]. Les produits ont été caractérisés par spectroscopie par perte d'énergie des électrons (EELS) et au moyen de spectroscopie par photoémission des rayons X (XPS). Des nanotubes double-parois dopés au bore ont également été obtenus par Endo *et al.* en utilisant un mélange de poudres de bore et des nanotubes de carbone double-parois traités à

1873 K [End-1]. La validation de l'incorporation des atomes de bore dans le réseau hexagonal du graphène a été obtenue par spectroscopie Raman.

Il est également possible, à partir de nanotubes dopés au bore et à l'azote (de type $B_xC_yN_z$) d'obtenir des nanotubes uniquement composés de nitrure de bore. Han *et al.* sont parvenus à ce résultat en chauffant les nanotubes sous air à 700 °C pendant 30 minutes [Han-1]. Le taux de transformation de nanotubes $B_xC_yN_z$ en nanotubes $B_xN_y$, déterminé à partir d'analyses par EELS atteint 60%. Les mêmes auteurs ont ensuite réalisé la synthèse de nanotubes de carbone dopés au bore [Han-1].

**c) Voie directe**

Comme pour la synthèse de nanotubes de carbone pur, la synthèse de nanotubes hétérogènes en une seule opération (voie dite directe) peut se faire soit par les méthodes haute température (> 4100 K) soit à "basse" température si la température de synthèse n'excède pas 1500°C. Dans le premier cas, le carbone, les catalyseurs et les dopants sont vaporisés dans une enceinte sous atmosphère neutre, les nanotubes hétérogènes se formant lors du refroidissement lorsque les précurseurs migrent vers les zones les moins chaudes. Ce type de procédé est caractérisé par un gradient thermique élevé. Dans le second cas, le carbone et les dopants sont vaporisés sur une surface recouverte de catalyseurs métalliques à partir de laquelle les nanotubes hétérogènes pourront croître.

**i) Synthèse à basse température (à base de CVD)**

Le procédé est le même que pour les nanotubes de carbone pur (température de synthèse entre 800 et 1200 °C, utilisation de catalyseurs métalliques déposés sur un substrat déposé dans une enceinte remplie de méthane ou d'éthylène) mais les catalyseurs sont au préalable traités par des composés azotés comme l'ammoniac ($NH_3$) ou contenant du bore (borane : $BH_3$, acide borique : $H_3BO_3$). De plus, un gaz azoté ($N_2$, $NH_3$…) peut être ajouté au précurseur carboné de la phase gaz. En utilisant un mélange de méthane/ammoniac et d'acétylène/ammoniac associé à des nanoparticules de fer placées sur un substrat à base de silicium, Lee *et al*. ont pu obtenir des nanotubes avec un taux de dopage de 2 à 6%at. pour une température de 900 à 1100°C [Lee-1]. Les nanotubes sont alors alignés, avec des graphènes formant des cloisons perpendiculairement à l'axe des tubes (texture bambou). En utilisant une solution d'éthanol-ferrocène avec une petite quantité de benzalamine (1 à 22% en poids de l'éthanol) sous argon, Villalpando-Paez *et al*. ont synthétisé des fagots de nanotubes mono-parois substitués [Vil-1]. Les auteurs ont montré que c'est surtout à basse

température (20 K) que la différence de conductivité électrique avec les nanotubes de carbone pur est notable.

En utilisant des catalyseurs métalliques tels que Fe, Ni ou Co, Wang *et al.* ont montré [Wan-2] qu'avec des précurseurs organiques contenant du bore, il était également possible d'obtenir des nanotubes substitués au bore. Plus récemment, Lyu *et al.* ont produit des nanotubes double-parois dopés au bore à partir de la décomposition catalytique de tetrahydrofurane et de borate triisopropyl sur un catalyseur Fe-Mo/Mgo à 900 °C [Lyu-1]. Un taux de substitution maximal de 3,1 %at. a été obtenu, le taux dépendant de la concentration en borate triisopropyl. Que ce soit pour le bore ou l'azote, le taux de substitution ne doit pas être trop élevé, car un trop grand nombre d'atomes étrangers introduits dans le réseau de carbone peut empêcher la croissance des tubes.

Teo *et al.* [Teo-1] et Wang *et al.* [Wan-3] ont mis en œuvre une technique de PE-CVD avec du fer ou du nickel comme catalyseur, déposé sur des substrats de silice et de l'acétylène ou du méthane associé à l'azote ou l'ammoniac comme gaz précurseurs. Cette technique est basée sur l'utilisation d'un plasma hors équilibre (température des électrons beaucoup plus élevée que celle des particules lourdes) créé par micro-ondes en complément du dépôt en vapeur chimique. Les auteurs ont pu obtenir des nanotubes mono-parois alignés, substitués par l'azote. En utilisant un gaz boré ($B_2H_6$) associé à l'hydrogène, Golberg *et al.* ont synthétisé des nanotubes dopés au bore.

Dans le cas des nanotubes de carbone mono et multi-parois substitués à l'azote, il est observé une réduction du diamètre des tubes d'autant plus importante que le taux de substitution est important comme l'ont montré Sumpter *et al.* [Sum-1]. Les auteurs ont ensuite réalisé une simulation montrant la formation rapide de pentagones. Ce type de défaut aboutit à la fermeture partielle des tubes. En ce qui concerne les nanotubes substitués au bore, la longueur est généralement importante (de l'ordre de 100 µm) avec une plus forte concentration de bore aux extrémités, la teneur dans le reste du tube étant très faible. Il est donc possible que le bore favorise la formation de tubes longs. Il est également possible que la présence des hétéroatomes influe sur l'hélicité des nanotubes [[Bla-1, Her-1].

### ii) Synthèse à haute température

***L'ablation laser :*** Comme pour la synthèse des nanotubes de carbone, cette technique peut être utilisée pour produire des nanotubes de nitrure de bore [Gol-3] et des nanotubes de carbone

dopés au bore [McG-1]. Des nanotubes multi-parois de type $B_xC_yN_z$ ont été obtenus par Zhang *et al.* à partir de l'ablation d'une cible composite en carbone et nitrure de bore par un faisceau laser, sous azote [Zha-3]. La synthèse a été réalisée dans une enceinte chauffée à 1200°C. Les auteurs ont identifié deux types de nanotubes produits par cette méthode, les premiers étant des nanotubes de carbone présentant un diamètre modéré (de 4 à 10 nm en diamètre extérieur pour un diamètre intérieur de 2 à 3 nm) et les seconds, des nanotubes de carbone partiellement substitués au bore et à l'azote. Ces derniers étaient caractérisés par de nombreux défauts structuraux et présentent un aspect rugueux, leur diamètre étant en outre plus important (10 à 20 nm pour le diamètre externe). La répartition des trois éléments, déterminée par analyse EELS résolue spatialement est inhomogène. Le taux de substitution mesuré est de l'ordre de 10 à 14 %at. pour le bore et 8 à 13 %at. pour l'azote. Gai *et al.* ont déclaré avoir formé des nanotubes mono-paroi substitués au bore uniquement par cette méthode en utilisant une cible en carbone dopée avec 0,7%at. Co, 0,7%at. Ni et 1,5 à 10%at. B sous atmosphère d'argon [Gai-1], mais ce résultat est controversé. La signature du bore par EELS a été observée dans le cas où la proportion de bore dans la cible était supérieure à 3,5%at. et pour une valeur inférieure, les nanotubes mono-parois étaient très altérés et les nanotubes double-parois étaient majoritaires. En utilisant une atmosphère d'azote et une cible de graphite dopée avec du nickel et du bore Blackburn *et al.* [Bla-2] ont pu mettre en évidence l'incorporation de bore jusqu'à 1,8 %at. dans la structure. Sur la base de ces résultats les auteurs présentent également un schéma de croissance des tubes.

***L'arc électrique :*** Pour la synthèse de nanotubes hétérogènes, le procédé est similaire à celui employé pour produire des nanotubes de carbone pur, la seule différence étant l'ajout des éléments dopants. Ceux-ci peuvent être introduits soit sous forme solide (par exemple carbure de bore $B_4C$ pour le bore, mélamine $C_3H_6N_6$ pour l'azote) et incorporés à l'anode consommable, soit sous forme gazeuse en mélange avec le gaz inerte remplissant le réacteur (par exemple $N_2$, $NH_3$ pour l'azote, diborane $B_2H_6$ pour le bore). Les deux éléments peuvent être introduits séparément ou en employant un composé comme le nitrure de bore BN [Car-1], un composé $BC_4N$ [Red-1] ou de la borazine ($B_3H_6N_3$), mais ce dernier composé présente l'inconvénient d'une toxicité élevée. Concernant l'azote, Droppa *et al.* ont utilisé de l'ammoniac [Dro-1], Glerup *et al.* ont employé la mélamine. Les nanotubes produits dans ce dernier cas contiennent moins de 1% d'azote avec une nanotexture du tube ondulée, associée par les auteurs à la présence de défauts dans la structure. En utilisant des électrodes dopées au bore sous une atmosphère d'azote, Stéphan *et al.* [Ste-1] ont pu obtenir des nanotubes multi-parois substitués au bore et à l'azote. La caractérisation par EELS montre la présence de phases $C_xB_yN_z$ ainsi que des zones uniquement composées de nitrure de bore dans le

réseau graphénique. Les nanotubes obtenus avaient une longueur relativement importante (jusqu'à 100 µm) pour des diamètres inférieurs à 20 nm.

Pour ce qui concerne les nanotubes mono-parois, si des résultats existent pour la synthèse de nanotubes $C_xB_yN_z$, à notre connaissance aucun résultat n'est disponible dans la littérature quant à la synthèse par arc électrique de nanotubes dopés au bore. Ce type de procédé pourrait permettre d'obtenir un bon compromis entre la qualité des produits obtenus (moins de défauts qu'avec les méthodes indirectes) et un coût réduit (par rapport à l'ablation laser notamment), et pourrait peut-être, compte tenu du mode de croissance particulier associé impliquant une atomisation préalable des espèces, permettre des taux de substitution plus importants que par d'autres méthodes. Ces dernières considérations sont à l'origine des travaux de recherche menées dans le cadre de ce travail.

Il est par ailleurs intéressant, pour améliorer la compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la croissance, de tenter de déterminer à quelle étape la substitution s'effectue dans la méthode par arc. On peut supposer qu'elle se produit lors de la synthèse par incorporation des hétéroatomes lors de la construction puis de la croissance du réseau graphénique, mais il est également possible qu'elle ait lieu dans une seconde étape. En effet, juste après l'extinction de l'arc, la température du gaz est encore élevée et les conditions de synthèse ou de substitution peuvent encore être réunies pendant plusieurs secondes. La même question se pose pour l'obtention de graphène dopé, des travaux ayant également montré la possibilité d'obtenir la substitution de quelque pourcents de bore dans les feuillets de graphène [Hac-1]. Une attention particulière doit donc être apportée à la caractérisation de la substitution afin de déterminer si elle a eu lieu pendant ou après la synthèse de la structure graphénique.

## I.3. Applications

### I.3.1. Les nanotubes de carbone purs

Les nanotubes de carbone possèdent un fort potentiel applicatif du fait de leurs propriétés largement supérieures aux autres matériaux. Compte-tenu de leurs faibles dimensions, la mesure de ces propriétés est délicate. Ainsi, pour déterminer la conductivité électrique d'un nanotube, les résistances de contact au niveau des connexions entre le tube et les électrodes constituent une source d'incertitude importante. Cependant, un grand nombre de propriétés des nanotubes a été déterminée à partir de calculs théoriques. Les principaux atouts des nanotubes de carbone sont liés à

leurs propriétés chimiques, mécaniques (résistance à la traction, flexibilité, élasticité…) et électroniques (conductivité électrique, émission de champ…).

### a) Applications liées au comportement mécanique

La grande résistance mécanique des nanotubes est liée à celle de la liaison carbone-carbone, l'une des plus importantes parmi les différents éléments. Le module d'Young prédit par la théorie [Yak-1], [Ove-1] est de l'ordre de 5 TPa et des mesures [Sal-1] ont fourni une valeur de 1,2 TPa, soit 4 fois celle de l'acier. Une des principales applications concerne donc le renfort de matériaux composites [Zha-2, Ald-1].

Pour de hautes températures, les nanotubes présentent une plasticité très importante, le phénomène étant dénommé superplasticité. Il a été montré [Hua-1] que pour une température de l'ordre de 2000 °C les nanotubes peuvent être allongés d'un facteur presque égal à trois pour une réduction de diamètre d'un facteur 15 avant d'atteindre la rupture. Cet étirement s'accompagne d'une chute de conductivité électrique. Ces propriétés sont utilisées pour tenter de rendre plus tenaces des matériaux fragiles, comme les céramiques, ou augmenter les propriétés de fibres de carbone par incorporation de nanotubes au stade du précurseur, avant carbonisation.

### b) Applications liées au comportement électrique

#### i) Propriétés de conductivité

Le diamètre très faible des nanotubes de carbone conduit à des propriétés électroniques particulières. Des travaux théoriques [Min-2] ont en effet prédit qu'un feuillet de graphène enroulé sous forme de tube possède une structure similaire à celle d'un semi-métal en termes de densité de porteurs et avec une bande interdite nulle et une conductivité électrique. Comme il a été mentionné plus haut, les propriétés électroniques peuvent se rapprocher d'un métal ou d'un semi-conducteur selon l'hélicité, mais aussi le diamètre [Ham-1]. Ce comportement est lié à la largeur de la bande interdite qui est inversement proportionnelle au diamètre [Whi-1, Sai-1].

Dans le cas d'un nanotube multi-feuillet, pour chaque nanotube interne les propriétés électroniques dépendent de la position relative par rapport aux autres tubes [Lap-1]. Enfin, pour de très basses températures (de l'ordre de 0,1 K), les nanotubes présentent un comportement supraconducteur [Cha-1].

Dans le cas des nanotubes de carbone pur, compte-tenu des différentes valeurs de conductivité que les nanotubes peuvent présenter, la modification de structure, du diamètre ou de la chiralité ou encore le « pliage » peuvent être mis à profit pour créer une zone où la conductivité est différente et faire apparaître une jonction. Il est également possible d'associer deux tubes différents [Bir-1], et ainsi réaliser une jonction de type diode. Pour les nanotubes hétérogènes détaillés ci-après, les possibilités de réalisations sont encore plus prometteuses.

Dans un ordre croissant de complexité, on peut ensuite envisager la réalisation de transistors à base de nanotubes. Pour réaliser un transistor à effet de champ de type p il a été montré [Mar-1] qu'il était possible d'utiliser un nanotube déposé sur un substrat isolant comme de la silice : la tension entre les deux contacts peut alors être modulée par une tension extérieure (tension de grille). Un transistor de type n peut être obtenu par un simple recuit sous vide (à 200 °C) d'un transistor de type p. Dans ce cas encore le dopage offre de nombreuses possibilités, que ce soit pour modifier le mode de fonctionnement (de p à n) d'un transistor (par exemple avec ajout d'un élément électropositif comme le potassium [App-1]) ou pour la réalisation complète des jonctions.

Enfin il est possible de réaliser directement une porte logique à partir de nanotubes ce qui représenterait un gain sensible en terme de miniaturisation (il faut plusieurs transistors pour constituer une porte logique classique). Des chercheurs d'IBM ont ainsi montré [Ald-1] que la technique du recuit permettait également de connecter de transistors à effet de champ p et n sur le même substrat, réalisant la porte logique de base « NON ». Une fonction mémoire peut également être réalisée directement à partir de nanotubes [Cha-2].

#### ii) Emission de champ

Les nanotubes possèdent également des propriétés qui peuvent être mises à profit pour les dispositifs basés sur l'émission de champ. Ce phénomène correspond à l'extraction d'électrons par effet tunnel et est généralement obtenu en utilisant une pointe en métal. L'intensité du courbant obtenu est fonction du travail de sortie du matériau et du champ électrique local. La géométrie de la pointe est donc particulièrement importante, le facteur d'amplification de l'effet de champ augmentant avec le rapport entre la longueur et le diamètre de la pointe. Ce facteur est par ailleurs affecté par les inhomogénéités de composition chimique de la pointe, rendant nécessaire d'utiliser le

matériau le plus pur possible. Enfin le seuil d'émission doit être le plus faible possible avec un comportement stable.

Les nanotubes sont justement caractérisés par un très grand rapport longueur /diamètre, une grande homogénéité chimique et l'absence de défaut à l'échelle nanométrique, une bonne conductivité électrique, une grande stabilité chimique et seuil d'émission faible à température ambiante. Ces spécificités les rendent particulièrement intéressants pour ce type d'application [Bon-1, Sai-2, Gro-1, Son-1]. Ainsi, un film constitué de nanotubes de carbone peut émettre une densité de courant élevée, de l'ordre de quelques ampères par centimètre carré. En termes de stabilité, un courant de 2µA peut être obtenu pendant plus de 90 h à une pression de $10^{-7}$ mbar avec des nanotubes multi-parois isolés. La stabilité est vérifiée pendant plus de 350 h avec un nanotube mono-paroi pour un courant de 3 µA sous une pression de $10^{-9}$ mbar.

Ces propriétés peuvent être mises à profit pour la réalisation des sources d'électrons dans les microscopes électroniques. Un microscope de projection de basse énergie, utilisant un nanotube multi-feuillets a ainsi été réalisé. Actuellement cependant, les performances ne sont pas meilleures que celles d'un dispositif utilisant une pointe en tungstène, du fait que le nanotube rentre en vibration au cours de l'émission. Des travaux récents et toujours en développement au CEMES ont montré que cet inconvénient majeur pouvait être surmonté en recouvrant le nanotube d'un cône de carbone de même texture concentrique et de nanotexture parfaite. Le canon à électrons utilisant un tel cône de carbone comme pointe émettrice surpasse pour toutes ses caractéristiques (brillance, cohérence, stabilité) les meilleurs canons du marché [Hou-1], [Hou-2]. Une autre application concerne les sources de lumière, sur le principe des anciens écrans cathodiques : le faisceau d'électrons émis par les nanotubes est converti en lumière visible en utilisant un écran recouvert d'un matériau phosphorescent. Selon le matériau, différentes couleurs peuvent être obtenues. La luminosité est alors suffisante pour la réalisation de lampes (modèles commercialisés sous le nom de "lampes Jumbotron"). Une diode à émission de champ peut également être réalisée à partir de nanotubes, avec une luminance comparable à celle d'un tube fluorescent classique [Bon-2]. Enfin, une autre application des nanotubes de carbone concerne la fabrication d'écrans plats [Bul-1] [Gro-2].

### I.3.2. Les nanotubes hétérogènes

#### a) Propriétés électriques

Les conséquences du dopage de structures carbonées de type $sp^2$ sur la conductivité électrique ont été étudiées avant même les premiers travaux sur les nanotubes. Ainsi, il a été montré par Falardeau *et al.* [Fal-1] que l'intercalation de pentafluorure d'arsenic $AsF_5$ dans des composés de graphite permettait d'obtenir une conductivité électrique similaire à celle du cuivre. Des travaux ont ensuite porté sur le dopage chimique des fibres de carbone [Dre-1] ; la même équipe a ensuite prolongé ses travaux sur des formes nanométriques tels que les fullerènes et les nanotubes de carbone mono-parois [Dre-2]. Du point de vue électrique, la production de nanotubes hétérogènes permet non seulement de réaliser un dopage p ou n [Car-1] en utilisant respectivement le bore ou l'azote, mais aussi d'obtenir une meilleure conductivité électrique des nanotubes semi-conducteurs. En effet, grâce à l'augmentation de la densité de porteurs de charges (que ce soit avec un dopage de type p ou n), il est possible d'envisager la production de nanotubes avec une meilleure homogénéité en terme de conductivité (plus proche de celle des nanotubes métalliques), permettant de pallier le manque de sélectivité lors de la synthèse [Tsu-1]. En effet, dans de nombreuses applications en électronique (écrans plats, nano-contactage dans les circuits intégrés, émission de champ), il est nécessaire de maîtriser précisément les propriétés des nanotubes utilisés.

#### b) Sources d'émission de champ

Les travaux de Charlier *et al.* [Cha-1] ont montré que des nanotubes multi-parois substitués au bore présentent des propriétés d'émission de champ supérieures à celles des nanotubes de carbone pur, avec une tension d'activation d'environ 1,4 $V.\mu m^{-1}$, soit moins de la moitié de celle obtenue pour des nanotubes non substitués. L'explication proposée par les auteurs est la présence d'atomes de bore localisés préférentiellement aux extrémités des tubes ce qui induit une plus grande densité d'états proches du niveau de Fermi. Le travail de sortie déterminé par des calculs théoriques est en effet nettement plus faible (1,7 eV) que pour les nanotubes de carbone pur. La tension d'activation des nanotubes substitués à l'azote est également faible (2 $V.\mu m^{-1}$) et la densité de courant pouvant être obtenue est élevée, de 0,2 à 0,4 $A.cm^{-2}$ [Gol-4]. Les calculs théoriques confirment que ces hétéro-nanotubes sont d'excellentes sources d'émission de champ [Qia-1].

Des mesures expérimentales montrent également de très bonnes performances pour une température de 800 K, avec un travail de sortie de 5 eV pour un courant de 100 nA à ± 10 V [Doy-1]. Les nanotubes multi-parois (B*MWCNTs) substitués au bore seraient les plus adaptés pour des applications nécessitant une émission sur une zone étendue comme les affichages à écrans plats tandis que ceux substitués à l'azote (N*CNTs) permettraient de générer des fortes densités de courant. En les associant à des pointes en tungstène, il permettrait de générer des faisceaux d'un seul électron [Sha-1].

**c) Stockage d'énergie**

Les batteries de type lithium-ion sont largement répandues dans de nombreux produits de consommation courante comme les téléphones ou les ordinateurs portables. Ces batteries sont basées sur l'utilisation du lithium qui peut fournir un électron à partir de l'ion $Li^+$ et permettent d'obtenir une densité d'énergie élevée pour un poids réduit. Lorsque des matériaux à base de graphite sont utilisés pour réaliser ces types de batteries, les ions sont intercalés entre les feuillets de graphène. Les ions Li+ migrent depuis l'anode (graphite) vers la cathode constituée généralement d'oxydes $LiCoO_2$, $LiNiO_2$ ou $LiMn_2O_4$. Selon Endo *et al.* [End-2], les phénomènes de charge et de décharge correspondent à l'insertion et la désinsertion des ions $Li^+$, avec une capacité de stockage de 372 $mA.h.g^{-1}$ pour l'association graphite/$LiC_6$. Les auteurs montrent que des fibres de carbone de type VGCF (i.e., obtenues à partir de nanotubes recouverts de dépôt par CVD de carbone pyrolytique) substituées au bore, constituent une source de carbone bien plus performante que toutes les autres existant actuellement pour la réalisation des anodes des batteries lithium-ions. Ce comportement peut être expliqué par le fait que les ions lithium ont une plus forte affinité au niveau des sites substitués au bore, permettant une plus grande efficacité pour le stockage d'énergie. De même, Zhang *et al.* ont montré que des nanotubes de carbone et des nanofibres substituées à l'azote permettent d'obtenir un stockage d'énergie performant et réversible [Zha-4]. La densité d'énergie obtenue (480 $mA.h.g^{-1}$) est 20% à 50% plus importante que celle obtenue avec les matériaux à base de graphite.

**d) Détection de gaz**

Des éléments sous forme gazeuse sont capables d'interagir avec les nanotubes de carbone en entraînant, même pour de très faibles concentrations, une modification de la conductance et un décalage du niveau de Fermi. Cette propriété a été mise en évidence par plusieurs équipes [Kon-1, Won-1, Col-1] pour les nanotubes de carbone mono et multi-parois avec des applications

intéressantes pour la détection de gaz toxiques notamment. Il a ensuite été montré que l'utilisation de nanotubes multi-parois substitués à l'azote permettait d'obtenir une réponse plus rapide (de l'ordre de quelques millisecondes) pour la détection de solvants organiques et de certains gaz [Vil-1]. Les auteurs expliquent l'augmentation de la résistance électrique par la présence de molécules liées fortement aux sites azotés sur les nanotubes substitués à l'azote. Cela correspond à une diminution de la densité d'état pour $E_f$, associée à une conduction plus basse et un phénomène de chimisorption. Wang et al. [Wan-4] ont montré que les nanotubes substitués au bore étaient très prometteurs pour la détection du formaldéhyde, un des principaux polluants de l'air intérieur issu des matières plastiques, la fumée de tabac, la pollution automobile…

#### e) Matériaux composites

L'amélioration des propriétés des matériaux composites par l'adjonction de nanotubes dépend de la qualité de la jonction entre la surface des nanotubes et la matrice qui doit être aussi forte et stable que possible. Pour obtenir une liaison efficace, les molécules doivent pouvoir se lier aux atomes formant le nanotube, ce qui est difficile avec des nanotubes de carbone pur. En effet leur surface est généralement de type cristallin et inerte chimiquement comme le graphite. Il est donc nécessaire de procéder à des traitements pour modifier la structure à la surface des nanotubes [Aja-1] et permettre une bonne liaison avec la matrice, notamment en polymère.

L'utilisation de nanotubes substitués permettrait d'éviter cette étape, ce qui représenterait un gain en simplicité en particulier si les nanotubes ont été obtenus par la voie directe. Pour un taux de substitution faible, la capacité de liaison avec une matrice polymère peut être sensiblement augmentée sans que les propriétés mécaniques des tubes ne soient altérées par la présence des hétéroatomes. Il a ainsi été montré par Eitan *et al.* que la température de transition vitreuse peut être augmentée de 20°C par l'incorporation d'une faible quantité d'azote (2,5 %at.) à des nanotubes de carbone multi-parois [Eit-1]. En utilisant la méthode de polymérisation radicalaire par transfert d'atomes, Fragneaud *et al.* sont parvenus à obtenir la croissance de polystyrène à la surface de nanotubes de carbone multi-parois substitués à l'azote [Fra-1]. Dehonor *et al.* sont également parvenus à ce résultat sans avoir recours à un traitement par acide en utilisant la méthode de polymérisation radicalaire avec médiation nitroxide [Deh-1].

#### f) Attachement de molécules et d'agrégats

Outre la liaison avec une matrice polymère, la présence des hétéroatomes peut également faciliter l'attachement de molécules complexe comme des protéines ou encore des métaux nobles comme l'or, comme l'ont montré Jiang *et al.* [Jia-1], [Jia-2]. Les auteurs ont notamment vérifié que des performances meilleures sont obtenues avec des nanotubes substitués.

#### g) Bio-compatibilité et applications médicales

Les essais de toxicité réalisés sur les rongeurs par Carrero-Sánchez *et al.* [Car-2] ont montré une faible toxicité des nanotubes substitués à l'azote, la tolérance étant même meilleure que pour les nanotubes mono- ou multi-parois de carbone pur [War-1]. Ce résultat est important car on pouvait s'attendre à la formation de groupes cyanides de forte toxicité, ce qui n'a pas été vérifié. La meilleure tolérance constatée peut être expliquée par la formation de groupes aminés à la surface des tubes, mais par ailleurs, la structure des tubes substitués est nettement différente. En effet, les nanotubes multi-parois de carbone pur présentent un taux de cristallinité supérieur au nanotubes substitués, d'où une stabilité plus importante et une élimination moins facile par un organisme vivant. L'agglomération des nanotubes substitués est moins rapide, réduisant les risques de conséquences sur le système respiratoire.

## I.4. Résultats de l'équipe

### I.4.1. Etude des paramètres de synthèse

Les travaux réalisés dans le cadre de la thèse de M. Pacheco [Pac-1] avaient pour objectif d'étudier les paramètres influant sur la synthèse des différents types de nanotubes : nanotubes mono-parois, double-parois, et multi-parois. Si de nombreux résultats étaient disponibles sur les paramètres de synthèse en association avec les produits obtenus, la compréhension de l'ensemble des étapes conduisant à la formation des nanostructures observées nécessite de nombreux travaux expérimentaux. L'originalité de l'approche retenue dans l'équipe consiste à établir une corrélation entre les propriétés du plasma et les produits obtenus en fonction des paramètres de synthèse. Sur la base d'une configuration avec des électrodes verticales et une enceinte d'un volume de 60 L remplie d'hélium pour un courant de 80 A, l'influence de la pression et des électrodes (composition, mode de préparation, écartement) a été étudiée. Les résultats montrent que les anodes homogènes

permettent d'obtenir un taux d'érosion plus important, une densité en molécules $C_2$ plus élevée et un écart plus faible entre la température électronique et celle des particules lourdes. Par ailleurs, 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 la synthèse de nanotubes double-parois uniquement dans le cas des anodes homogènes. En comparant les résultats obtenus pour une pression de 40 kPa et pour une pression de 60 kPa, il apparaît qu'une pression plus élevée permet d'obtenir une meilleure homogénéité du plasma avec un taux d'érosion plus important. L'augmentation de pression permet une évacuation plus rapide de la chaleur produite par l'arc et s'accompagne d'une augmentation de la densité de molécules $C_2$. De même, l'augmentation de la distance entre les électrodes (jusqu'à 10 mm) conduit à une plus grande homogénéité du plasma.

### I.4.2. Détermination des conditions optimales de synthèse

Sur la base de ces résultats, les travaux se sont orientés sur la détermination des conditions optimales de synthèse des nanotubes de carbone mono-paroi. Ceux-ci sont obtenus avec des anodes hétérogènes contenant du nickel et de l'yttrium dans une atmosphère d'hélium à 60 kPa. Les travaux réalisés au cours de la thèse de A. Mansour [Man-1] se sont plus particulièrement centrés sur l'étude de l'influence du volume du réacteur et de la granulométrie des particules de carbone utilisées pour la préparation de l'anode consommable. Les résultats ont montré que le rendement de synthèse de nanotubes de carbone mono-parois est fortement augmenté par l'utilisation de poudre de carbone d'un diamètre de 1 µm par rapport à la configuration de référence (100 µm de diamètre). Cet effet a pu être associé à une augmentation du taux d'érosion mais aussi à une meilleure stabilité de l'arc en terme de composition, avec un rapport C[I]/Ni[I] supérieur à $10^8$. La température de l'arc plus élevée et une plus forte concentration en molécules $C_2$ a pu être corrélée avec les conditions favorables pour la synthèse. Ce résultat est cohérent avec la littérature [Osa-1, Xia-1] qui a montré que la concentration de cette molécule était un paramètre influant sur la croissance des nanotubes.

Un faible écart entre la température électronique et celle des particules lourdes (écart à l'Equilibre Thermodynamique Local, ou ETL) et une meilleure homogénéité du plasma sont également associés à un taux élevé de production de nanotubes de carbone. Dans ces conditions expérimentales, c'est avec un volume de l'enceinte de 25 L que le meilleur rendement est obtenu. Cet effet a été associé à une optimisation des phénomènes de convection qui sont suffisamment rapides pour limiter l'élévation de température au voisinage de l'arc dès les premiers instants de la

synthèse. Il en résulte un fort gradient radial en température entre le plasma et la zone de croissance. Cela permet d'obtenir une trempe rapide, favorisant selon le modèle VLS la croissance de nanotubes par rapport aux impuretés. Pour un volume plus important, le gradient est trop faible pour assurer une température optimale de la zone de croissance et pour un volume plus faible des phénomènes de turbulence empêchent d'obtenir une recirculation des particules favorables à la formation des nanotubes.

### I.4.3. Synthèse de nanotubes hétérogènes $C_xN_y$

La synthèse de nanotubes de carbone purs avec un bon rendement ayant été obtenue, il a été possible de commencer des recherches sur l'élaboration de nanotubes de carbone hétérogènes. Dans le cadre de la thèse de V. Ramarozatovo [Ram-1], la synthèse de nanotubes substitués à l'azote a été étudiée. Pour un volume de l'enceinte de 25 L, des poudres de graphite de 1 µm, un courant de 80 A, une anode contenant 0,6%at. Ni., 0,6%at. Y avec écartement des électrodes de 1 mm, des expériences ont été réalisées avec différentes concentrations en azote. Cet élément est introduit sous forme de gaz ($N_2$) en proportion de 30, 50, 70 et 100% vol. complété avec l'hélium.

Outre le diagnostic du plasma et l'observation par microscopie électronique par transmission des produits obtenus, ceux-ci ont également été caractérisés par analyses X-EDS et EELS. Les premières permettent facilement de détecter qualitativement la présence d'azote dans un fagot de nanotubes, mais ne sont pas suffisantes pour valider le fait que les atomes d'azote sont effectivement insérés dans la structure graphénique. Une analyse poussée par EELS via l'étude poussée des structures fines près des seuils, correspondant au mode ELNES (d'après son acronyme anglais *Energy Loss at Near Edge Spectroscopy*) a donc été nécessaire pour valider la substitution. Les résultats ont montré qu'un taux de substitution maximal, compris entre 1 et 4% pouvait être obtenu pour un mélange contenant 50 % d'azote et 50% d'hélium. Ces conditions correspondent à un fort gradient thermique radial dans le plasma (jusqu'à 1500 K/mm) avec une température sur l'axe de l'ordre de 7500 K, une densité élevée de molécule $C_2$ ($3{,}10^{22}m^{-3}$) et un rapport C[I]/Ni[I] de l'ordre de $10^5$ (valeur intermédiaire par rapport aux autres configurations). Le taux d'érosion et la durée nécessaire pour atteindre une température du gaz homogène augmentent avec la proportion d'azote. Il apparaît donc qu'un gradient thermique (radial et vertical) important est une condition favorisant non seulement la croissance des nanotubes de carbone mono-parois mais aussi la substitution du carbone par l'azote.

## I.5. 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 nous indique que le contrôle de la croissance et la maîtrise des conditions de synthèse sont loin d’être atteint, 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*

**Sommaire :**

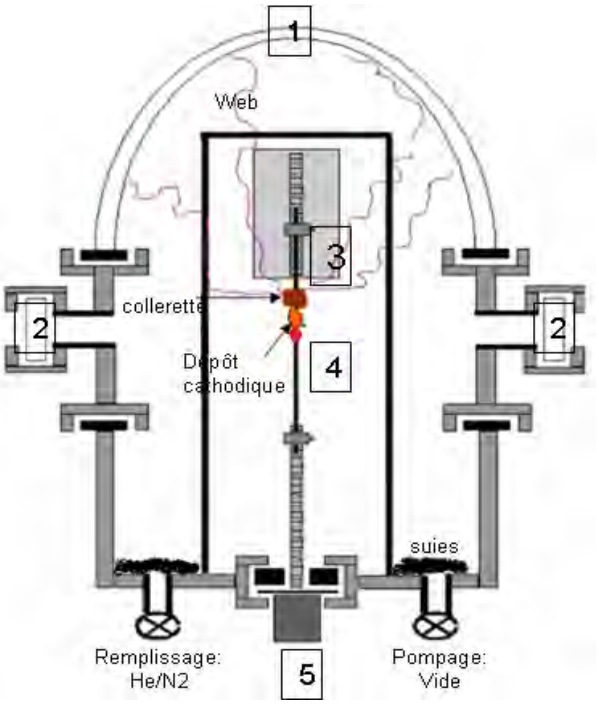
II.1. Dispositif de synthèse ……36.
II.2. Diagnostics du plasma ……..……42.
II.3. Protocole d'expérimentation ……48.
II.4. Récapitulatif des travaux antérieurs ……....…49.
II.5. Diagnostic du plasma ……....50.
II.6. Conclusions ……...58.

Un des objectifs de ce travail basé sur la méthode de l'arc électrique est de caractériser le plasma établi entre les deux électrodes, milieu constitué d'un mélange de vapeurs de carbone, de gaz neutre et de vapeurs de catalyseurs et des éventuels dopants, sous forme d'atomes ou de clusters. Cette étude vise à établir une corrélation entre les caractéristiques des nanoformes de carbone obtenues et les paramètres de la synthèse qui ont conduit à donner au plasma les propriétés physiques observées.

## II.1. Dispositif de synthèse

### II.1.1. La chambre à arc

Nous avons représenté sur la ***Figure II-1*** le schéma du réacteur à arc électrique que nous avons utilisé. Il s'agit d'un cylindre d'une trentaine de centimètres de diamètre et d'environ 1 mètre de hauteur muni de deux hublots en quartz diamétralement opposés et placés face au plasma permettant d'observer l'arc et d'effectuer une étude spectroscopique. Nous pouvons disposer de trois volumes du réacteur (60l, 25l et 18l) grâce à plusieurs "cloches" de différentes hauteurs pouvant être placées à l'intérieur de la chambre à arc. L'influence du volume de la chambre d'arc sur le rendement en SWCNTs et leur propreté a déjà été étudiée dans les travaux de thèse de A. Mansour [Man-1], [Man-2]. Le réacteur possède deux vannes, l'une permettant d'effectuer le vide primaire ($10^{-1}$Pa) à l'intérieur de la chambre d'arc, l'autre permettant le remplissage en gaz à la pression de travail désirée.




1 : cloche

2 : hublots en quartz

3 : cathode (K)

4 : anode (A)

*Figure II-1 : Schéma du réacteur à arc.*

Un inconvénient inhérent à l'expérience est que la pression dans la chambre augmente avec la durée de maintien de l'arc du fait de la vaporisation du matériau anodique mais sutout du fait de la dilatation de l'atmosphère gazeuse avec la température croissante, induisant des conditions de synthèse très variables tout au long d'une même expérience. Pour pallier ce problème, le groupe de pompage a été doté d'une électrovanne asservie permettant de maintenir la pression constante durant chaque expérience. Ce dispositif s'est malheureusement avéré néfaste pour la synthèse des

SWCNTs en raison des perturbations de la composition de l'atmosphère et des phénomènes hydrodynamiques dans la chambre d'arc causées par le pompage automatique fréquent. Pour cette raison, nous avons donc limité la durée d'une expérience à environ 1 minute, durée pendant laquelle l'augmentation de la pression est d'environ 15%, ce que nous avons jugé acceptable. Le volume choisi pour les expériences est de 18 L.

### II.1.2. Les électrodes

Les électrodes sont disposées verticalement au centre du réacteur contrairement à la grande majorité des dispositifs utilisés dans la littérature adoptant plutôt une disposition horizontale des électrodes [Jou-1, Huc-1, Lau-1]. Elles sont fixées sur deux supports asservis par deux moteurs indépendants permettant de les déplacer verticalement. La cathode placée en position supérieure (en ***#3*** sur la ***Figure II-1***) est un barreau de graphite pur de 6 mm de diamètre et de 6 cm de longueur. L'anode placée en position inférieure (en ***#4*** sur la ***Figure II-1***) est un barreau de graphite identique à la cathode mais percé co-axialement ***(Figure II-2***) et rempli soit avec des poudres de graphite et de catalyseurs (nickel et yttrium) pour la synthèse de nanotubes de carbone pur et soit d'un mélange de poudres de graphite, de catalyseurs et de composés borés ou azotés pour la synthèse de nanotubes hétérogènes.

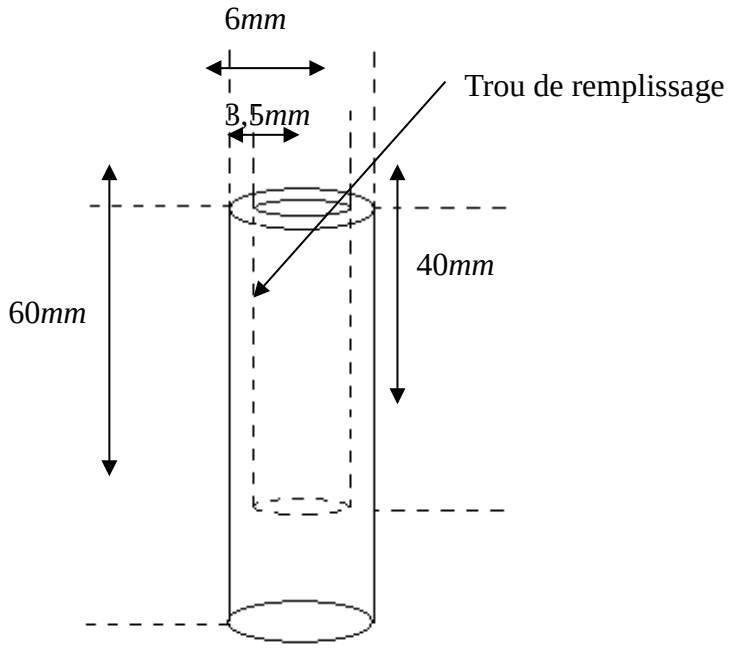



*Figure II-2 : Schéma de l'anode.*

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. Ceci fait partie des nombreuses contraintes auxquelles nous sommes confrontés car il est essentiel non seulement de maintenir la distance inter-électrode constante mais également de les garder à leurs position en hauteur initiale afin de permettre le diagnostic du plasma pendant toute la durée de l'expérience. Afin de minimiser l'incertitude sur la distance inter-électrode, l'image de l'arc agrandie est projetée sur un écran.

### a) Méthode de préparation de l'anode hétérogène

Dans les travaux antérieurs menés au sein de notre équipe, deux types d'anode ont été utilisés : l'anode que nous avons qualifiée d'homogène, constituée d'un mélange de poudres de catalyseurs et de graphite et obtenue à l'aide de technique de pressurisation (frittage) [Sog-1], et l'anode dite hétérogène. Dans ce travail, c'est la deuxième configuration qui a été adoptée car elle a permis d'obtenir un bon rendement de faisceaux de SWCNTs propres, une des conditions essentielles et recherchées pour le développement de notre étude.

Nous avons donc utilisé des poudres de graphite de diamètre $\phi$=1μm que nous avons préparées par broyage mécanique des barreaux de graphite commerciaux. Les poudres de graphite pur et de catalyseurs sont broyées et mélangées dans un mortier en agate. En raison de la très faible granulométrie des poudres utilisées, le remplissage est délicat et doit être effectué d'une manière progressive et avec beaucoup de précautions afin d'éviter la formation de poches d'air lors du remplissage.

Soulignons que dans le cas de la synthèse par arc électrique, et contrairement aux méthodes de synthèse dites « basse température » où de nombreuses études mettent en évidence la forte corrélation entre la granulométrie des poudres de catalyseurs et le diamètre des tubes, le diamètre des poudres de catalyseurs a peu d'influence sur celui des tubes obtenus.

### b) Apport des Dopants

L'introduction des dopants dans le procédé de synthèse peut être effectuée soit par voie gazeuse soit par voie solide.

### i) Apport de l'azote

Nous avons utilisé l'azote ou l'air. L'ammoniac ($NH_3$) ne nous a pas paru intéressant à cause de la présence de l'hydrogène qui a tendance à inhiber la formation des tubes dans le cas de l'arc électrique [Ram-1].

### ii) Apport de bore

Le bore gazeux est délicat en raison de la nocivité et du coût des gaz borés, notamment le diborane, leur utilisation en laboratoire étant par ailleurs fortement réglementée et contrôlée voire interdite dans certains cas. Ces contraintes nous ont conduits à utiliser le bore sous forme solide en composés carbures ou nitrures, leur température de vaporisation relativement élevée n'étant pas un problème, contrairement à la méthode CVD où l'utilisation de ces produits est limitée par la température possible à l'intérieur des réacteurs CVD.

Dans nos expériences, l'apport de bore a donc été effectué à l'aide de poudres de nitrure de bore (BN) de très faible granulométrie *($\phi \leq 1\ \mu m$)* et du carbure de bore ($B_4C$) de diamètre $\phi \leq 10\ \mu m$, de pureté 98% (Société Sigma-Aldrich). Afin d'obtenir un mélange de poudres de remplissage homogène (graphite +catalyseurs + dopants), nous avons procédé à un broyage manuel long des poudres en utilisant un mortier spécial en carbure de bore au lieu d'un mortier en agate suite à la détection du $SiO_2$ dans des nanoformes attachées aux tubes. En outre, l'utilisation du carbure de bore a l'avantage de permettre de faire varier la stœchiométrie dans les poudres de remplissage de l'anode et par conséquent de modifier la proportion du bore dans l'anode.

### iii) Constitution des mélanges

La préparation des mélanges de poudres selon différentes proportions de remplissage de l'anode a été effectuée de la manière suivante :

Une étape préliminaire consiste à mesurer la masse retirée à la suite du perçage de l'électrode qui sera utilisée pour déterminer la masse $m_p$ de poudre à préparer pour remplir l'électrode.

Pour le calcul, nous allons adopter les notations suivantes :

- $m_{elV}$ et $m_{elR}$ : masse de l'électrode à vide et remplie, respectivement
- $m_P = m_{elR} - m_{elV}$ : masse de la poudre de remplissage,
- $M_C$ ; $M_{Ni}$ ; $M_Y$ ; $M_{B_4C}$ et $M_{BN}$ : masse molaire du carbone, nickel, ,yttrium carbure de bore et nitrure de bore, respectivement.

- $N_{tot}$ : nombre de moles total pour le remplissage.

- *N(Ni) ; N(Y) ;N(graphite) ; N($B_4C$) ) et N(BN)* : nombre de moles de nickel, yttrium et de carbure ou nitrure de bore nécessaires,

- *m(X)* : masse de poudres du constituant nécessaire.

Nous pouvons alors écrire les relations :

$$N_{tot} = \frac{m_{elV} + m_p}{M} \qquad \text{(II-1)}$$

$$N(Ni) = 0{,}6\% \,.\, N_{tot} = \frac{0{,}6}{100} \,.\, N_{tot} \qquad \text{(II-2)}$$

$$N(Y) = 0{,}6\% \,.\, N_{tot} = \frac{0{,}6}{100} \,.\, N_{tot} \qquad \text{(II-3)}$$

$$N(B_4C) ) = 0{,}1\% \,.\, N_{tot} = \frac{0{,}6}{100} \,.\, N_{tot} \qquad \text{(II-4)}$$

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-4)*** 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.

La densité apparente des mélanges que nous avons utilisés est égale à 1,63 g.cm$^{-3}$. Cette valeur est intermédiaire à celles de Ramarozatovo (1,71 g.cm$^{-3}$)[Ram-1] et de Mansour (1,52 g.cm$^{-3}$) [Man-1]. C'est un facteur très dépendant de l'opérateur, le remplissage étant manuel.

### II.1.1.Alimentation électrique

Le montage électrique est schématisé sur la ***Figure II-3***. L'alimentation électrique est assurée au moyen de trois alimentations stabilisées (110V-100A) branchées en série et pouvant délivrer une tension continue maximale de 330V et un courant maximal de 100A. Une résistance ballast R permet de limiter le courant lors de l'amorçage de l'arc. Un potentiomètre permet de fixer le courant d'arc à la valeur souhaitée. Dans la configuration de référence le courant est réglé à 80 A.

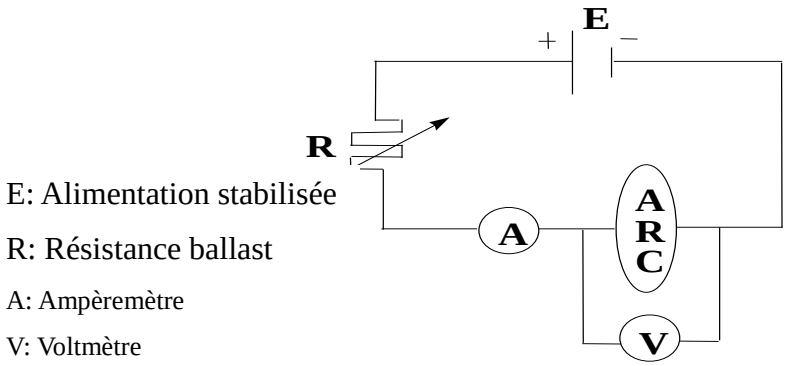



*Figure II-3 : Schéma de l'alimentation électrique.*

### II.1.2. Le gaz plasmagène

Le choix du gaz plasmagène est déterminant vis-à-vis de la propreté et du rendement des SWCNTs obtenus. Dans la littérature, l'hélium est largement utilisé comme gaz plasmagène pour la synthèse des nanotubes et d'autres phases carbonées par arc [Wan-5, Iij-3, Jou-1, Pac-1]. Dans ce travail, le gaz plasmagène est systématiquement constitué d'un mélange d'hélium avec d'autres gaz (azote ou air). Dans tous les cas la pression est de 60 kPa.

### II.1.3. Amorçage de l'arc

L'arc est établi par contact puis éloignement progressif des deux électrodes. Les travaux antérieurs menés dans notre équipe [Pac-1, Ram-1] ont mis clairement en évidence que les produits obtenus dans les mêmes conditions opératoires dépendaient très fortement des conditions d'établissement de l'arc. En effet, un amorçage de l'arc avec un fort courant (80A) conduisait à une très forte et brusque ablation de l'anode suivie d'une vaporisation par bouffées et par conséquent une érosion non uniforme de celle-ci. Un amorçage à faible courant (30A) permet d'éviter ce phénomène, mais malheureusement présente un inconvénient car il nécessite une durée plus importante pour atteindre la température favorable à la croissance des SWCNTs. Ainsi, dans le souci d'avoir une cohérence et une meilleure reproductibilité de l'ensemble de nos expériences, nous avons adopté tout au long de cette étude un protocole qui consistait à amorcer l'arc systématiquement avec un courant nominal de 50A et qui s'est avéré effectivement déterminant dans nos conditions de synthèse des SWCNTs.

## II.2. Diagnostics du plasma

### II.2.1. Les thermocouples

Il a été montré que les gradients thermiques dans la zone de croissance des SWCNTs peuvent être déterminants sur la propreté et le rendement de ces derniers [Gav-3, Yud-1, Ban-1, Kat-1]. Afin de corréler les caractéristiques des SWCNTs obtenus avec l'évolution temporelle de la température dans la zone de croissance, estimée comme devant se trouver à 1cm environ au-dessus de la cathode, nous y avons placé un thermocouple de type K (à base d'alliage nickel+chrome) dont la limite maximale tolérée est de 1372°C et le temps de réponse relativement court (100ms) devant la durée d'une expérience (environ 2min) (***Figure II-4***).

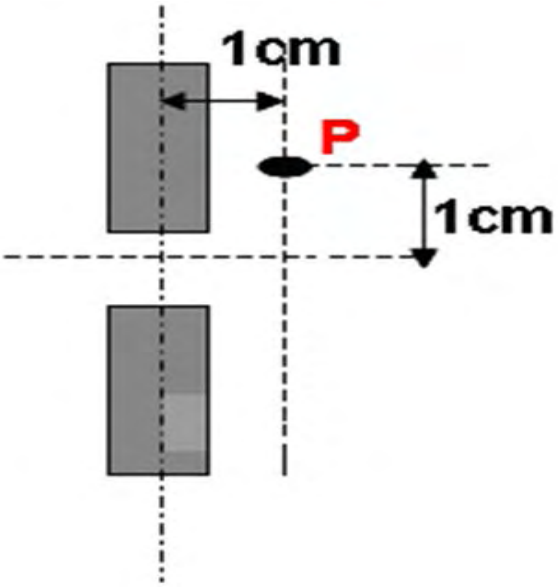



*Figure II-4 : Schéma de positionnement du thermocouple au point P dans la zone de croissance.*

### II.2.2. Dispositif spectroscopique

Le diagnostic du plasma a été développé par spectroscopie optique atomique et moléculaire en émission. Nous avons représenté sur la ***Figure II-5*** le schéma du montage optique. L'arc électrique est établi par contact, puis éloignement progressif des électrodes. L'arc est positionné dans le plan focal objet de la lentille $L_2$ ($f_2$=600mm). Les rayons parallèles sortant de $L_2$ traversent un prisme de Dove qui permet de tourner l'image de l'arc de 90°.

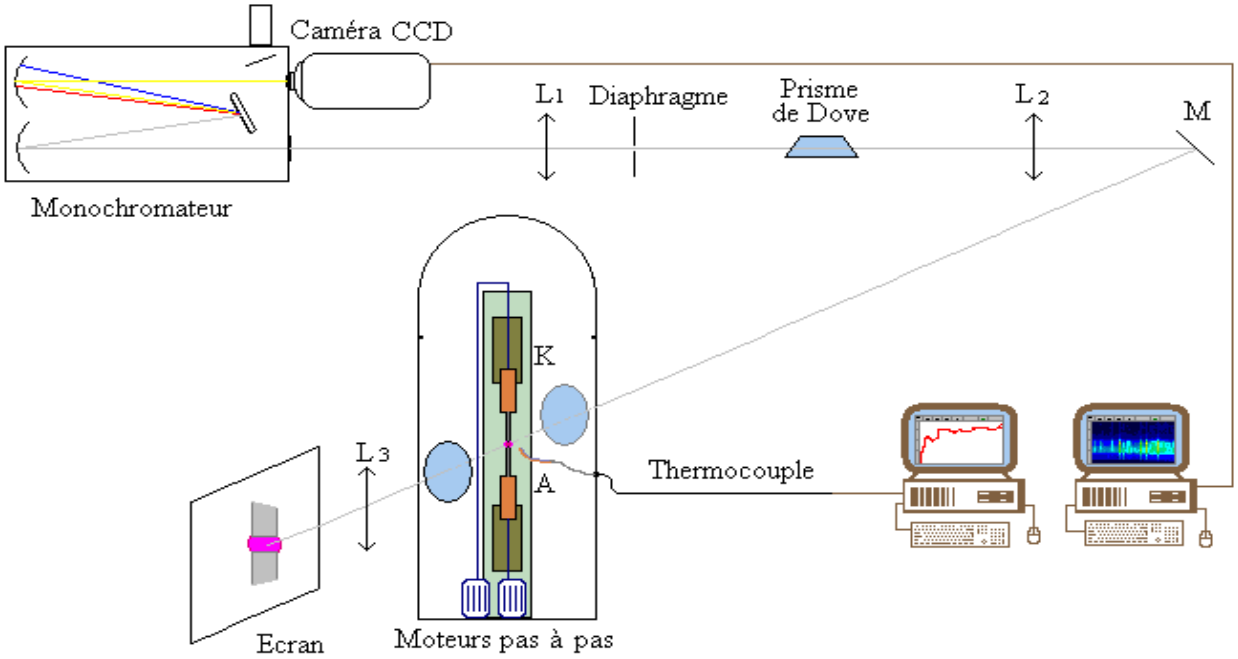



*Figure II-5 : Schéma bloc du dispositif expérimental.*

Un diaphragme de 0,5mm de diamètre est placé après le prisme afin de sélectionner uniquement les rayons paraxiaux qui sont ensuite focalisés sur la fente d'entrée du monochromateur à l'aide la lentille $L_1$ de 300mm de distance focale. La lentille $L_3$ permet de projeter l'image de l'arc agrandie sur l'écran d'observation.

L'alignement des éléments optiques avec la chambre à arc est effectué au moyen d'un laser He-Ne ($\lambda$=632,8nm) de type commercial.

### a) Rôle du prisme de Dove

Nous avons utilisé le prisme de Dove afin de permettre l'obtention des profils radiaux en une seule acquisition, ce qui évite de procéder un balayage radial suivant la section droite du plasma. Les rayons lumineux parallèles à l'hypoténuse du prisme de Dove émergent parallèlement à sa direction d'incidence. Une rotation du prisme d'un angle $\alpha$ engendre alors une rotation de l'image de l'arc dans le plan de sortie du prisme d'un angle $2\alpha$ ce qui permet de faire tourner l'image du plasma d'arc d'un angle de 90°.

### b) Le monochromateur

Le monochromateur est un THR1000 de Jobin Yvon, de 1m de distance focale avec un montage de type Czerny-Turner. Il est équipé d'un réseau holographique de 1200 traits/mm dont le domaine d'utilisation s'étend de l'UV à IR. La rotation du réseau, nécessaire pour le défilement en longueur d'ondes est assurée par un moteur pas à pas piloté par ordinateur (PC).

Le réglage de la hauteur des fentes d'entrée et de sortie est assuré par une vis micrométrique qui permet l'ouverture ou la fermeture de ces fentes par pas de 5µm.

### c) Le détecteur CCD

La caméra CCD utilisée est une matrice constituée de 512×512 photodiodes mesurant chacune 25µm de côté. La largeur efficace de chaque photodiode est de l'ordre de 13µm. Elle est munie d'un obturateur électromagnétique commandé numériquement à partir du logiciel Winspec de Princeton qui permet également de contrôler le temps d'exposition de la cellule CCD.

Le bruit de fond pour une température de -40°C avoisine 100 coups/s. Du fait que les fluctuations du bruit de fond évoluent plus lentement que le signal utile, en augmentant le temps d'exposition de la cellule, le rapport signal/bruit peut être amélioré. L'intensité du signal est proportionnelle au temps d'exposition de la cellule.

Dans le domaine spectral dans lequel nous opérons, la CCD peut couvrir un intervalle spectral d'émission entre 8 et 10 nanomètres. Dans chaque intervalle de longueurs 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 basse pression (Hg, Ar, Ne, Kr).

### d) Dispersion et résolution spectrale.

L'utilisation du système d'analyse nécessite la connaissance de la dispersion de l'ensemble monochromateur couplé au système de détection en l'occurrence la caméra CCD, afin de déterminer l'intervalle spectral couvert par chaque diode. Pour déterminer la dispersion il faut mesurer le nombre de diodes ($n_d$) séparant deux raies de longueur d'onde connue. La dispersion moyenne est déterminée par :

$$D(\lambda) = \frac{\Delta\lambda}{n_d} \qquad \textit{(II-5)}$$

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*** ci-dessous.

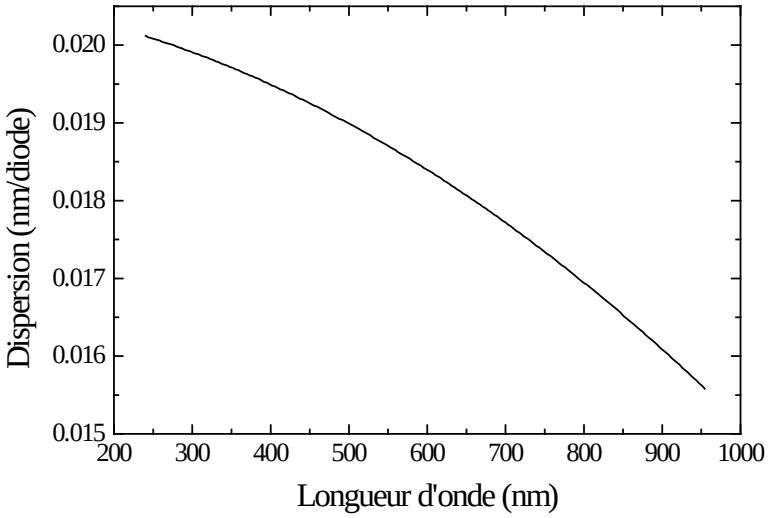



*Figure II-6 : Dispersion du monochromateur en fonction de la longueur d'onde.*

La résolution *R* permet de distinguer deux longueurs d'onde $\lambda_1$ et $\lambda_2$ séparées d'un intervalle spectral $\Delta\lambda=\lambda_2-\lambda_1$, 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 $\Delta\lambda$ on ne pourra pas les discerner l'une de l'autre. La résolution est donnée par :

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \qquad \text{(II-6)}$$

La variation de *R* 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.***

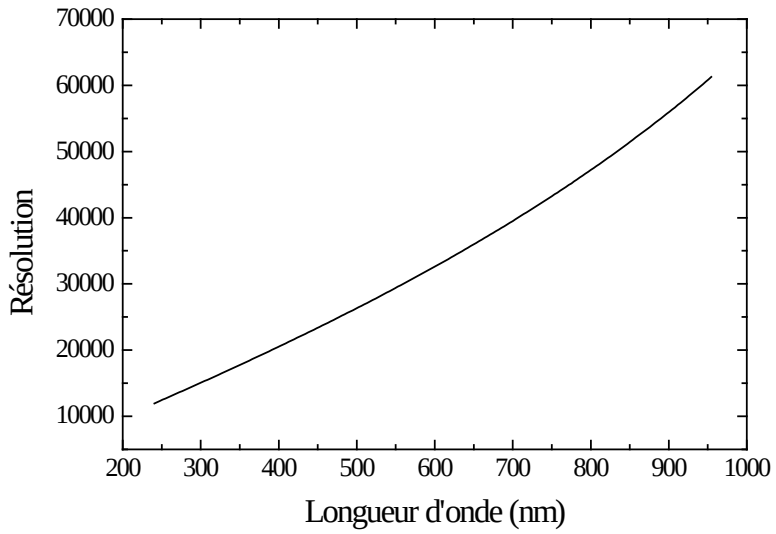



*Figure II-7 : Résolution du monochromateur en fonction de la longueur d'onde.*

### e) 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). La source étalon que nous avons utilisée est une lampe à ruban de tungstène OSRAM WI17G, calibrée pour le point de fonctionnement (15 A, 9 V) correspondant à la température du filament 2856 ± 35 K.

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

$$I_{L-Th} = I_{Planck}.\Delta\lambda.\alpha_{\lambda}.t_{\lambda}^{f} \qquad \text{(II-7)}$$

$I_{Planck}$ : fonction de Planck en W. m$^{-3}$.sr$^{-1}$

$\Delta\lambda$ : largeur spectrale choisie pour intégrer la totalité de la raie

$t_{\lambda}^{f}$ : facteur de transmission $t_{\lambda}^{f}$ 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 λ de la raie à partir de la relation :

*Avec*

$$I_{Planck} = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \cdot \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_b T_v}\right) - 1} \qquad \text{(II-8)}$$

Nous avons reporté sur la ***Figure II-8*** le coefficient d'émissivité $\alpha_\lambda$ du tungstène en fonction de la longueur d'onde λ et de la température du filament $T_v$. On peut déduire des relations ***(II-7)*** et ***(II-8)*** l'intensité absolue $I_{Abs}(x)$ exprimée en $W.m^{-2}$ d'une raie située à la longueur d'onde λ et suivant une corde à la distance x de l'axe de la décharge, à l'aide de la relation suivante:

$$I_{Abs}(x) = I_{L-Th} \cdot \frac{I_{R-Mes}(x)}{I_{L-Mes}} \qquad \text{(II-9)}$$

$I_{L-Th}$ : 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 $V.m^{-2}.sr^{-1}$.

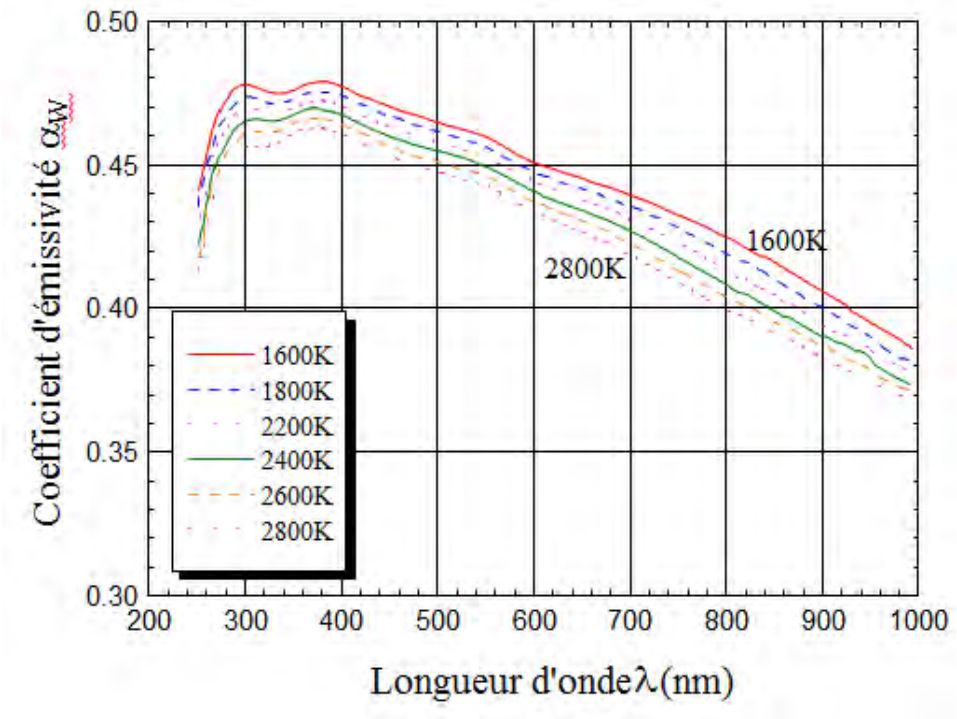



*Figure II-8 : Coefficient d'émissivité du tungstène de De Vos [Dev-1].*

## II.3. Protocole d'expérimentation

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

- L'arc est établi dans des conditions « douces », c'est à dire à faible courant (50A) afin d'éviter l'altération de la surface anodique lors du contact des électrodes; les électrodes sont ensuite écartées d'environ 5mm;
- On ajuste ensuite la valeur du courant tout en gardant les électrodes à cette distance ;
- On ajuste la distance inter-électrode à la valeur désirée ;
- On procède ensuite à l'acquisition automatique des spectres pilotée par ordinateur.

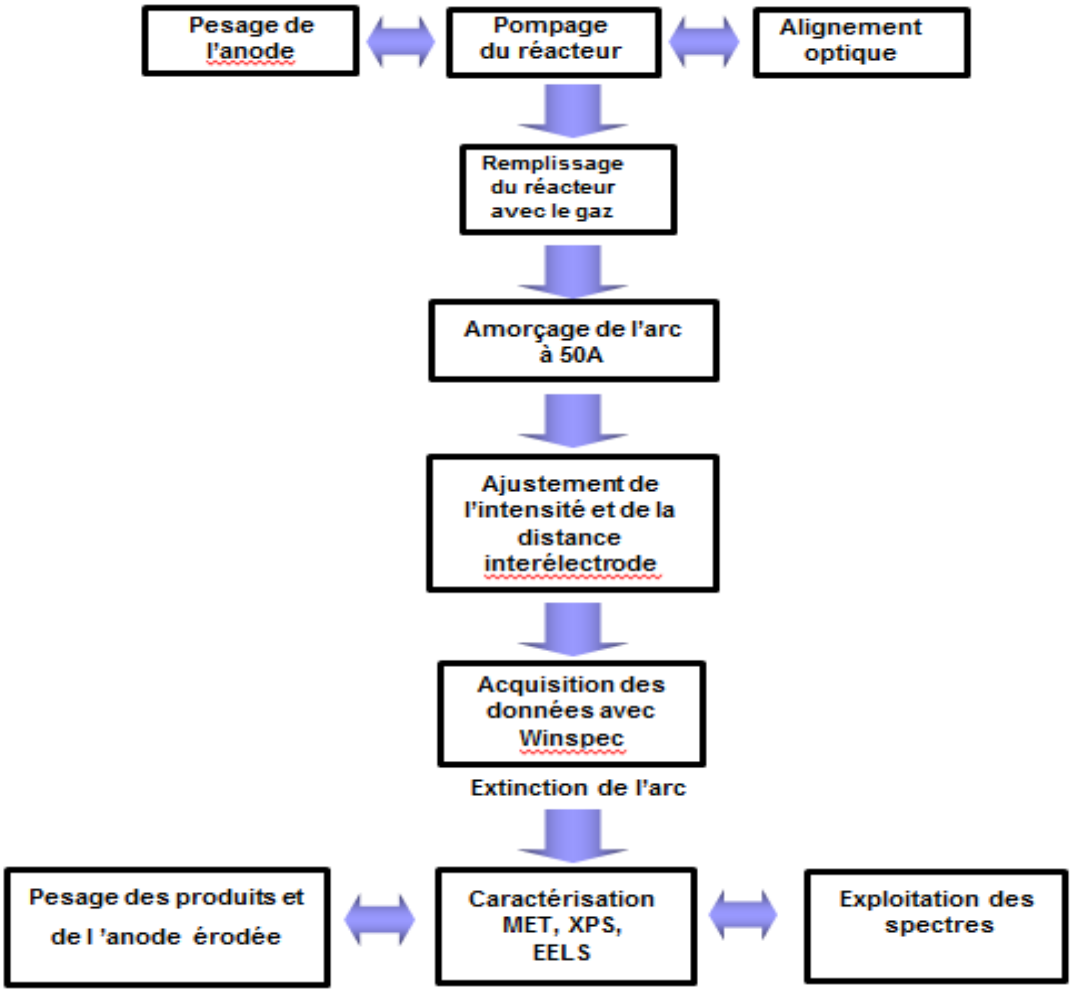



*Figure II-9 : Protocole d'expérimentation.*

L'organigramme détaillé du protocole que nous avons adopté est résumé sur la ***Figure*** II-9**.** Par ailleurs, en raison de la vitesse d'érosion élevée de l'anode qui varie en fonction de sa composition, dans la plupart des cas, il est impossible avec une même anode de faire l'acquisition de tous les spectres expérimentaux nécessaires à la détermination des caractéristiques du plasma. Ceci nécessite de vérifier au préalable la reproductibilité des expériences ; nous avons donc effectué au moins trois acquisitions de spectres pour chacune des conditions étudiées.

## II.4. Récapitulatif des travaux antérieurs

Comme nous l'avons mentionné auparavant, les travaux présentés dans ce mémoire vont tout naturellement s'appuyer sur les différentes études menées dans notre équipe et qui ont fait l'objet de trois mémoires de thèse [Pac-1, Man-1, Ram-1] et de plusieurs publications [Pac-2, Raz-1, Man-3, Raz-2]. Ces travaux avaient pour objectif principal d'arriver à un contrôle de la synthèse des nanotubes monoparois. Après une première étape qui a consisté à identifier clairement le rôle de chacun des paramètres sur la nanomorphologie des produits obtenus, les travaux ont été ensuite très fortement orientés vers la recherche des conditions opératoires permettant l'optimisation de la synthèse de nanotubes monoparois. Cette optimisation visait non seulement à améliorer le rendement des SWCNTs mais également leur propreté (c'est-à-dire la présence la plus limitée possible de phases non désirées, en particulier carbonées). L'influence de nouveaux paramètres non habituellement utilisés a donc été étudiée, comme la granulométrie de la poudre de graphite constituant l'anode, et la densité de compactage des poudres dans la cavité de l'anode [Man-1]. L'utilisation des poudres de très faible granulométrie ($\phi$ = 1μm, au lieu de $\phi$ = 100μm utilisée communément dans la littérature) a permis de synthétiser des SWCNTs propres sans pour autant améliorer de façon sensible leur rendement. Ces travaux ont également pu mettre en évidence le rôle du volume du réacteur notamment sur la taille des faisceaux de SWCNTs. Enfin, on peut signaler l'étude de l'influence de la proportion du mélange $H_2/N_2$ et $He/N_2$ sur le dopage des nanotubes monoparois à l'azote [Ram-1].

## II.5. Diagnostic du plasma

Cette partie sera consacré à la description de la technique utilisée pour la détermination des caractéristiques du plasma. Le diagnostic du plasma a été développé par spectroscopie optique appliquée aux raies atomiques des catalyseurs issues de l'érosion de l'anode et à la bande moléculaire de Swan $C_2$(0,0) située à 514,9nm.

Dans nos conditions expérimentales, la tête de la bande de Swan $C_2$(0,0) est fortement auto-absorbée ce qui pose un double problème : d'une part, il est impossible de l'utiliser pour procéder à la superposition du spectre expérimental et du spectre synthétique pour la détermination de la température (cette méthode est assez classique) et d'autre part, il n'est pas possible d'utiliser son émissivité pour accéder aux valeurs des densités totales de $C_2$. C'est la raison pour laquelle nous avons utilisé une méthode couplant les mesures expérimentales avec un calcul simulant l'auto-absorption de cette bande. Cette méthode, dont le principe sera détaillé en Annexe I, permet alors, moyennant certaines hypothèses sur l'état du milieu, de remonter aux densités des molécules $C_2$.

### II.5.1. Spectroscopie d'émission des raies atomiques : méthode du diagramme de Boltzmann.

La température d'excitation a été déterminée à l'aide de la méthode du diagramme de Boltzmann appliquée aux raies NiI du nickel neutre issues de l'érosion de l'anode.

L'émissivité d'une raie correspondant à une transition située à une longueur d'onde λ s'écrit :

$$\varepsilon_{hb} = \frac{hc}{4\pi\lambda}\frac{N(T)}{Q(T)}A_{hb}g_h \exp\left(-\frac{E_h}{kT}\right) \qquad \text{(II-10)}$$

Les indices *h* et *b*, désignent respectivement le niveau haut et le niveau bas de la transition.

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

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

$A_{hb}$ : probabilité d'émission spontanée

$g_h$ : poids statistique du niveau *h*

$E_h$ : énergie du niveau supérieur de la transition

*k :* constante de Boltzmann

*h* : constante de Planck

Cette équation peut également se mettre sous la forme :

$$\ln\left(\frac{\varepsilon_{hb}\lambda}{g_h A_{hb}}\right) = -\frac{E_h}{kT} + \ln\left(\frac{hcN(T)}{4\pi Q(T)}\right) \qquad \text{(II-11)}$$

Le premier membre de cette équation est une fonction linéaire de $E_h$. En considérant plusieurs raies de la même espèce, la pente de la droite obtenue permet donc de déterminer la température d'excitation (***Figure II-10***).

Le choix des raies doit prendre en compte les critères suivants:

- Les raies doivent être intenses et 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.

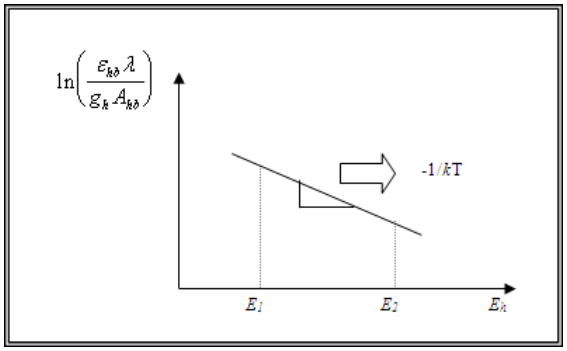



*Figure II-10 : Diagramme de Boltzmann pour deux raies atomiques.*

Cette méthode nécessite donc l'utilisation de plusieurs raies qui satisfont aux conditions mentionnées ci-dessus. Afin de minimiser les incertitudes sur la détermination de la température, il est essentiel de trouver des raies dont les niveaux supérieurs de transition présentent entre eux un écart en énergie relativement important.

Remarquons que pour une valeur donnée de la température, le dernier terme du second membre de l'équation II-11 est constant et permet éventuellement d'en déduire la densité totale de l'espèce considérée.

Il est possible de restreindre l'utilisation de cette technique à deux raies présentant un écart en énergie important entre leur niveau de départ. Dans ce cas l'équation II-11 devient :

$$T = \frac{E_{h,1} - E_{h,2}}{k_B \ln\left(\frac{\varepsilon_2 \lambda_2 g_1 A_{hb,1}}{\varepsilon_1 \lambda_1 g_2 A_{hb,2}}\right)} \qquad \text{(II-12)}$$

L'incertitude relative sur la température est donnée par :

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{k_B T}{\left|E_{h,1} - E_{h,2}\right|}\left[\frac{\Delta\varepsilon_1}{\varepsilon_1} + \frac{\Delta\varepsilon_2}{\varepsilon_2} + \frac{\Delta A_{hb,1}}{A_{hb,1}} + \frac{\Delta A_{hb,2}}{A_{hb,2}}\right] \qquad \text{(II-13)}$$

Nous avons appliqué cette méthode aux raies atomiques Ni I du nickel dont les constantes spectroscopiques sont reportées dans le ***Tableau II-1*** [Nav-1], [Bri-1], [Nis-1].

| **λ(nm)** | **$E_h$ (cm$^{-1}$)** | **$g_h$** | **$A_{hb}$ (10$^8$s$^{-1}$)** |
|---|---|---|---|
| 342,469 | 30912,63 | 3 | 0,33 |
| 344,725 | 29888,29 | 5 | 0,44 |
| 345,388 | 32431,35 | 7 | 0,098 |
| 345,946 | 30619,22 | 5 | 0,61 |
| 346,264 | 29084,27 | 9 | 0,27 |
| 347,353 | 29668,73 | 7 | 0,12 |
| 349,396 | 29500,48 | 3 | 0,98 |

*Tableau II-1 : Constantes des raies du NiI utilisées.*

Afin de procéder à l'identification des raies observées dont un exemple est donné sur la ***Figure II-11***, nous avons effectué un étalonnage en longueur d'onde à l'aide de lampes basse pression (Hg, Ar, Ne).

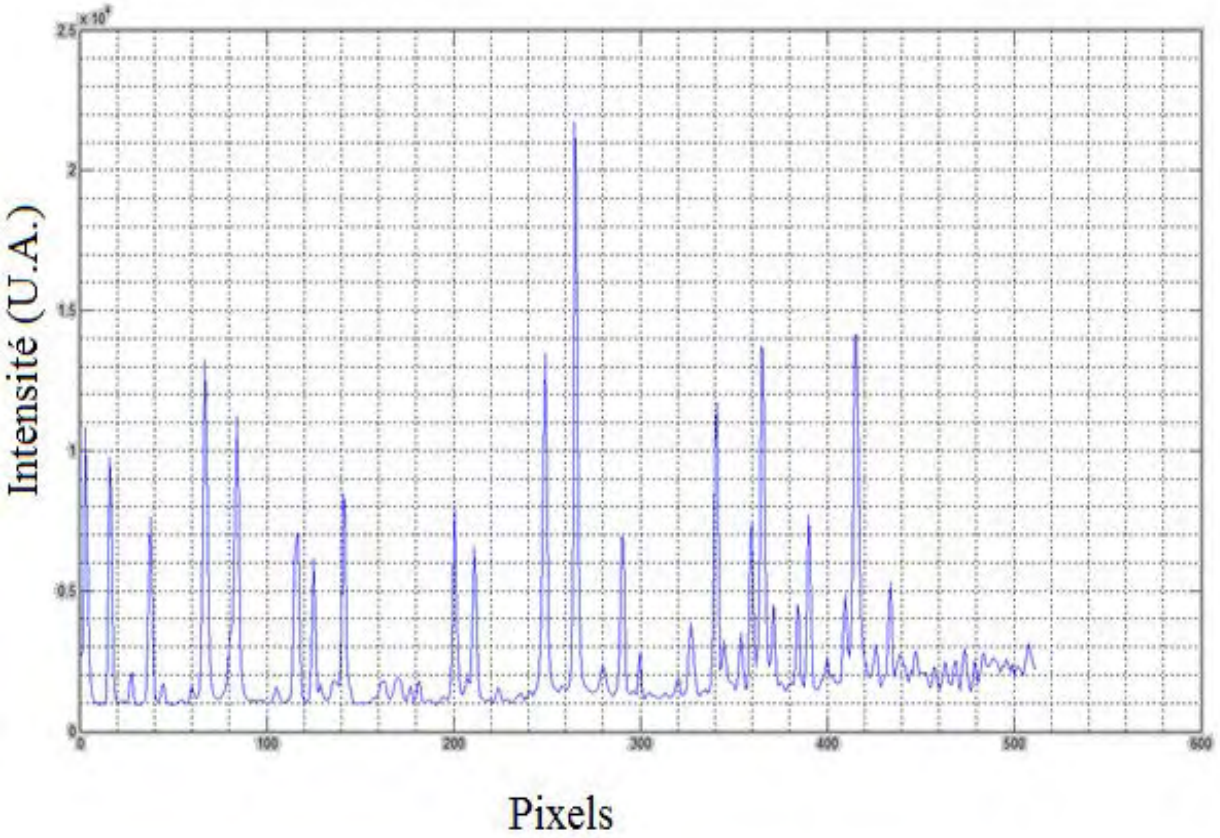



*Figure II-11 : Exemple de raies du NiI observées entre 346 et 352 nm dans un plasma de He/Ni/Y/Graphite.*

### II.5.2. Calcul de la composition du plasma à l'ETL

#### a) Équilibre Thermodynamique Local (ETL)

On évoque le concept d'Equilibre Thermodynamique Local (ETL) [Vac-1] dans un milieu ionisé lorsque tous les processus d'échange d'énergies dans le milieu sont en équilibre avec les processus inverses (ionisations et recombinaisons, excitations et désexcitations…) conduisant à une seule température T du plasma. Dans le plasma, ce sont les électrons qui sont responsables des collisions électrons-particules lourdes qui vont entraîner l'équipartition de la température.

Les écarts à l'ETL traduisent un déséquilibre thermique dans le milieu et par conséquent la présence de deux températures : la température d'excitation ($T_e$) associée à celle des électrons et la température de rotation ($T_h$) associée à celle des particules lourdes avec $T_e > T_h$.

En présence d'un champ électrique $\vec{E}$ (ou d'une densité de courant $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ où $\sigma$ est la conductivité électrique du plasma), les électrons libres reçoivent une puissance par unité de volume et unité de temps $W_e$ égale à $\sigma E^2$. Une grande part de cette énergie est transférée aux atomes neutres, aux molécules et aux ions par collisions élastiques. Le reste est perdu par diffusion thermique et par diffusion ambipolaire vers les bords du plasma ainsi que par collisions inélastiques et sous forme de rayonnement. L'énergie transmise aux particules lourdes s'écrit [Mit-1] :

$$W_{col} = 3\frac{m_e}{m_a} k(T_e - T_h) n_e \sum_i \bar{\nu}_{ei} \qquad \text{(II-14)}$$

où $m_e$ est la masse de l'électron, $\bar{\nu}_{ei}$ la fréquence moyenne de collisions élastiques entre les électrons et les particules i de masse $m_a$. $T_h$ est la température commune à toutes les particules lourdes (neutres, ions). Ce processus de transfert d'énergie se trouve être très défavorisé par le rapport de masse entre ces deux espèces de particules. Une condition favorable à l'existence de l'équipartition de l'énergie est donc d'avoir une densité électronique du milieu importante pour que les collisions électrons-particules lourdes soient assez importantes.

L'énergie perdue par diffusion thermique des électrons est donnée par :

$$W_{th} = -\vec{\nabla}.(k_e \vec{\nabla} T_e) \qquad \text{(II-15)}$$

où $k_e$ est le coefficient de conductivité thermique des électrons.

L'énergie associée à la perte par diffusion ambipolaire pour une géométrie cylindrique s'écrit :

$$W_{amb} = (E_i + \frac{5}{2}kT_e).\vec{\nabla}(n_e \vec{v}_e) = (E_i + \frac{5}{2}kT_e)\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rD_a \frac{\partial n_e}{\partial r}) \qquad \text{(II-16)}$$

où r désigne la distance du point considéré au centre de l'arc, $\vec{v}_e$ est la vitesse de diffusion et $E_i$ le potentiel d'ionisation. $D_a$ est le coefficient de diffusion ambipolaire.

Le rayonnement est composé d'une énergie perdue directement par les électrons sous forme d'un fond continu de recombinaison et d'un rayonnement de freinage et indirectement par l'émission d'un spectre de raies. Cette énergie sera désignée par $W_{rad}$.

Le bilan d'énergie total des électrons est donné par [Mit-1] :

$$\sigma E^2 = 3\frac{m_e}{m_a}k(T_e - T_h)n_e\sum_i \bar{\nu}_{ei} - \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rk_e\frac{\partial T_e}{\partial r}) - (E_i + \frac{5}{2}kT_e)\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}(rD_a\frac{\partial n_e}{\partial r}) + W_{rad} \qquad \text{(II-17)}$$

Si on estime que la perte d'énergie des électrons est essentiellement due aux collisions entre les électrons et les particules lourdes, ce qui suppose les autres mécanismes de perte négligeables, le bilan d'énergie défini par l'équation décrite ci-dessus permet d'écrire l'expression approchée donnée par Finkelburg et Maecker [Ram-1] :

$$T_e - T_h \leq \frac{\sigma E^2}{3\frac{m_e}{m_a}kn_e\sum_i \bar{\nu}_{ei}} \qquad \text{(II-18)}$$

Cette expression permet d'obtenir une valeur majorante de l'écart entre $T_e$ et $T_h$ dans le cas d'un arc en régime stationnaire.

D'une manière générale, ces écarts à l'ETL peuvent se manifester dans les régions froides du plasma et donc en périphérie, au proche voisinage des électrodes (anode et cathode) et également dans le cas d'un plasma à pression réduite (pression inférieure à la pression atmosphérique).

### b) Calcul de la composition du plasma

La composition du plasma a été calculée par Philippe Teulet (LAPLACE, Toulouse) en utilisant la méthode décrite dans [God-1] dans l'hypothèse d'ETL en considérant les différents mélanges considérés dans la partie expérimentale. Les résultats nous ont permis de calculer les rapports de concentration des différentes espèces en vue d'établir une comparaison entre les différents cas (conditions favorables et défavorables) pour la synthèse de chaque morphologie.

Nous reportons à titre d'exemple sur les figures suivantes (***Figure II-12*** *à* ***Figure II-14***) les résultats de calcul de composition pour les mélanges suivants :

- **1%at B ; 0,6 % at Ni ; 0,6% at Ni, 60 kPa He**

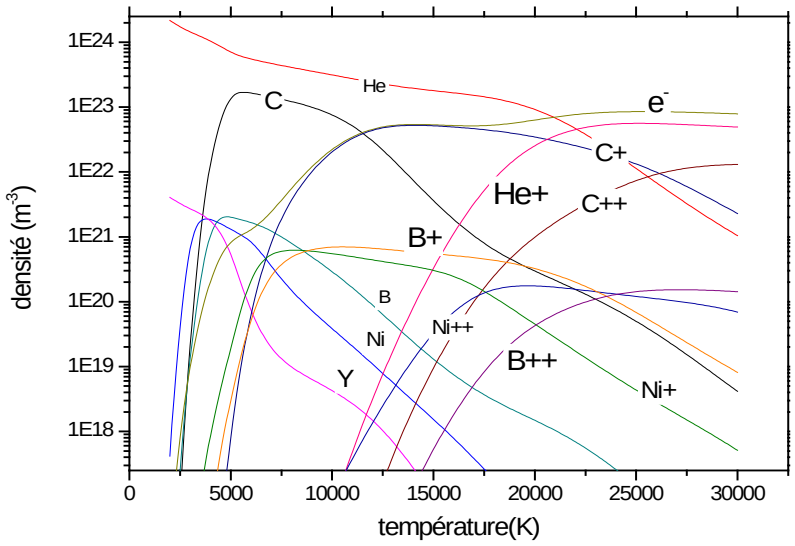



*Figure II-12 : Composition du plasma - 1%at B ;0,6 %Ni ;0,6%Y 60 kPa He.*

- **4%at B ; 0,6 % at Ni ; 0,6% at Ni, 60 kPa He**

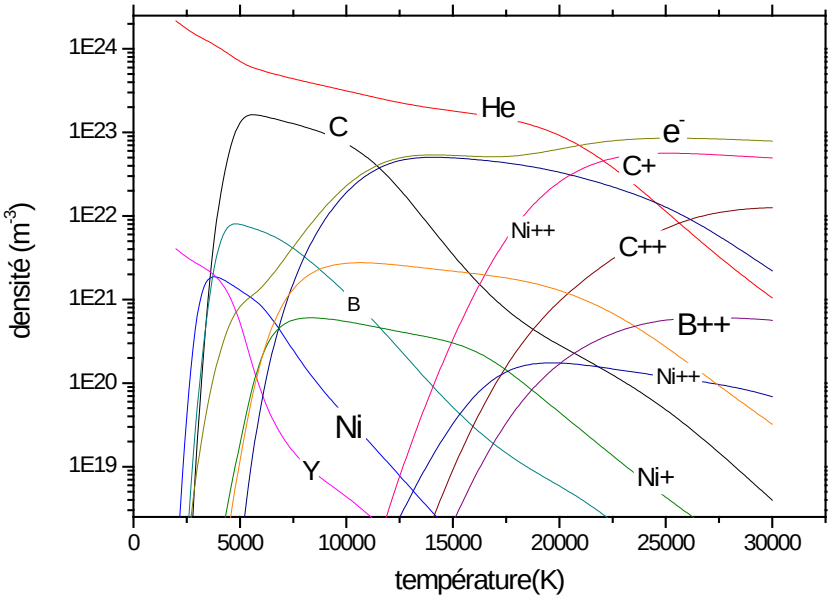



*Figure II-13 : Composition du plasma - 4%at B ; 0,6 % at Ni ; 0,6% at Ni, 60 kPa He.*

- **4%at B ; 0,6at %Ni ; 0,6% at Y 60 kPa(50% He -50% $N_2$)**

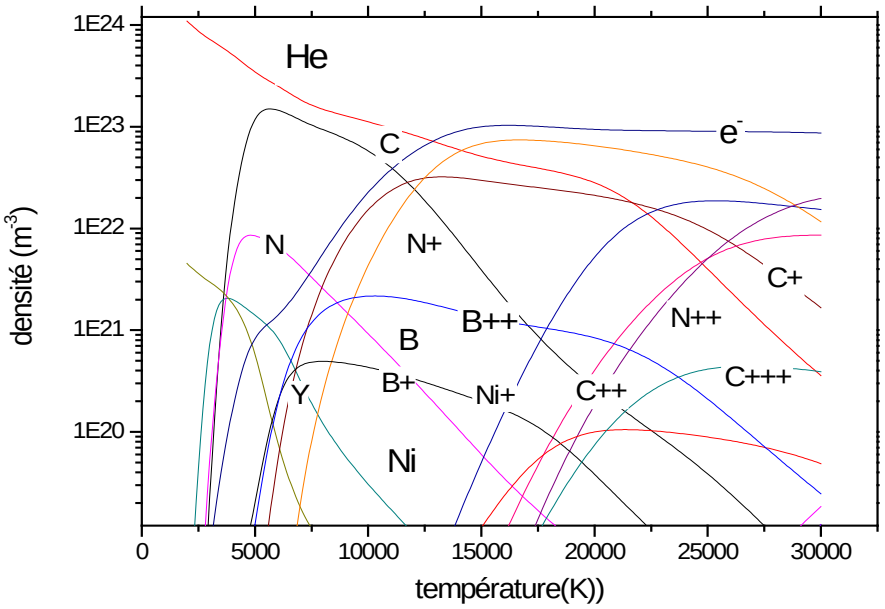



*Figure II-14 : Composition du plasma -4%at B ; 0,6at %Ni ; 0,6% at Y(50% He -50% $N_2$) 60 kPa.*

## II.6. Conclusions

La méthode de synthèse des nanotubes hétérogènes par arc électrique présente l'avantage d'obtenir les SWCNTs dopés in-situ, avec moins de défauts que dans le cas d'une substitution post-synthèse. Le grand nombre de paramètres pouvant être modifié permet d'étudier une large gamme de conditions expérimentales. La principale limitation est liée aux faibles quantités produites, 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 caractéristiques (conductivité, émission de champ…) peuvent être précisément définies. La configuration que nous avons retenue est un réacteur d'un volume de 18 L replis de gaz à une pression de 60 kPa avec des électrodes verticales. Nous avons fait varier la composition du gaz plasmagène (air, hélium et mélange hélium/azote), le courant et la composition de l'anode hétérogène (proportion de nickel, d'yttrium et de bore). Nous avons réalisé le diagnostic du plasma en utilisant la méthode de Boltzmann, appliquée aux raies du nickel neutre pour déterminer la température électronique. De plus une méthode combinant l'étude expérimentale de la bande de Swan et un calcul prenant en compte l'auto-absorption de la tête de bande a été employée pour déterminer la concentration de la molécule $C_2$. Ces données ainsi que la température dans la zone de croissance mesurée au moyen de thermocouples ont été corrélées avec les caractéristiques des produits obtenus, déterminées au moyen de plusieurs techniques d'analyses qui sont détaillées dans le chapitre suivant.

# Chapitre III : Nano-caractérisations

**Sommaire :**


III.1. Autour de la microscopie électronique en transmission ..... 60.
III.2. Spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X (X-EDS)..... 65.
III.3. Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) ..... 67.
III.4. Spectroscopie de photoélectrons ..... 73.
III.5. Conclusion ..... 80.


Les matériaux étudiés sont principalement des solides polyaromatiques. La mise en relation de la structure, de la nano-texture, de la composition chimique et des propriétés physiques des matériaux carbonés n'est possible que s'ils sont parfaitement caractérisés. Plusieurs techniques sont utilisées pour cela :

- l'imagerie en microscopie électronique par transmission (MET) jusqu'à la haute résolution (imagerie de frange de réseau) permet d'apporter des informations quantitatives et qualitatives sur la morphologie, la structure et la nanotexture des nano-produits synthétisés ;
- la présence des hétéroatomes, notamment l'azote et le bore, est la clé pour rendre hétérogène la composition de ces nano-produits carbonés. Leur identification, leur localisation dans le matériau, la mesure locale de leur concentration, et la détermination des liaisons dans lesquelles ils sont engagés, sont essentielles à une meilleure compréhension de ces matériaux. L'analyse locale en spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), périphérique de la MET, sera utilisée pour cela ;
- L'analyse EELS sera complétée par la spectroscopie de photo-électrons (XPS) qui apporte le même type d'informations pour des analyses plus globales mais également plus surfaciques ;

- Enfin, la spectroscopie des photons X dispersive en énergie (X-EDS) a parfois été utilisée pour faire une première identification des hétéro-éléments présents ou confirmer une identification préalable par une autre méthode (EELS, XPS).

Nous décrirons dans ce chapitre les principes et modes opératoires de ces différentes techniques.

## III.1. Autour de la microscopie électronique en transmission

### III.1.1. Mode d'imagerie conventionnelle à basse et haute résolution (Principe et conditions expérimentales)

La microscopie électronique en transmission est une technique d'analyse qui permet de visualiser la structure d'un objet à l'aide d'un microscope dont la source de rayonnement émet des électrons. Elle nous sert pour l'analyse morphologique et structurale des produits formés.

Un microscope est généralement caractérisé par son pouvoir de résolution ponctuelle. Il est défini comme étant la distance minimale R entre deux points de l'objet pour qu'ils soient correctement discernés. Cette distance est définie par la relation [Ebe-1] :

$$R = 0,91(C_s.\lambda^3)^{1/4} \qquad \text{(III-1)}$$

où

$C_s$ : le coefficient d'aberration sphérique de la lentille objectif du microscope

$\lambda$ : la longueur d'onde du rayonnement utilisé dont la valeur peut être raisonnablement approchée par la relation

$$\lambda \sim (150/E)^{1/2} \qquad \text{(III-2)}$$

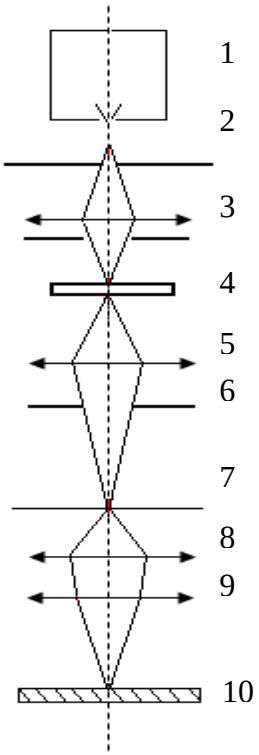
E est la tension d'accélération (inférieure à ~300kV pour que la valeur de $\lambda$ ne s'éloigne pas trop de la réalité. Au-delà, la vitesse des électrons s'approche de celle de la lumière, et on ne peut plus négliger l'effet de la relativité d'Einstein).

Les microscopes électroniques en transmission possèdent donc un pouvoir de résolution ponctuelle variable en fonction de la tension utilisée. Pour donner des ordres de grandeur, $\lambda$ ~0,0037 nm à 100 kV, $C_s$ est généralement de l'ordre du mm, et R avoisine 0,2 nm pour une tension d'accélération de 200 kV.

On voit bien que cette valeur de R est supérieure aux valeurs souvent rencontrées pour des distances entre plans d'atomes dans les solides cristallins, ce qui pourrait être problématique pour imager directement les plans atomiques d'un cristal en haute résolution. Pour contourner cette limitation, on utilise le microscope en mode interférentiel, en profitant du fait que le faisceau électronique incident est cohérent (tous les électrons ont la même longueur d'onde et la même phase), et que les interactions inélastiques avec le matériau sont relativement peu nombreuses. Un faisceau diffracté par un cristal reste donc cohérent, à la différence de marche près, avec le faisceau transmis sans déviation, et si l'on fait attention de bien admettre l'un et l'autre dans l'ouverture de la lentille objectif (éventuellement limitée par celle de son diaphragme, quand il y en a un), les faisceaux directs et transmis interfèrent pour donner dans le plan image de la lentille objectif un système de franges qui reproduit la localisation et l'espacement des plans atomiques du cristal. C'est le mode franges de réseau, qui peut permettre de visualiser ainsi à 120 kV des plans d'atomes espacés de 0,144 nm, alors qu'une telle tension d'accélération pour un MET configuré en haute résolution ne permet pas une résolution ponctuelle meilleure que ~0.23 nm.

Pour mieux comprendre le processus de la formation d'images en MET, nous allons présenter le principe de fonctionnement d'un microscope électronique en transmission.

La ***Figure III-1*** montre le schéma complet d'un MET.




*1 : canon à électrons*
*1-2 : zone de cross over*
*2 : anode à la masse*
*3 : système de condenseurs*
*4 : objet*
*5 : lentille objectif*
*6 : plan focal de l'objectif et son diaphragme*
*7 : plan image de l'objectif*
*8 : lentille intermédiaire*
*9 : lentilles de projection*
*10 : écran d'observation*

:.

*Figure III-1 Schéma d'un MET conventionnel montrant ses différents constituants*

Il est constitué de trois composants principaux : le système de vide, le système de production et d'accélération des électrons (incluant la source et le générateur de haute tension) et le système de focalisation du faisceau (représentant l'essentiel de la colonne du microscope, et constitué d'un ensemble de lentilles électromagnétiques). La formation d'une image peut s'expliquer à partir de ce même schéma présenté sur la ***Figure III-1***. Elle se divise en quatre étapes, qui vont de la formation du faisceau d'électrons à l'acquisition de l'image finale, en passant par l'interaction entre les électrons incidents et l'objet, et la formation de l'image proprement dite.

### a) Formation du faisceau d'électrons incidents :

La source d'électrons est un cristal de $LaB_6$ ou un canon à émission de champ (pour nos METs), mais il existe également une source moins performante à base d'un filament de tungstène en forme de V). Dans le cas du $LaB_6$, les électrons sont émis par effet thermionique : le cristal de $LaB_6$ est chauffé à une température supérieure à 2000 °C en même temps qu'une très haute différence de potentiel est appliquée entre le filament et l'anode, de telle façon que les électrons sont extraits du nuage entourant le filament, traversent le diaphragme de la cathode (qui joue le rôle de lentille

électrostatique qui forme un point de convergence appelé "cross-over") et sont accélérés en direction de l'anode. Celle-ci est percée d'un trou dans lequel les électrons vont passer à grande vitesse. Une fois les électrons accélérés, ils sont collimatés par le diaphragme condenseur et focalisés sur l'objet par un ensemble de lentilles condenseurs (lentilles électromagnétiques). Le faisceau d'électrons peut être vu comme une onde plane monochromatique qui s'exprime comme :

$$\psi_0(\boldsymbol{r}) = e^{2\pi i K_0 r} \qquad \text{(III-3)}$$

Où $K_o$ est le vecteur d'onde.

**b) Interaction du faisceau d'électrons avec l'objet :**

Les électrons interagissent (forces électrostatiques coulombiennes) fortement à la fois avec le nuage électronique et le noyau des atomes. Si le potentiel atomique que sentent les électrons est V(r), connu plutôt sous le nom de "champ cristallin", la fonction d'onde de l'électron à la traversée de l'échantillon $\psi_t(r)$ vérifie l'´équation de Schrödinger :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\Delta - eV(\boldsymbol{r})\right]\psi_t(r) = E\psi_t(\boldsymbol{r}) \qquad \text{(III-4)}$$

où

$\hbar = h/2\pi$ ; h constante de planck

V(r) : potentiel atomique

*E*, *e* et *m* sont respectivement l'énergie, la charge, et la masse des électrons.

**c) Formation de l'image :**

Les électrons transmis à travers l'objet sont ensuite focalisés par une lentille objectif pour former la première image dans le plan image (plan de Gauss) de cette lentille. Dans le même temps, le diagramme de diffraction (que l'on peut choisir d'interposer ou pas) se trouve au-dessus, dans le plan focal image de la lentille objectif (Plan d'Abbé). Le bon réglage par l'opérateur et la qualité de cette lentille objectif assurent la mise au point et la résolution de l'image. La lentille intermédiaire (ou la lentille de diffraction, selon le cas) va ensuite créer une image intermédiaire qui joue le rôle d'objet pour l'ensemble des lentilles de projection. Cette image intermédiaire peut être celle de l'image primaire ou celle du diagramme de diffraction électronique, au choix de l'opérateur. Celle-ci va être agrandie sur l'écran d'observation du microscope par les lentilles projecteurs.

Deux microscopes Philips, CM20 et CM30 ont été employés pour la caractérisation par imagerie de basse et haute résolutions (mode de franges de réseau), équipés d'une source d'électrons de type $LaB_6$, et utilisés respectivement à 120 et 150 kV (au lieu de leur tension nominale, 200 et 300kV respectivement, ceci afin de limiter les dégâts d'irradiation auxquels le carbone est sensible au-delà de ~85 kV).

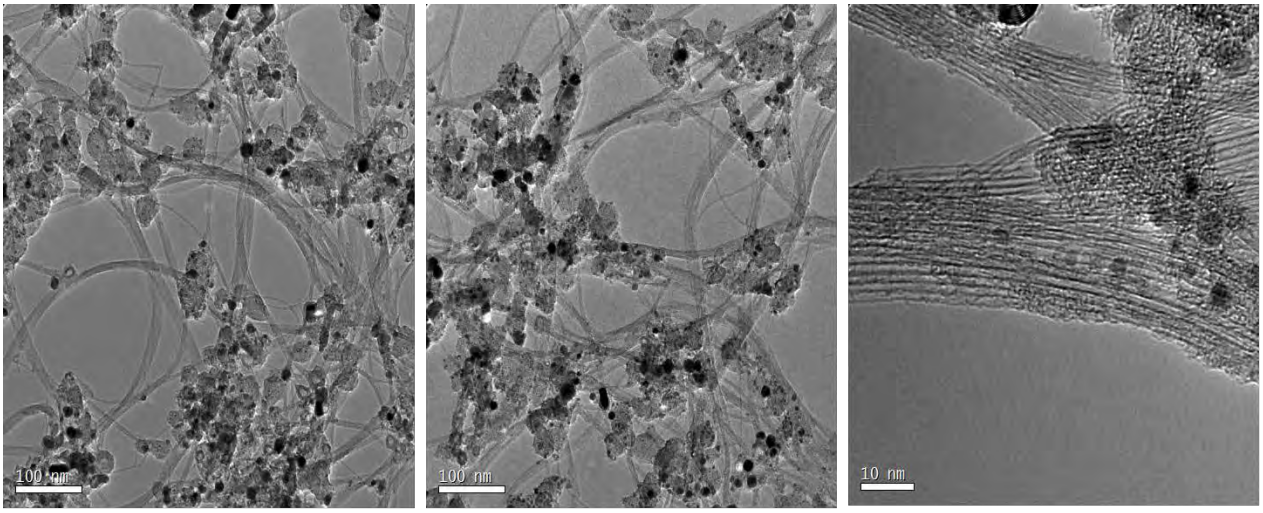



*Figure III-2 : Images MET des SWCNTs bruts synthétisés avec 0,6 %at Ni ; 0,6%at Y; I = 50 A.*

La MET nous a permis d'identifier et d'étudier les différentes phases présentes dans les échantillons (pour la morphologie, texture, nanotexture et structure, tels que définis dans [Mon-5]) comme on peut le voir sur la ***Figure III-2***, et d'évaluer approximativement le rendement en nanotubes monoparois [Wan-6].

### III.1.2. Détection annulaire en champ sombre (mode HAADF) :

Le mode de détection annulaire en champ sombre à grand angle HAADF (*High Angle Annular Dark Field* en anglais) nécessite que le microscope soit équipé d'un étage STEM (pour *Scanning Transmission Electron Microscopy*) qui permet de balayer une zone de l'échantillon avec le faisceau d'électrons selon une ligne ou un ensemble de lignes couvrant une surface. C'est une étape préalable à la mise en œuvre de la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons le long d'une trajectoire choisie. Dans notre cas, il s'agira d'une zone ciblée dans l'échantillon (nanotubes, ou "*flakes*" (flocons de graphène), ou autres nanoparticules). Pratiquement, ce mode consiste à former un faisceau d'électrons de taille nanométrique (nanosonde : cette taille définira la résolution spatiale de l'acquisition).

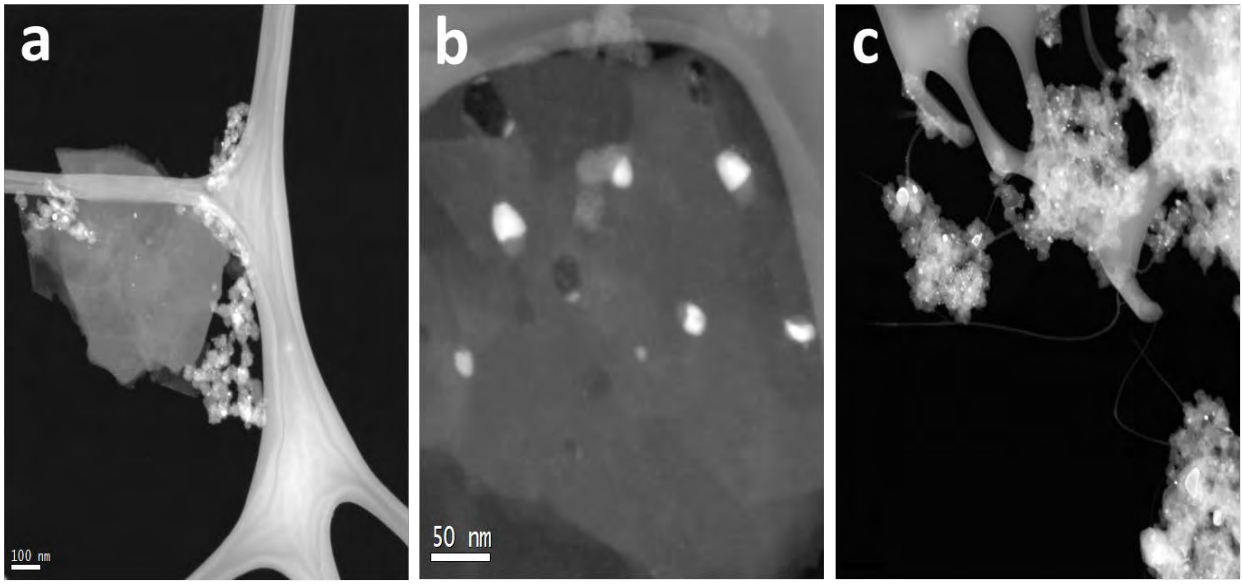



*Figure III-3* : *Images HAADF (a)et(b) des flocons de graphène dopés, (c) des faisceaux de SWCNTs.*

Les déflectrices installées en amont et en aval de l'échantillon permettent de faire balayer sur celui-ci et dans le même temps de balayer l'image fixe de la zone d'intérêt, point par point, sur les détecteurs champ clair et champ sombre. Le détecteur HAADF recueille le signal diffusé élastiquement aux grands angles. Ce signal est proportionnel au nombre d'atomes diffuseurs ($\alpha$ $Z^{4/3}$) [Raf-1], Z étant le nombre atomique) de telle façon qu'il est possible d'obtenir des renseignements sur la géométrie, l'épaisseur, et la masse projetée des objets examinés. Etant donné que le détecteur ne collecte pas le faisceau transmis directement mais seulement les électrons diffusés, l'objet apparaît en blanc et le vide en noir. Un exemple d'images obtenues dans ce mode avec des flocons de graphène dopés et des fagots de nanotubes monoparois est donné sur la ***Figure III-3.***

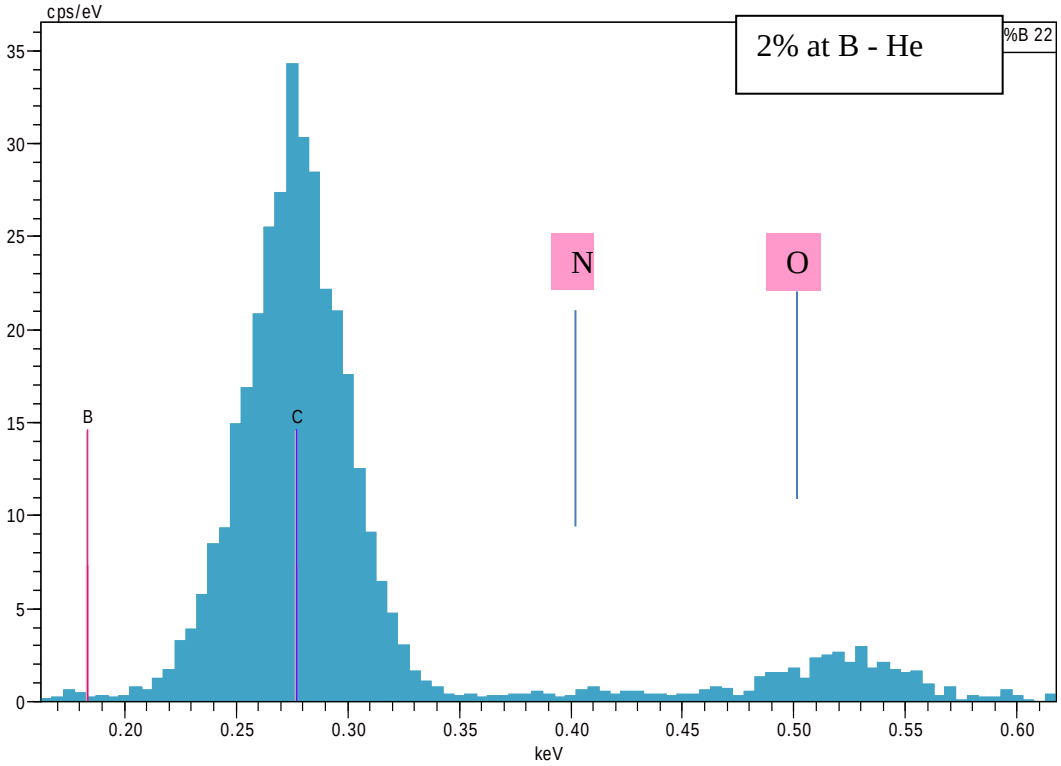
## III.2. Spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons X (X-EDS)

La spectroscopie de dispersion d'énergie des rayons X (*X-ray Energy Dispersive spectroscopy*) consiste à analyser la distribution des photons X émis par un échantillon excité par un faisceau électronique. L'émission de ces photons X provient de la désexcitation des atomes de l'échantillon quand celui-ci est soumis au faisceau d'´électrons. Ces rayonnements X sont caractéristiques de l'atome excité, ce qui permet l'identification chimique immédiate des éléments. Dans notre étude, cette technique a été utilisée pour avoir une idée générale sur la présence et la distribution des particules non carbonées (notamment les catalyseurs), et des hétéroatomes (B et/ou

N) introduits dans le système pour tenter de substituer des atomes de carbone du réseau graphénique des nanotubes (***Figure III-4***).

Les analyses X-EDS ont été réalisées sur un microscope Philips CM20FEG équipé d'une source d'électrons de type émission de champ Schottky à pointe en tungstène. La tension de fonctionnement était essentiellement de 200 kV pour augmenter le nombre de coups en X-EDS. L'analyse spectroscopique était effectuée par un détecteur SDD Bruker modèle XFlash 5030 (système Quantax à diode en cristal de Si dopé Li et fenêtre ultra-mince avec une résolution en énergie de 127eV sur la raie Mn-K alpha à 50000 coups/s). Ce microscope étant équipé d'un étage STEM (voir § III.1.2), des cartographies par éléments (B ou N) ont pu être tentées, sans que les résultats aient été très concluants à cause de la faible réponse de ces éléments légers et de leurs faibles proportions dans les phases carbonées.

*a)*



*b)*

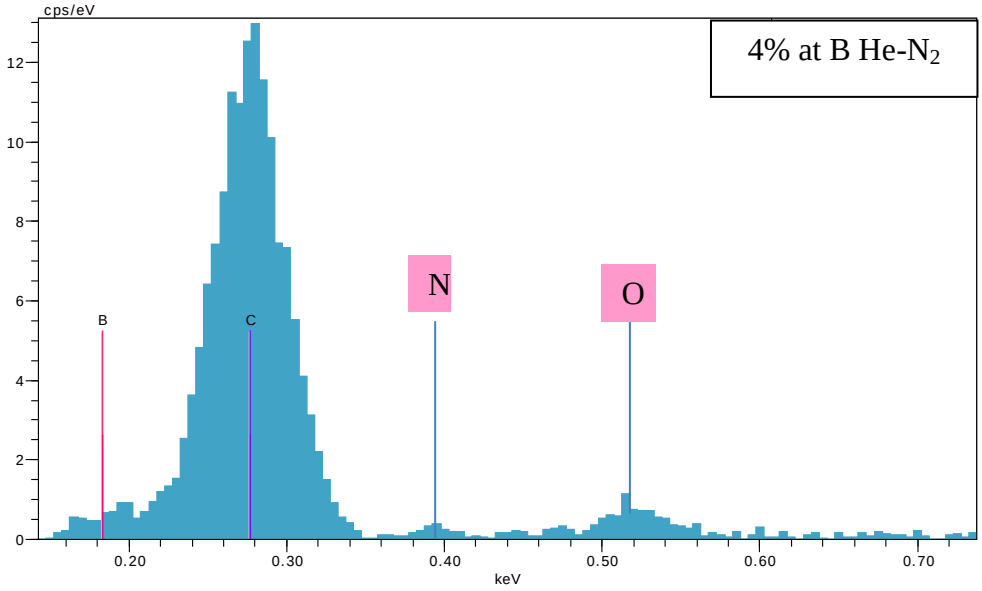



*Figure III-4 : Spectres EDX acquis sur des échantillons contenant des NTCs synthétisés avec 2%at. B (a) et 4% at. B (b) dans l'anode. En plus du carbone, on peut distinguer les pics provenant des niveaux d'énergie B-K, N-K et O-K.*

## III.3. Spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS)

### III.3.1. Principe

La spectroscopie EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) consiste à l'analyse de la distribution d'énergie d'un faisceau d'électrons initialement mono-énergétiques après qu'il ait interagi avec un échantillon mince. L'EELS est un des moyens d'analyse les plus performants. Elle permet d'identifier de façon quantitative et qualitative les éléments présents dans l'échantillon, qu'ils soient lourds ou légers, mais aussi d'identifier l'environnement atomique local, la structure électronique et certaines propriétés physiques. Un exemple de spectre EELS est représenté sur la ***Figure III-5***.

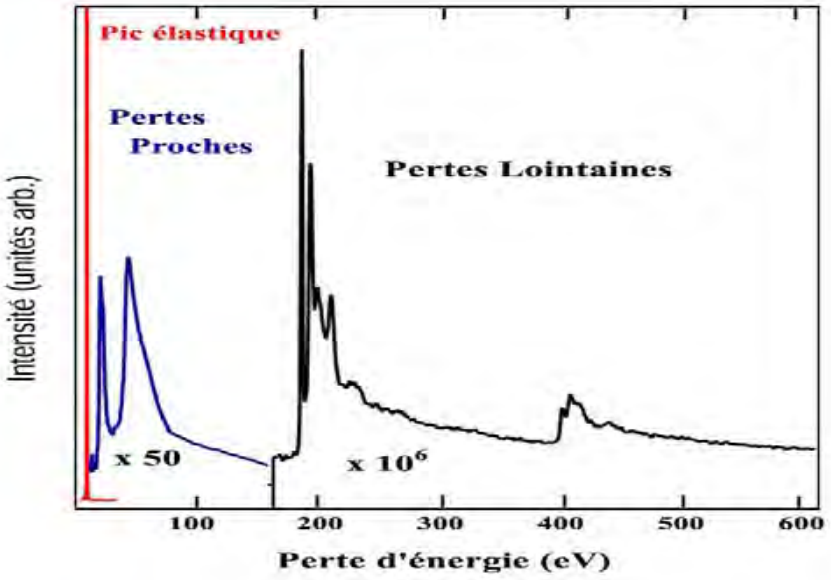



*Figure III-5 : Spectre de perte d'énergie EELS sur un nanotube monoparoi de BN [Are-1].*

Un spectre EELS contient deux zones d'intérêt :

**La première zone :** elle est connue comme zone des pertes proches et correspond à la partie du spectre comprise entre 0 et 50 eV. Elle est dominée par un premier pic très intense (*Zero Loss*, en anglais) qui sont les électrons qui ont traversé l'échantillon sans interagir ou avec une interaction élastique (sans perte d'énergie). Dans cette gamme d'énergie, nous trouvons par la suite la réponse des excitations individuelles correspondant aux "transitions interbandes" (transitions des électrons de valence vers la bande de conduction) et les résonances associées à des excitations collectives : les "plasmons"

**La deuxième zone :** elle représente la partie la plus importante pour la caractérisation chimique de l'échantillon car il s'agit des signaux des seuils d'absorption qui correspondent aux transitions des électrons des couches internes (électrons du cœur) vers les états inoccupés de la bande de conduction. Elle commence à 50 eV et va jusqu'à quelques keV. Les signaux récupérés dans le spectre des pertes lointaines sont des "empreintes" pour les atomes présents dans l'échantillon, qui permettent, dans un premier temps, leur identification. Ces seuils d'absorption présentent de faibles fluctuations d'intensité que l'on appelle "structures fines" (ELNES en anglais, pour *Energy Loss Near-Edge Spectroscopy*). Celboreles-ci dépendent de l'environnement atomique local, comme par exemple la coordination, la valence et le type de liaison des atomes. Dans ce travail de thèse, elles ont été très employées pour étudier les différents états de liaison chimique du bore.

### III.3.2. Analyse quantitative par EELS

La quantification est basée sur la mesure de l'aire du spectre de la distribution caractéristique de l'élément sur un intervalle d'énergie ΔE pour un angle de collection β après soustraction du fond continu tout en tenant compte de la section efficace d'ionisation de l'électron. Le fond continu est extrapolé après le seuil et soustrait du spectre [Ege-1]. L'estimation du nombre d'atomes de l'élément présent dans le volume est donnée de la relation :

$$N_A(\beta,\Delta E) = \frac{S(\beta,\Delta E)}{\sigma((\beta,\Delta E).I_0 t} \qquad \text{(III-5)}$$

avec :

$S(\beta,\Delta E)$ : Intensité du signal intégré sur la fenêtre d'énergie *ΔE* et dans l'angle de collection *β*.

$\sigma((\beta,\Delta E)$ : Section efficace de diffusion par excitation d'un niveau profond intégré sur *β et ΔE*.

$I_0$ : intensité du faisceau incident et t = temps d'acquisition.

Donc le rapport des concentrations de deux éléments A et B s'écrit :

$$\frac{N_A(\beta,\Delta E)}{N_B(\beta,\Delta E)} = \frac{S_A(\beta,\Delta E)}{S_B(\beta,\Delta E)} \cdot \frac{\sigma_B(\beta,\Delta E)}{\sigma_A(\beta,\Delta E)} \cdot \frac{t_B}{t_A} \qquad \text{(III-6)}$$

La ***Figure III-6*** illustre la procédure d'extraction des signaux caractéristiques pour le cas d'un nanotube dopé. Il est possible d'observer également les différents ordres de grandeur des sections efficaces du bore, du carbone et de l'azote.

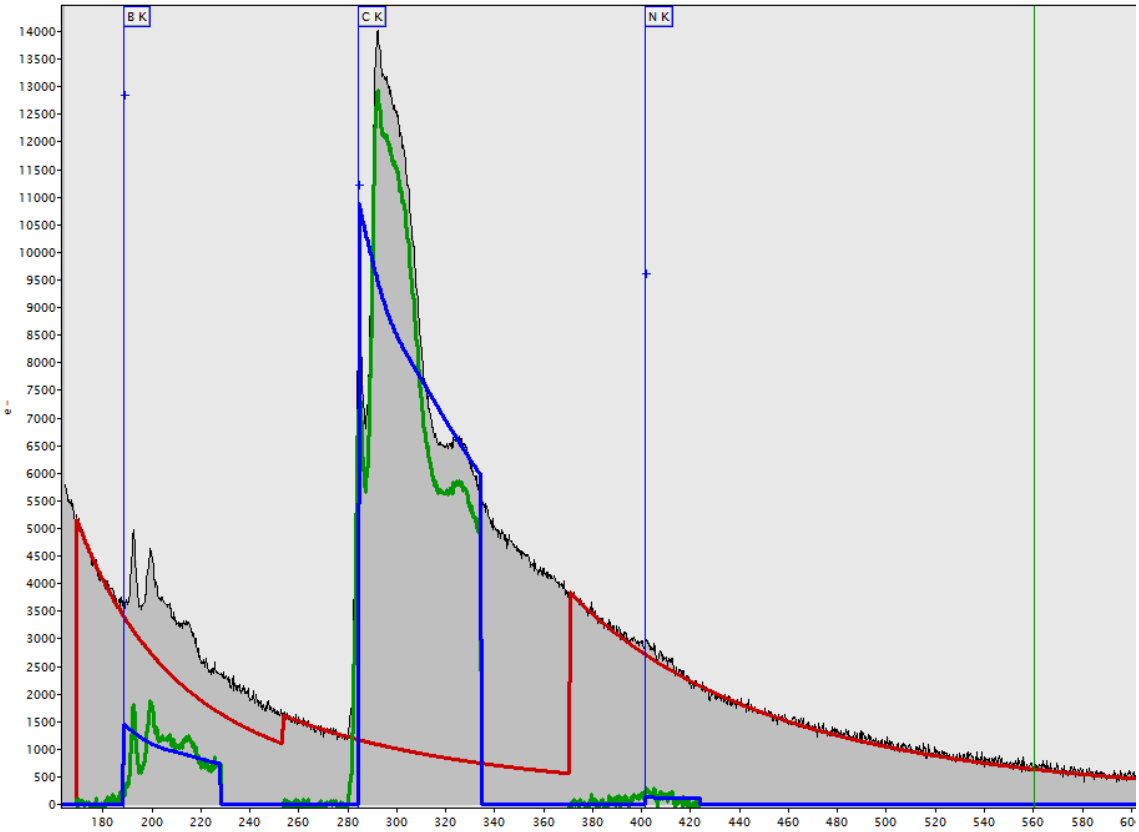



*Figure III-6 : Seuils K du bore, du carbone et de l'azote, et processus d'extraction de leur signal caractéristique (S : en vert) ; le fond continu extrapolé sur les seuils en rouge est soustrait, et les sections efficaces calculées sur une fenêtre en énergie correspondant à celle sur laquelle S est intégré (en noir) sont également visibles.*

### III.3.3. Acquisition de spectres : Mode spectre-ligne/-image :

Comme l'image en champ sombre annulaire (voir § III.1.2) a été reconstituée point par point par le déplacement de la sonde à la surface de l'objet, de la même façon, l'analyse chimique élémentaire en EELS pourra être réalisée point par point le long d'une trajectoire dont le tracé peut être défini préalablement à l'expérience. Dans notre cas, il s'agit d'un rectangle (spectre image) ou une ligne (spectre ligne) qui traverse l'échantillon. Cette combinaison entre le spectre et l'image correspondante de l'objet est d'une très grande utilité pour connaître, par exemple, la distribution spatiale des différentes espèces.

La plus grande part du travail de spectroscopie de pertes d'énergie présenté dans ce manuscrit a été réalisée sur le microscope FEI TECNAI F20 du CEMES (équipé d'une source d'électrons FEG Schottky et d'un correcteur d'aberration sphérique, ce qui a permis de l'utiliser à

100 kV au lieu de sa tension nominale de 200 kV, pour limiter les dégâts d'irradiation tout en n'altérant pas significativement la résolution spatiale). Il possède un spectromètre (GATAN Tridiem) qui combine une correction d'aberration de troisième ordre avec une caméra CCD multi-port, haute vitesse et haute sensibilité. Elle possède 2048 canaux, ce qui permet d'avoir, à dispersion en énergie égale, un intervalle d'énergie deux fois plus étendu qu'une caméra 1024 canaux de génération antérieure. Ainsi, plusieurs signatures venant d'éléments différents peuvent être enregistrées dans une même fenêtre avec une résolution en énergie de l'ordre de l'électron-volt permettant, à partir d'une seule acquisition, une analyse élémentaire quantitative et une analyse des structures fines aux seuils des distributions caractéristiques (cf ELNES).

Le spectre-image peut fournir des profils ou des images élémentaires de différentes espèces présentes dans l'échantillon [Col-2], [Jea-1]. Ainsi, la ***Figure III-7*** présente en (a) l'image MET d'une zone de l'échantillon composée d'une particule de bore pur enrobée de $B_4C$ et d'une coque de carbone (MWS : *Multi-Wall Shell*) et en (b) l'image HAADF. Le spectre-image de la zone sondée a été acquis autour de la particule encapsulée. Les ***Figure III-7*** **c)** à **e)** représentent les différentes cartes chimiques des éléments présents dans l'échantillon (respectivement N, C, et B).

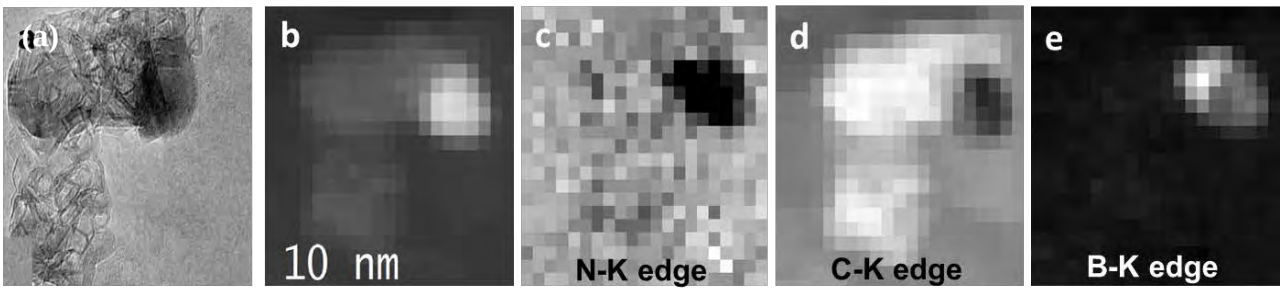



*Figure III-7 : (a) image en METHR et (b) en champ sombre (HAADF) sur une même zone de l'échantillon ; (c) à (d) cartes chimiques obtenues à partir d'un spectre-image acquis sur la région de l'échantillon correspondant aux seuils K de N, C et B.*

Comme nous l'avons vu précédemment, les structures fines des seuils d'absorption peuvent être des empreintes caractéristiques de la transition électronique des électrons de cœur vers les états inoccupés de la bande de valence et qui dépendent très fortement de l'environnement atomique local, la coordination, la valence et le type de liaison entre atomes. Ces structures fines permettent d'identifier les différents composés auxquels un élément donné est associé. Ainsi, pour l'exemple du bore, il est possible de distinguer deux types d'excitations :

– Les transitions d'un électron 1s du bore vers un état inoccupé (orbitale $2p_z$). Nous ferons référence à cette bande comme un pic π*

– La seconde signature correspond aux transitions d'un électron 1*s* du bore vers une orbitale inoccupée. Dans certains cas, cette bande est accompagnée d'un ensemble de pics et nous ferons référence à ceux-ci comme résonances σ*.

La ***Figure III-8*** présente les structures fines du seuil K du bore sous forme carbure ($B_4C$), nitrure (h-BN) et oxyde ($B_2O_3$).

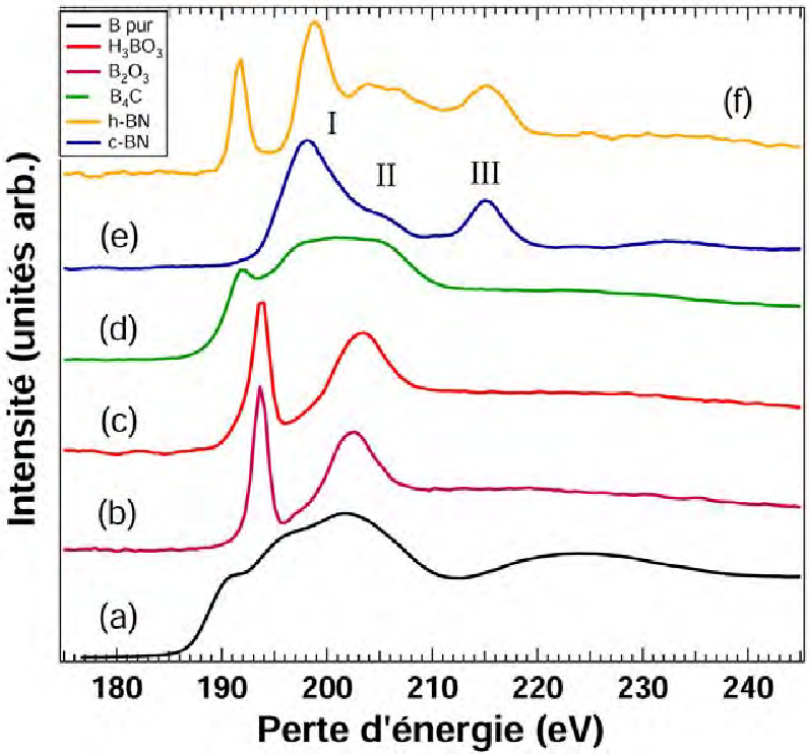



*Figure III-8 : Différents seuils d'absorption du bore dans différents composés [Are-1].*

On observe les structures suivantes :

- **Nitrure de bore hexagonal :** signature tirée de la littérature ; elle présente un pic π* à 192 eV caractéristique de l'hybridation $sp^2$ qui est suivie de trois résonances σ* à partir de 199 eV [Are-1] ;
- **Oxyde de bore :** seuil identifié lors des analyses ; il possède un pic π* à 194 eV et présente un seuil unique σ* très marqué aux alentours de 202 eV ;
- **Carbure de bore :** caractérisé par un pic π* aux alentours de 194eV qui est suivi par un pic σ* large centré autour de 294eV ;

- **Bore pur :** seuil acquis lors des analyses ; il possède un pic faible π* d'un pic σ* large centré autour de 201 eV.

Les signatures du carbone sont bien connues dans la littérature et seront discutées dans le chapitre suivant.

### III.3.4. Analyse multivariée :

Dans le cas de l'acquisition de spectres–lignes ou -images, le grand nombre de données (plus de 500 spectres EELS acquis dans ce travail) nécessite des traitements mathématiques poussés. Les méthodes développées par *G. Lucas* [Luc-1] ont été utilisées avec succès en EELS. Ces méthodes se basent sur l'analyse de la variance et covariance des données et peuvent apporter des informations intéressantes. Le signal peut être extrait par l'analyse des composantes principales des spectres et de leur corrélation avec la position de la sonde. En outre, l'élimination des composantes reproductibles dans le spectre, quelle que soit la position de la sonde, conduit à une meilleure amélioration du signal. Cette méthode sera utilisée dans notre travail (cf chapitre IV).

## III.4. Spectroscopie de photoélectrons

Beaucoup de travaux disponibles dans la littérature se basent sur la spectroscopie d'émission des rayons X (XPS, de l'anglais *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) pour apprécier le dopage des nanotubes ou les autres formes de carbone $sp^2$ [Sus-1], [Ci-1], [Niz-1]. Cette méthode est bien connue pour l'exploration macroscopique d'environnements chimiques et est plus particulièrement intéressante pour l'analyse des éléments légers (bore et azote) à faibles concentrations. Initialement considérée comme une analyse de surface du fait de la faible pénétration de l'onde excitatrice dans les matériaux (quelques nanomètres pour le carbone), elle reste bien adaptée à l'étude des matériaux nanodivisés dont les dimensions (épaisseurs) sont de l'ordre de grandeur de la profondeur de pénétration. Les informations qu'elle apporte, comme nous le montrerons dans le chapitre IV, sont complémentaires de celles apportées par la spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons.

### III.4.1. Principe

Le principe de la spectroscopie de photoélectrons est l'effet photoélectrique : l'échantillon est soumis à un faisceau de photons X mono-énergétiques. Sous l'effet de l'irradiation, des électrons de cœur sont excités puis analysés par un détecteur (***Figure III-9***).

En appliquant le principe de conservation de l'énergie, le bilan de l'émission d'un photoélectron du niveau électronique de cœur K lors de l'absorption d'un photon X d'énergie *hν* s'écrit :

$$E_{cin} = h\nu - E_L - \Phi_{spectro} \qquad \text{(III-7)}$$

avec :

$E_{cin}$ = énergie cinétique de l'électron à son arrivée au spectromètre

$E_L$ = énergie de liaison de l'électron

$\Phi_{spectro}$ = travail de sortie du spectromètre (énergie minimale nécessaire à un électron pour sortir de l'échantillon dans le vide).

Ainsi il est possible d'analyser les électrons du cœur d'atomes dont l'énergie de liaison est inférieure à *hν* ainsi que la distribution des états de valence. La mesure précise de $E_L$ permet d'identifier la nature des atomes présents dans l'échantillon, d'effectuer leur dosage et d'obtenir des informations sur l'environnement chimique de chaque type d'atomes présents dans l'échantillon considéré [Eug-1].

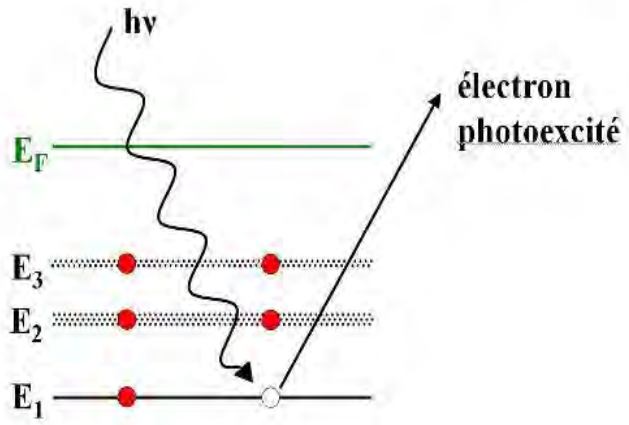



*Figure III-9 :* Schéma de principe de l'XPS.

### III.4.2. Méthode d'analyse

Les mesures ont été faites au ***Laboratorio de Microscopías Avanzadas,*** *LMA* à l'Institut des Nanosciences d'Aragon (INA) à l'aide d'un Kratos AXIS Ultra DLD X-Ray Photoelectron Spectrometer (***Figure III-10***).

*Figure III-10 : Spectromètre de Photoélectrons (XPS) ; Kratos AXIS Ultra DLD X-Ray.*

Les échantillons ont été introduits dans la chambre d'analyse sur un même porte-échantillon afin de réaliser l'analyse dans les mêmes conditions. Des spectres de haute résolution en énergie de chacune des régions C-1s, O-1s, N-1s et B-1s ont été effectués en plus des spectres généraux concernant l'ensemble de la gamme des énergies de liaison, ci-après dénommés « *Survey scans* ». Les conditions opératoires sont présentées dans le ***Tableau III-1***.

| | | |
|---|---|---|
| **Espectrómeter** | Kratos AXIS ultra DLD | |
| **X-Ray source** | Mono Al K$\alpha$ | |
| | **Power:** 120 W (10mA, 12kV) | |
| **Pass Energy / Step** | **Survey:** 160 eV / 1000 meV<br>**Regions:** 20 eV / 100meV | |
| **Ion Milling ($Ar^+$)** | No | *Obs.:* -- |
| **Charge Neutraliser** | Yes | *Obs.:* All samples |

*Tableau III-1 : Conditions opératoires d'acquisitions des spectres XPS.*

Les analyses XPS sont effectuées en 3 étapes :

- **Contrôle :** Pour s'assurer du bon déroulement de l'analyse notamment la non-dégradation du matériau, chaque spectre est acquis à haute résolution trois fois successivement sur la même zone, une dérive en énergie dans les spectres pouvant alors indiquer une dégradation possible de l'échantillon pendant l'analyse. Un exemple de la comparaison de trois spectres successifs de la bande C-1s pour deux échantillons est reporté sur la ***Figure III-11*.**

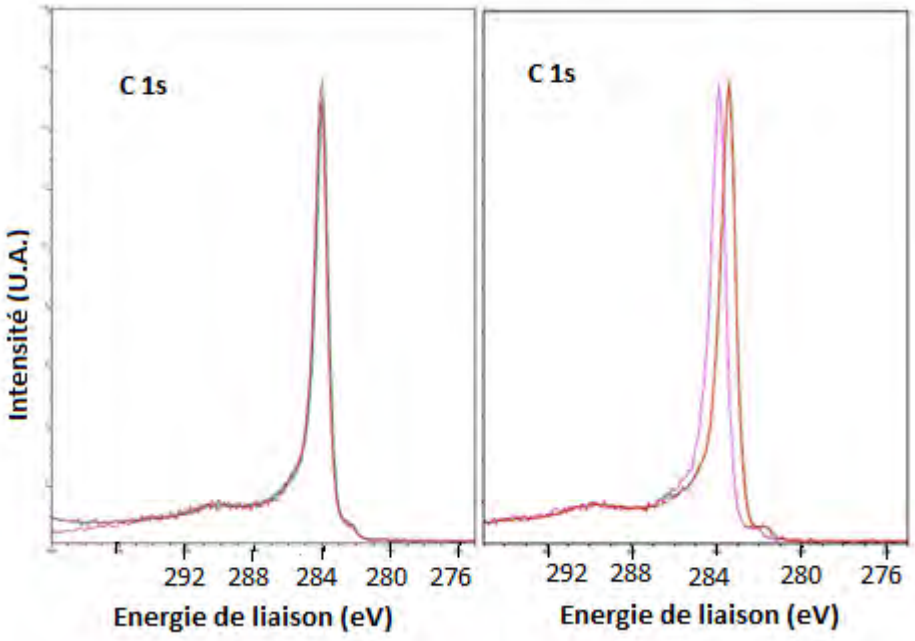



*Figure III-11 : Spectres XPS haute résolution de C-1s pour deux échantillons*

*(3 spectres successifs par échantillons)*

Aucune dégradation des échantillons n'a été détectée dans tous les cas. Cependant, comme illustré par l'échantillon à droite sur la ***Figure III-11***, un décalage a pu parfois être détecté mais dans une gamme d'énergie correspondant probablement à un effet d'accumulation de charges de surface intervenant entre l'enregistrement des spectres *Survey Scans* et l'enregistrement des spectres haute résolution. Dans les échantillons où ces dérives ont été observées, les analyses ont été systématiquement refaites.

- **Acquisition des spectres *Survey Scans*** : Ci-dessous sur la ***Figure III-12*** est donné un exemple de spectres de l'ensemble de la gamme d'énergie d'intérêt à faible résolution en énergie montrant les éléments (C, N, O et B) ainsi que les catalyseurs Ni et Y présents dans différents échantillons de nanotubes dopés.

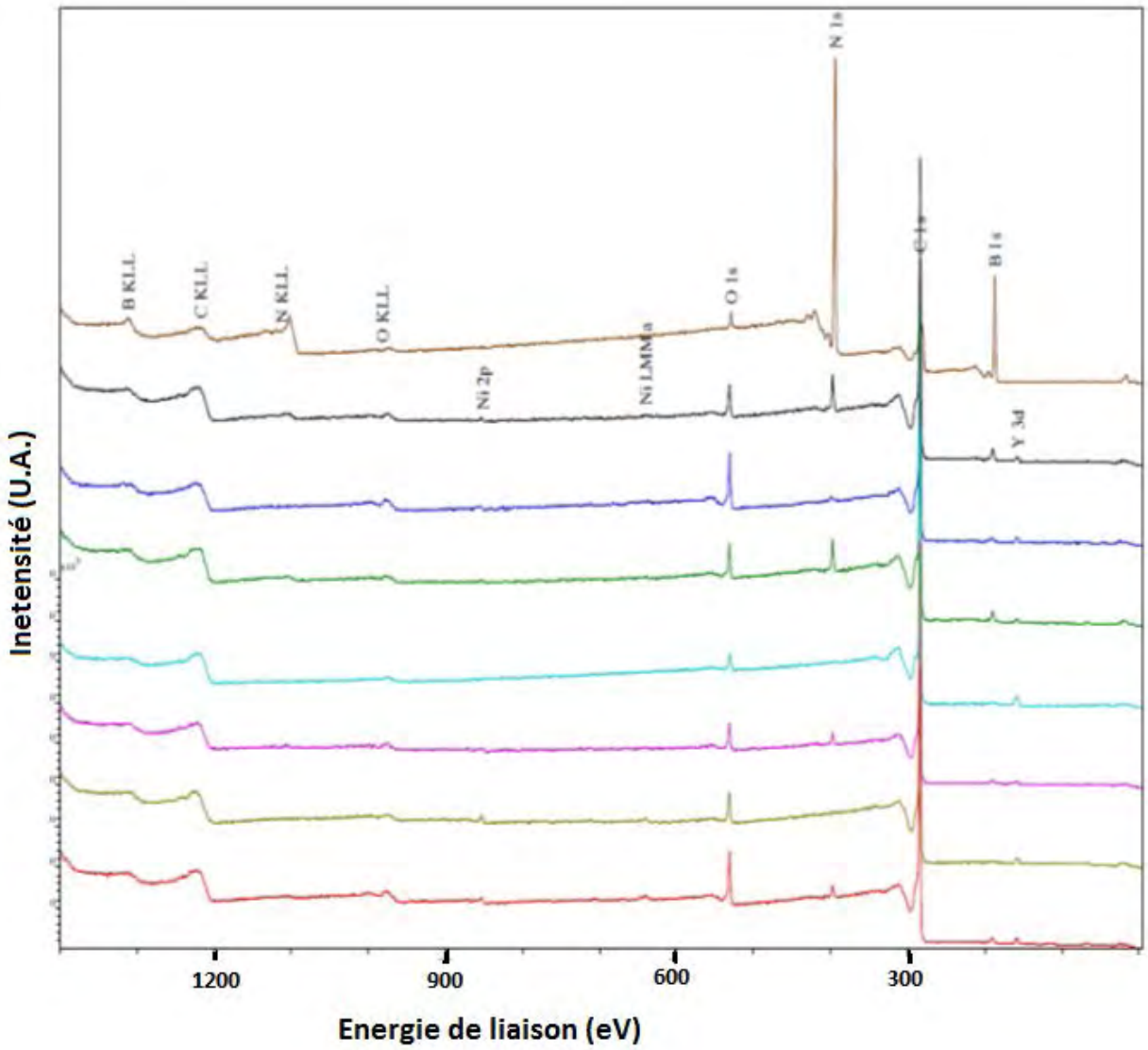



*Figure III-12 : Spectres XPS de type Survey Scans à faible résolution en énergie montrant la présence des différents éléments chimiques dans des échantillons issus de la synthèse par arc et contenant des nanotubes dopés.*

- **Acquisition des spectres haute résolution**

Des séries d'analyses haute résolution ont été effectuées pour chaque pic caractéristique de l'azote, du bore, du carbone et de l'oxygène afin d'explorer les différentes liaisons chimiques présentes dans l'échantillon (et dans les nanotubes le cas échéant) et faire une quantification élémentaire. Pour chacun de ces éléments nous reportons sur la ***Figure III-13*** la comparaison des spectres B-1s, C-1s, N-1s, et O-1s de différents échantillons synthétisés par arc. L'identification des liaisons sera discutée longuement dans la partie "Étude de l'environnement chimique" du chapitre IV.

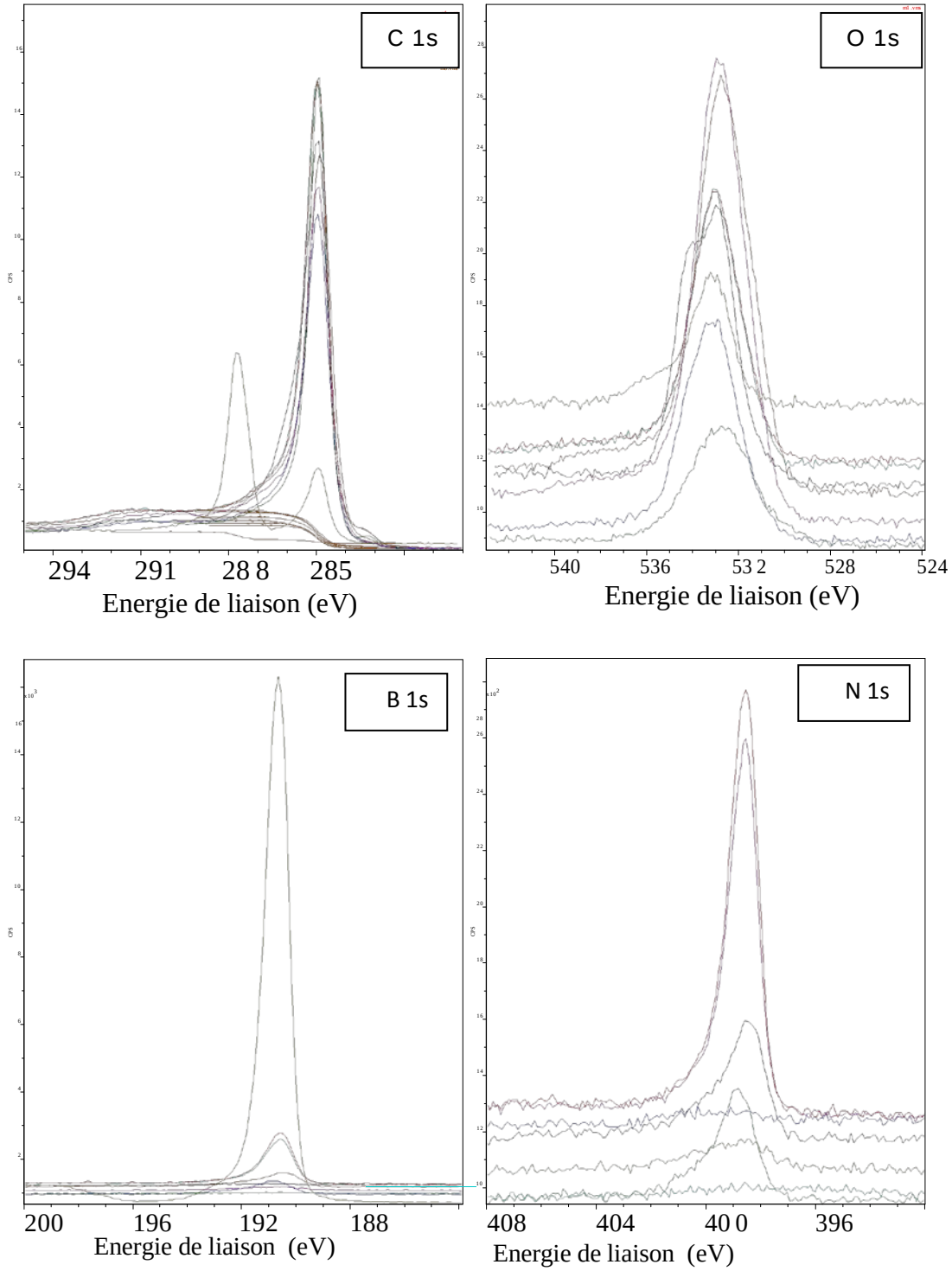



*Figure III-13 : Spectres XPS haute résolution pour des différents échantillons de synthèse montrant la forme des quatre pics de C1s, B1s, N1s et O1s.*

### III.4.3. Analyse quantitative et élémentaire :

La détermination de l'intensité du pic de photoélectrons s'effectue par la mesure de son aire (*A*). La soustraction du fond continu est réalisée grâce à des méthodes mathématiques de régressions linéaires. L'aire (*Al*) d'un pic de photoélectron d'un élément (*1*) est reliée à la concentration atomique (*C1*) par l'équation suivante :

$$C1 = \frac{A1}{F1} \Big/ \sum_{i=1}^{i=n} \frac{A_i}{F_i} \qquad \textit{(III-8)}$$

où *F1* (ou *Fi*) est le coefficient déterminé à partir d'échantillons de référence purs ou binaires comprenant théoriquement la section efficace d'ionisation de l'élément *1* (ou *i*) déterminée par [Sco-1], la fonction de profondeur d'échappement des photoélectrons liée au libre parcours moyen du photoélectron de l'élément *1* ou *i* dans la zone analysée et la fonction de transmission de l'analyseur ; *n* est le nombre d'éléments différents présents dans le volume analysé et *Ai* est l'aire calculée du pic de photoélectrons considéré de l'élément *i*.

La somme des concentrations atomiques de tous les éléments est :

$$\sum_{i=1}^{i=n} Ci = 1 \qquad \textit{(III-9)}$$

où *Ci* est la concentration atomique de l'élément *i* ; *i*=1

L'intensité des bandes XPS, qui est proportionnelle au nombre d'électrons collectés, est donc une mesure de la concentration. D'autres facteurs interviennent dans ce calcul, certains sont inhérents à l'élément tel que la section efficace de photoionisation, l'énergie cinétique des électrons, d'autres sont liés à l'appareillage (flux de photons, aire analysée, facteur de transmission de l'analyseur, angle solide d'acceptante de l'analyseur) et enfin au solide (volume considéré, concentration de l'élément, libre parcours moyen de l'électron dans le solide, état de surface...).

Ainsi la mesure de l'intensité des bandes XPS et la connaissance des sections efficaces et des énergies cinétiques correspondantes permettent de déterminer la composition élémentaire d'un matériau avec une incertitude de l'ordre de 1%.

## III.5. Conclusions

L'ensemble des outils d'analyses structurales et chimiques présentés dans ce chapitre a permis l'étude détaillée et précise des nanotubes hétérogènes. L'évaluation du rendement et la présence de différentes phases dans les produits de synthèses déterminées par MET permet de suivre l'impact de différents paramètres opératoires et faire dans chaque cas le lien avec les propriétés de plasmas. La complémentarité des deux techniques d'analyse chimique (EELS et XPS) a permis d'accéder et d'explorer l'environnement chimique autour des deux éléments dopants (bore et azote) au sein des différentes phases carbonées (nanotubes et flocons de graphènes).

Le chapitre suivant expose les résultats de l'étude que nous avons réalisée pendant ce travail de thèse sur les nanotubes dopés au bore ($CB_x$), les naotubes dopés au bore et à l'azote ($C_xB_yN_z$) et sur les graphènes dopés.

# Chapitre IV : Résultats

**Sommaire :**

IV.1. Première partie : Dopage des nanotubes de carbone monofeuillets (SWCNTs) au bore .83.
IV.2. Deuxième partie : dopage au bore et à l'azote .....137.
IV.3. Troisième partie : Graphène.....181
IV.4. Conclusion .....191

Ce chapitre sera dédié à la présentation des résultats relatifs aux caractéristiques du plasma et des SWCNTs pour chacune des conditions opératoires étudiées.

Dans le but de synthétiser des nanotubes dopés au bore ($CB_x$) et au bore et à l'azote ($C_xB_yN_z$), la technique de synthèse utilisée doit d'une part, permettre de produire un bon rendement de nanotubes de carbone monofeuillets (SWCNTs) de bonne qualité et avec un taux d'autres phases ("impuretés") minimal, et d'autre part, présenter une adaptabilité suffisante afin de rendre possible l'apport de source borée dans les composants réactifs. Le réacteur à arc que nous utilisons dans notre équipe depuis plusieurs années satisfait à ces conditions. En effet, les travaux antérieurs réalisés au sein de notre équipe par A. Mansour et M. Pacheco [Man-1, Man-2, Pac-1] ont démontré la possibilité de synthétiser des nanotubes de carbone monofeuillets, relativement propres, avec un haut rendement. Les travaux de V. Ramarozatovo [Ram-1] ont ensuite montré la possibilité de doper des SWCNTs à l'azote. Les conditions opératoires pour l'obtention d'un bon rendement de SWCNTs purs et propres ont été clairement identifiées à l'issue de ces travaux et il nous a paru donc tout à fait légitime de nous appuyer dans un premier temps sur les conditions opératoires définies par ces travaux. Malheureusement, ces conditions se sont rapidement avérées non valables pour l'objectif que nous recherchons, c'est-à-dire aller vers le dopage des SWCNTs avec du bore. En effet, la présence du bore même en faible quantité (***Tableau 0-1***) dans la constitution de notre

matériau d'anode, en raison de son caractère isolant, modifie notablement le mécanisme d'interaction arc/anode et par conséquent le transfert d'énergie. Ceci est à l'origine d'une modification remarquable des propriétés physiques du plasma entraînant l'inhibition de la formation des SWCNTs comme nous allons le voir tout au long de ce chapitre. Une autre difficulté à laquelle nous avons été confrontés est l'absence d'informations sur le sujet. A notre connaissance, aucun travail relatif à la synthèse de SWCNTs dopés au bore utilisant les procédés « haute température » (arc électrique, ablation laser…) n'est disponible dans la littérature.

La première étape nécessaire de notre travail a été donc de rechercher les nouvelles conditions permettant d'obtenir un bon rendement en faisceaux de SWCNTs "propres" bien qu'utilisant une anode de graphite contenant du bore. La composition chimique des SWCNTs obtenus a été analysée. Les paramètres qui ont fait l'objet d'étude dans ce travail sont les suivants :

- La nature du gaz plasmagène (hélium, azote, mélange hélium/azote) et la pression dans la chambre à arc ;
- La proportion atomique des éléments constituant le matériau d'anode (graphite, nickel, carbure de bore, nitrure de bore) ;
- Le courant.

Cette première étude a été menée suivant deux directions complémentaires :

1. Analyse et caractérisation des produits synthétisés à l'aide de différentes techniques (HRTEM, XPS, EELS). Pour chacune des conditions opératoires, nous avons procédé à la caractérisation systématique des produits avant d'exploiter les spectres des raies et de la bande de Swan en vue de déterminer les caractéristiques du plasma correspondant.

2. Diagnostic du plasma par spectroscopie optique (atomique et moléculaire) en émission dans le but d'identifier les paramètres pertinents et par conséquent les conditions opératoires permettant d'aller vers le dopage des SWCNTs.

Les résultats de ces études ont été systématiquement corrélés avec la température de la zone de croissance des SWCNTs située au proche voisinage de la cathode.

## IV.1. Première partie : Dopage des nanotubes de carbone monofeuillets (SWCNTs) au bore

Les conditions de température du plasma à l'intérieur de la chambre à arc et par conséquent dans la zone de croissance des nanotubes dépendent très fortement des paramètres opératoires. Les travaux de thèses signalés précédemment [Man-1, Ram-1] ont montré que la modification d'un seul paramètre engendre des modifications notables non seulement des propriétés du plasma mais également la température dans les zones de croissance.

De nombreuses études effectuées avec différentes méthodes de synthèse ont démontré la chute de rendement de SWCNTs [Gai-1], [Gol-2], [McG-1] dès qu'on dépasse un seuil de proportion de bore dans les conditions opératoires sans qu'on ait une explication du rôle néfaste du bore dans la synthèse des SWCNTs. Nous nous sommes donc intéressés à étudier son influence sur la synthèse, la composition chimique et la morphologie des SWCNTs et l'influence du bore sur les propriétés du plasma.

### IV.1.1. Influence de la proportion du bore dans l'anode pour I = 80 A

Nous avons procédé à une étude systématique pour différentes proportions de bore dans le système: 0; 1; 2; 4 et 8 %at de bore (voir les paramètres opératoires dans le ***Tableau*** IV-1). Pour les autres paramètres opératoires, nous nous sommes appuyés sur les travaux de thèse évoqués précédemment qui ont essentiellement porté sur l'optimisation de la synthèse des SWCNTs propres [Man-1] et également la synthèse des nanotubes dopés à l'azote [Ram-1].

| Proportion de bore | Courant | Gaz plasmagène | Pression volume | Catalyseur |
|---|---|---|---|---|
| 1 ; 2 ; 4 ; 8 % at | 80 A | Hélium | 60 kPa<br>18l | 0,6% at Ni<br>0,6% at Y |

*Tableau IV-1 : Conditions et paramètres de synthèse pour l'obtention de nanotubes de type $CB_x$.*

#### a) Influence sur les dépôts

A l'issue de chaque expérience, les produits se déposent dans différentes zones à l'intérieur de la chambre à arc. La différence des produits observés dans ces différentes zones peut être attribuée aux variations spatiales de la température à l'intérieur du réacteur. Les nombreux travaux

réalisés sur le réacteur, en particulier dans notre équipe, ont permis de décrire en détails les différents produits [Pac-1]:

- **Le dépôt à la cathode :** C'est un dépôt dur et creux situé à la partie inférieure de la cathode (donc côté anode) dans lequel on obtient différentes nanomorphologies : des nanotubes multifeuillets, des nanoparticules métalliques encapsulées dans des coques multigraphéniques, du carbone amorphe, des oignons (coques vides) et différentes formes de carbone graphitique.

- **La collerette :** Elle se présente comme un dépôt filamenteux dense et épais autour du dépôt cathodique. Elle renferme principalement de nanotubes monofeuillets arrangés en faisceau et parfois isolés. Elle contient également des sous-produits de la synthèse.

- **Le web :** Il est localisé entre la collerette et les parois du réacteur. Il se présente comme des structures fines et légères et contient les mêmes éléments que la collerette mais avec une densité beaucoup plus faible en nanotubes.
- **Les suies :** Elles se trouvent sur les parois de l'enceinte et contiennent beaucoup de sous-produits de la synthèse.

Pour chacune des conditions, nous avons présenté sur la ***Figure IV-1*** une évaluation de la quantité de ces différents dépôts.

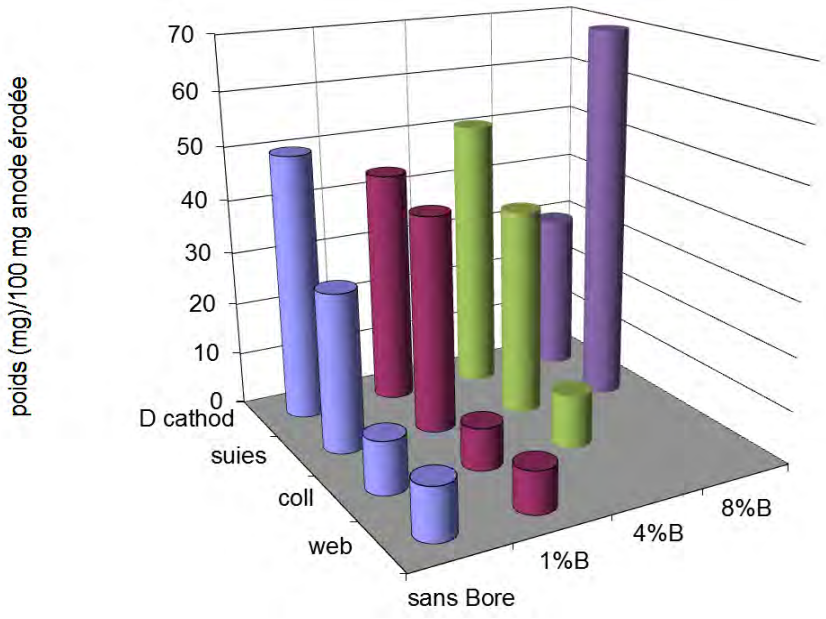



*Figure IV-1 : Evaluation de la quantité des divers produits formés pour différentes proportions de bore dans l'anode (0,6 % at Ni ; 0,6 % at Y ; 80A).*

On peut constater sur cette figure que l'augmentation de la proportion de bore conduit à une diminution de la formation des zones riches en SWCNTs (le web et la collerette) au profit des dépôts à la cathode et des suies. La majorité de la masse érodée est localisée d'une part, au niveau du dépôt cathodique mélangée avec une espèce de collerette difficilement dissociable, et d'autre part, sur les parois du réacteur sous forme de suies. Pour une proportion de 4 %at de bore dans l'anode, il nous a été difficile de distinguer le web de la collerette. Enfin, on peut noter l'absence totale de web et de collerette pour une proportion de bore supérieure (8%at).

### b) Influence sur le taux d'érosion de l'anode

Les travaux antérieurs menés dans notre équipe [Kar-1, Pac-1, Man-1, Ram-1] ont montré clairement que la modification d'un seul paramètre opératoire modifie l'interaction entre le plasma et l'anode et par conséquent le taux d'érosion du matériau d'anode résultant du processus de transfert d'énergie.

Ce mécanisme entraîne non seulement une modification des propriétés du plasma en raison de la contamination plus ou moins importante de ce dernier par les vapeurs des éléments issus de l'érosion de l'anode, mais également les dépôts dans les différentes régions du réacteur (suies, web, collerette, dépôt à la cathode). Les résultats présentés dans ces travaux ont clairement mis en évidence la modification du rendement des nanotubes obtenus en fonction de la composition de l'anode. Nous avons indiqué dans le ***Tableau IV-2*** les taux d'érosion de l'anode pour les différentes proportions de bore étudiées. Au vu de ces résultats, on peut noter que la présence de bore diminue manifestement l'érosion de l'anode. Pour des faibles proportions de bore (1% et 4% at), les taux d'érosion sont quasiment identiques à celui obtenu avec une anode sans bore (condition de référence). Pour des proportions de bore plus importantes (8%at), le taux d'érosion diminue très fortement (quatre fois inférieur à celui de la condition de référence), mettant en évidence un faible transfert d'énergie entre l'arc et l'anode.

| **Condition :80 A**<br>**0,6%at Ni et 0,6 %at Y** | **Sans bore B (référence)** | **1 %at B** | **4%at B** | **8 %at B** |
|---|---|---|---|---|
| **Taux d'érosion (mg / s )** | $\tau$ = 21,63 | $\tau$ = 21,71 | $\tau$=20,65 | $\tau$=4,90 |

*Tableau IV-2 : Taux d'érosion pour différentes proportions de bore.*

On peut signaler que la valeur du taux d'érosion dans la condition 4 %at B ne peut pas nous renseigner sur l'effet du bore sur l'érosion. En effet, le mode d'érosion dans ce cas est différent de celui avec une anode sans bore ou à 1 %at de bore. Pour la condition 4 %at B en effet, l'érosion n'est pas uniforme mais se fait par bouffées. Cette non-uniformité de l'érosion peut être corrélée avec les fluctuations de la tension (***Figure IV-5***) et aussi avec l'image du dépôt à la cathode. Dans le cas d'une faible proportion de bore (1 %at), nous avons constaté une érosion très uniforme de l'anode et un dépôt cathodique cylindrique creux et très long. La matière qui se dépose à l'extrémité de la cathode se présente sous forme d'un cylindre constitué d'un empilement successif d'anneaux (indiqués par les flèches rouges et jaunes sur la ***Figure IV-2***. Le diamètre de ce dépôt cathodique est quasiment identique à celui de l'électrode (***Figure IV-2***) ce qui semble indiquer que le diamètre du plasma n'a pas subi un élargissement. Avec 4% at B dans l'anode, on obtient un dépôt solide en forme de "chapeau de champignon" plein, très dur et relativement court et dont les dimensions sont beaucoup plus importantes que celles des électrodes initiales (dû à l'élargissement du plasma).

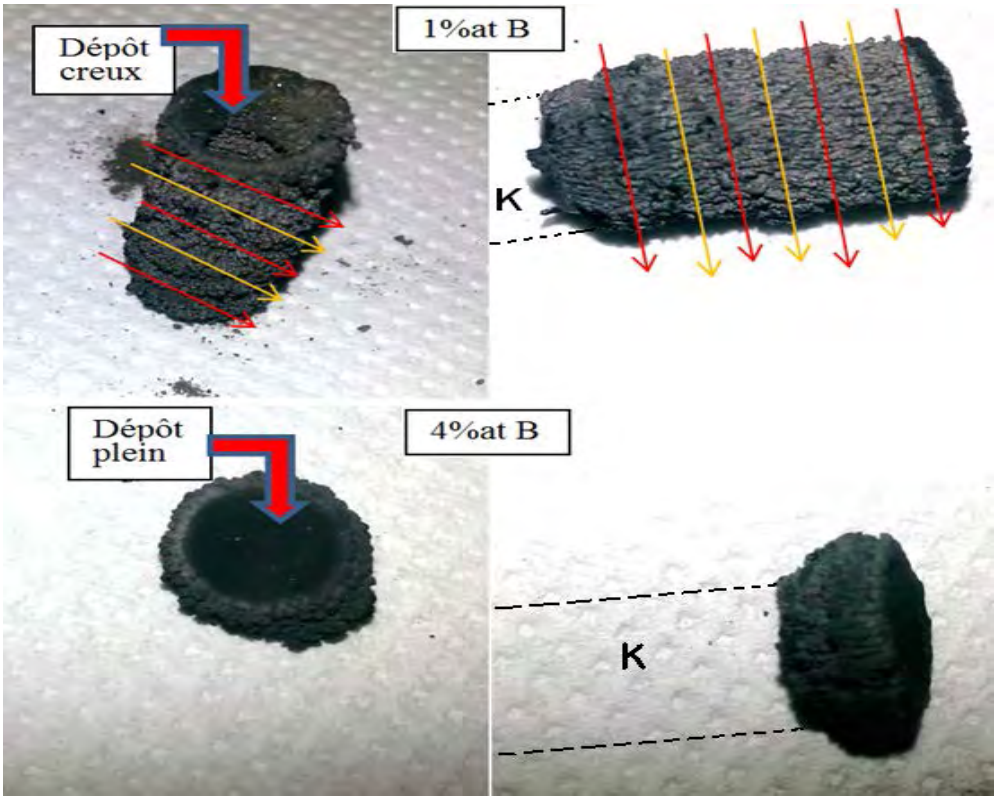



*Figure IV-2 : Images des dépôts à la cathode avec 1%at et 4%at de bore dans l'anode (à gauche : vue de dessus, à droite : vue de côté avec la position de la cathode K) ; l'empilement des disques creux est indiqué par les flèches rouge et jaunes. (0,6 %at Ni ; 0,6 %at Y ; 80A).*

### c) Influence sur la morphologie

Comme les SWCNTs se trouvent essentiellement dans la collerette et le web, nous nous sommes donc intéressés exclusivement à l'analyse des produits obtenus dans ces deux dépôts. L'analyse des échantillons a été menée de façon systématique en deux étapes dont l'objectif est de permettre d'identifier les conditions favorables au dopage des SWCNTs :

- Il s'agit tout d'abord de s'assurer de la qualité macroscopique des produits de synthèse pour chacune des conditions étudiées. Pour cela, une première analyse par MET porte sur la qualité et le rendement des produits de synthèse ;

- La deuxième étape consiste ensuite à analyser d'un point de vue microscopique l'aspect structural et chimique des échantillons par HRTEM, XPS et EELS. Cette étape permet de vérifier le succès du dopage et également de connaître l'environnement chimique autour du dopant.

En sus de SWCNT et MWCNT, déjà largement utilisés dans ce mémoire, les abréviations mentionnées par la suite correspondent aux définitions suivantes :

**AC** : carbone amorphe (de l'anglais *Amorphous Carbon*);

**POPAC** : carbone polyaromatique faiblement organisé (*Poorly Organised PolyAromatic Carbon*);

**$C_n$** : fullerènes, pas nécessairement $C_{60}$ ;

**MWS** : coque de carbone graphénique multiparois (*Multi-Wall Shell*);

**SWNC** : nanocapsule monographénique (*Single-Wall NanoCapsule*) ;

**Cat** : catalyseurs ;

**GNF** : nanoflocons de graphène (Graphene Nano-Flakes)

**Φ** : diamètre (pour les particules de catalyseurs, ou les SWCNTs, ou les faisceaux de SWCNTs) ;

webcoll : un mélange de web et collerette (quand les deux dépôts sont difficilement dissociables)

De plus, trois écritures illustrent une proportion quantitative grossière :

**Abondant** : la morphologie est majoritaire dans l'échantillon

Présent : la morphologie se trouve dans l'échantillon

[Rare] : la morphologie est présente mais en très faible quantité

En utilisant ces conventions, le contenu morphologique et quantitatif des différents produits obtenus en fonction des différentes proportions de bore est reporté dans le ***Tableau IV-3***.

| Conditions communes :<br>*0,6%at Ni ; 0,6%at Y*<br>*Graphite (Φ =1µm)*<br>*I=80A 60 kPa (He)* | Produits - Morphologies | Observation particulière |
|---|---|---|
| ***(a)***<br>*Sans B* | *Web:* **SWCNTs** (~30%), **SWNC**, **POPAC,** MWS, $C_n$ **,** [AC]<br>Cat**:** Φ ≤ 30nm | Φ *moyen* ***SWCNT :*** *1,5 nm*<br>*Gros faisceaux (> 20 SWCNTs) très propres* |
| ***(b)***<br>*1%at B* | *Web:* **SWCNTs** (~20%), **POPAC, $C_n$,** MWS, [AC] | Φ *moyen=**1,8 nm***<br>*Gros faisceaux (> 10 SWCNTs) propres* |
| ***(c)***<br>*4%at B* | *webcoll:* **POPAC, SWNC,** MWS, [SWCNTS], [AC]<br>Cat: Φ ≤ 20nm, GNF | Φ *moyen SWCNT **:** 1,5 nm*<br>*Petits faisceaux avec 3-4 SWCNTs* |
| ***(d)***<br>*8%at B* | *webcoll:* POPAC<br>Cat: Φ ≤ 20nm | *Pas de SWCNTs* |

*Tableau IV-3 : Les différentes morphologies des produits obtenus avec les différentes proportions de bore.*

Dans le cas d'une anode renfermant 1%at de bore, nous avons observé une présence notable de SWCNTs (30% en volume, estimé visuellement en MET, avec un diamètre moyen de 1,5nm) arrangés en gros faisceaux (de 20 tubes au moins) comme on peut le voir sur les images HRTEM de la ***Figure IV-3*** et le récapitulatif des morphologies obtenues présenté dans le ***Tableau IV-3***.

Cette condition est très proche de la condition de référence en termes de rendement en SWCNTs et de propreté. On peut remarquer que l'augmentation de la proportion de bore entraîne une diminution notable, voire une absence totale des SWCNTs. Dans le cas d'une anode avec 4%at de bore, nous avons très peu de SWCNTs, sous forme de petits faisceaux (***Figure IV-3***) avec seulement quelques tubes. Nous reviendrons sur cette condition dans la partie III car il s'agit là de la condition qui a permis la synthèse de GNFs dopés au bore. A partir de 8% at de bore, nous n'avons pas remarqué la moindre présence de SWCNTs, mais quelques MWCNTs ont été observés. Ces MWCNTs viennent principalement du dépôt à la cathode car comme nous l'avons signalé auparavant, dans cette condition nous avons un mélange des dépôts difficilement dissociables.

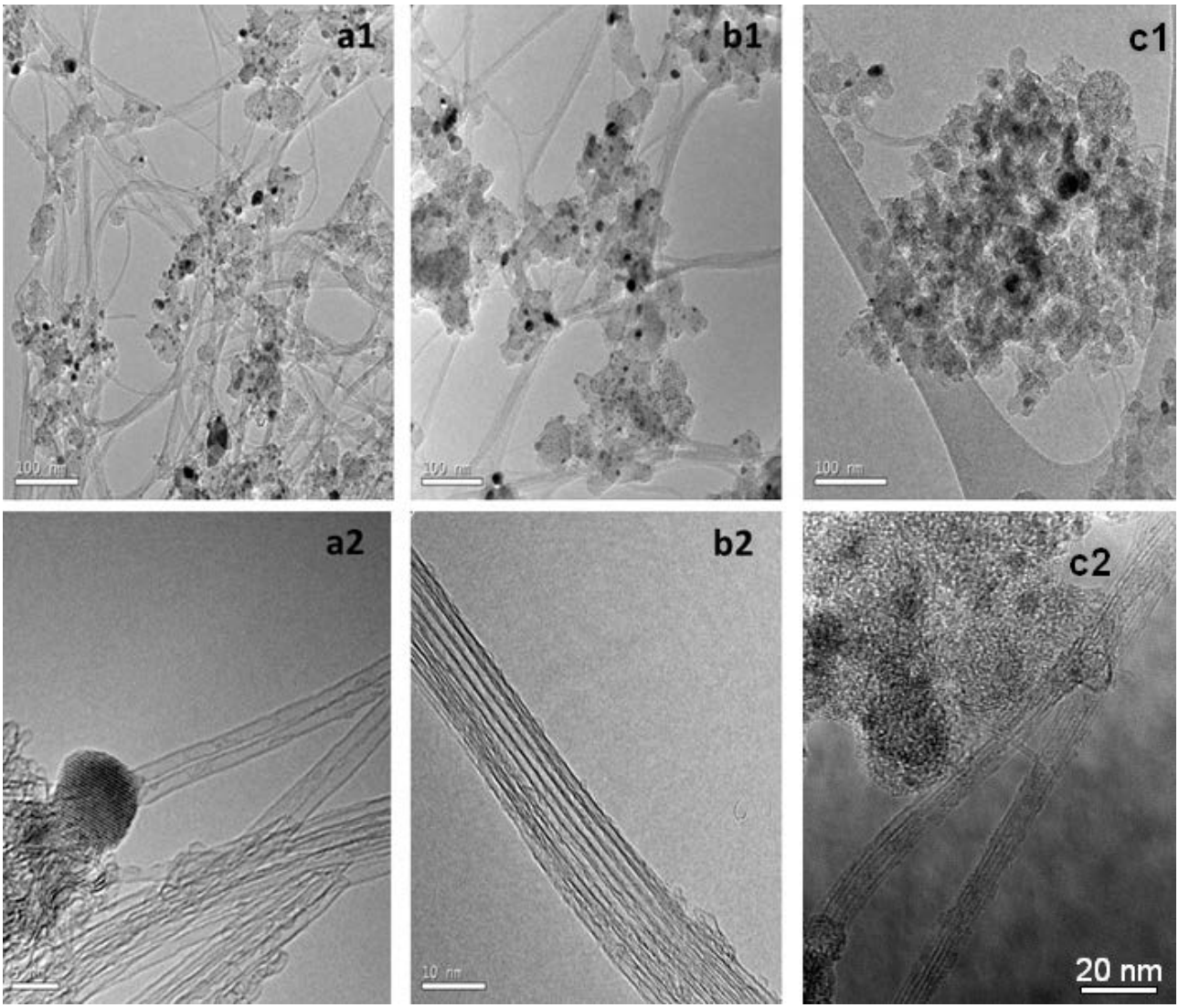



*Figure IV-3 : Images HR-TEM des SWCNTs obtenus pour trois proportions de bore :*

*(a) sans bore ; (b) 1%at B ; (c) 4 %at de B.*

*(0,6 %at Ni ; 0,6 %at Y ; I=80A).*

Il faut noter qu'aucune des conditions mentionnées ci-dessus n'a permis de déceler (en EELS ou X-EDS) la moindre signature de bore associée aux nanotubes. Afin de trouver les raisons qui pourraient expliquer cet échec du dopage sur les SWCNTs, nous avons procédé systématiquement au diagnostic du plasma pour suivre l'influence de la présence du bore pour chacune des conditions étudiées sur les propriétés du milieu établi. En effet, les études antérieures menées dans notre équipe qui ont permis d'aller vers le contrôle et l'amélioration du rendement de la synthèse des SWCNTs purs ont été possibles grâce à l'établissement de la corrélation entre les

propriétés physiques du plasma (température, concentration des espèces), la caractérisation de la zone de croissance (nous reviendrons sur cette partie ultérieurement) et la morphologie des produits obtenus.

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la température du plasma et nous établirons donc une comparaison de la température du plasma pour les différentes conditions. Nous nous intéresserons ensuite aux concentrations des espèces présentes dans le plasma pour ces mêmes conditions. Et enfin, nous nous intéresserons à un éventuel rôle des écarts à l'E.T.L (Equilibre Thermodynamique Local) sur le dopage des SWCNTs.

### d) Influence sur la température du plasma

Nous avons reporté sur la ***Figure IV-4*** les profils radiaux de température du plasma pour différentes proportions de bore.

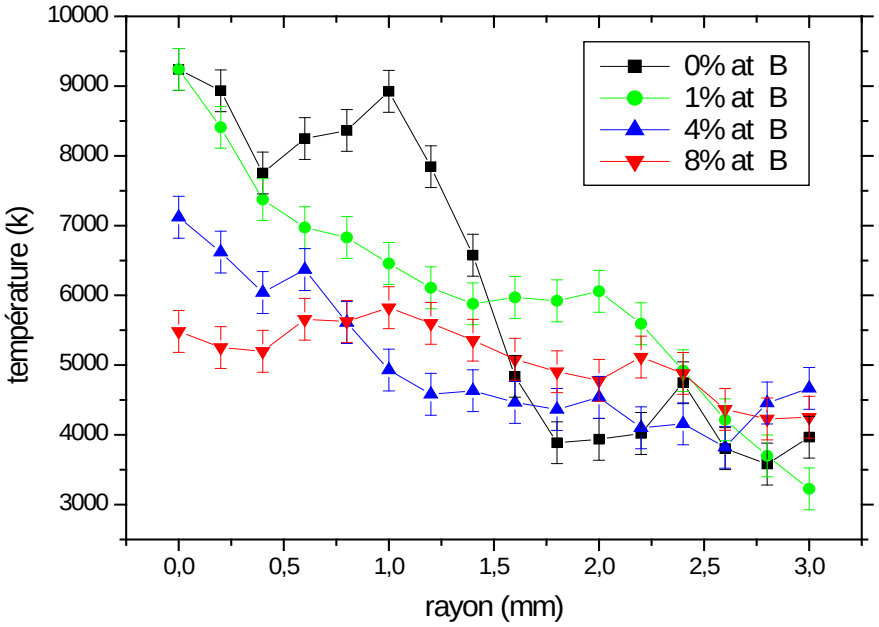



*Figure IV-4 : Profils de température pour les différentes proportions de bore dans l'anode (0,6 %at Ni ; 0,6 %at Y ; I=80A).*

On remarque que tous les profils présentent un fort gradient mais celui-ci est plus marqué pour la condition 1%at B (ce cas correspond au meilleur rendement de synthèse des SWCNTs propres). Ce gradient correspond à un refroidissement du plasma d'environ 6000 K sur tout le rayon de la décharge. Il est associé à une température élevée (9000 K) sur l'axe. Avec 4 %at B, la

température axiale est nettement plus faible (environ 7000 K) et le profil de température présente deux pentes assez bien distinctes : une première décroissance correspondant à un refroidissement du plasma d'environ 2500 K jusqu'à ~1,25 mm de l'axe de la décharge, suivie d'un profil plus plat avec une température d'environ 4500 K.

Contrairement aux deux cas précédents, avec une forte proportion de bore (8%at B), on observe non seulement un profil de température relativement plat mais également un plasma plus froid sur l'axe de la décharge (environ 5500 K).

Le refroidissement du plasma qui est d'autant plus marqué que la proportion de bore est élevée semble tout à fait cohérent avec les valeurs de la tension (et donc la puissance d'arc) mesurées pour les différentes proportions de bore reportées sur la ***Figure IV-5*** (la puissance d'arc diminue quand on augmente la proportion de bore). En revanche, ce qui peut être surprenant au premier abord est que, bien que le taux d'érosion avec 8% at B soit cinq fois plus faible que ceux des autres cas (1 et 4%at B), la température du plasma est cependant plus faible dans cette condition ! Ce résultat, *a priori*, semble incohérent car on pourrait s'attendre à un plasma plus froid quand il est fortement contaminé par les vapeurs des éléments issues de l'érosion de l'anode. En effet, la présence de ces vapeurs a une double conséquence :

- une augmentation de la densité électronique et donc de la conductivité électrique du plasma en raison du faible potentiel d'ionisation des éléments constituant l'anode (carbone [11,26eV], bore [8,29eV], nickel [7,63eV], yttrium [6,21eV]) par rapport à celui du gaz plasmagène (hélium [24,58eV]) et donc un élargissement de la zone de conduction et par conséquent un refroidissement du plasma ;
- une augmentation des pertes radiatives à haute température entraînant également le refroidissement du plasma.

Le plasma plus froid avec une proportion élevée de bore (8%at B) peut être cependant expliqué à partir du caractère isolant du bore comme on peut le voir dans le ***Tableau IV-4***.

| Elément | Graphite | Bore | Nickel | Yttrium |
|---|---|---|---|---|
| Conductivité électrique ($S.m^{-1}$) | $61\times10^{3}$ | $1,0\times10^{-4}$ | $14,3\times10^{6}$ | $1,66\times10^{6}$ |

*Tableau IV-4 : Conductivités électriques des différents éléments.*

On peut en effet noter un écart de plusieurs ordres de grandeur (7 à 10) entre la conductivité électrique du bore et celles des autres éléments. Autrement dit, en raison de la faible valeur de la conductivité électrique du bore, pour un même courant, l'accrochage du pied d'arc au niveau de l'anode sera d'autant plus large que la proportion de bore est élevée ce qui a pour conséquence 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 observé avec les deux 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 quasiment identiques.

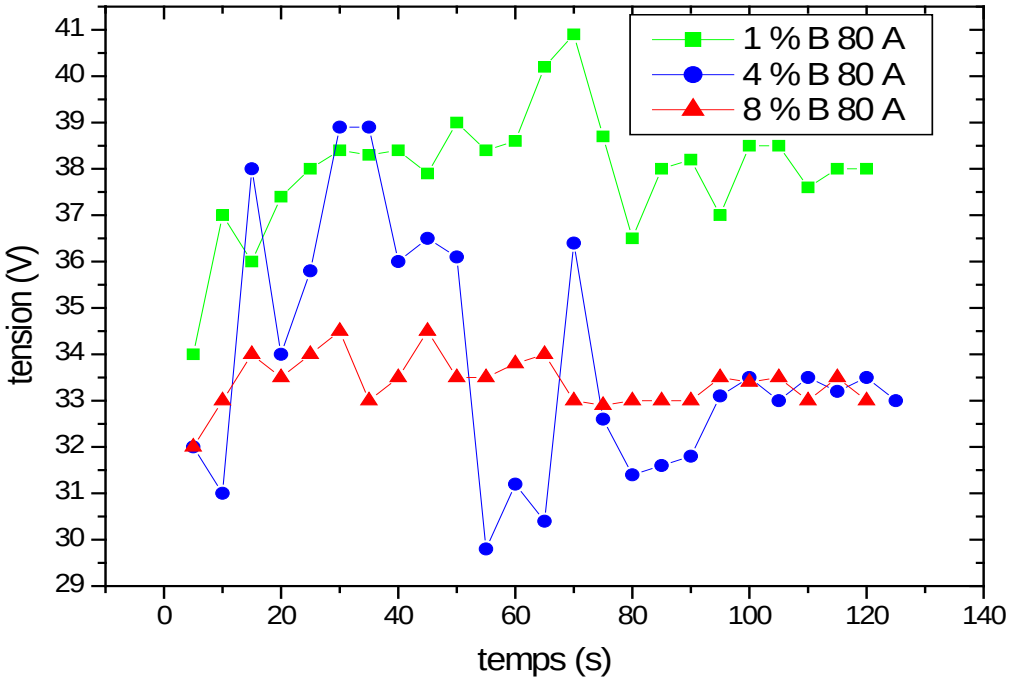



*Figure IV-5 : Comparaison des tensions d'arc pour les différentes proportions de bore*

*0,6 % at Ni ; 0,6 % at Y ; 80A et 60 kPa (He).*

Pour conclure sur cette partie, on peut donc faire les deux commentaires suivants :

i) l'augmentation de la proportion de bore dans l'anode entraîne un éloignement de la condition de référence (perte de l'effet de trempe avec une température axiale élevée) ;

ii) le rendement en SWCNTs propres et d'autant meilleur que le profil de température du milieu se rapproche de celui de référence.

Pour notre investigation, ces remarques nous ont paru essentielles car elles nous ont ensuite servi de base de discussion pour le choix pertinent des nombreux paramètres sur lesquels agir pour arriver à déterminer les conditions favorables au dopage des SWCNTs.

### IV.1.2. Influence du courant pour une faible proportion de bore (1 %at.)

Les mécanismes de croissance des SWCNTs purs et des SWCNTs dopés dépendent fortement de la température de croissance et des gradients thermiques qui conditionnent la ségrégation du système bore-carbone-catalyseurs. En 1967, Lowell et al. [Low-1] ont constaté que le graphite chauffé à des températures ≥ 2350°C et mélangé avec des poudres de bore pouvait être "dopé" [Eno-1]. En 1999, Golberg et al. [Gol-1] ont montré la possibilité de doper des nanotubes par traitement chimique dans la gamme de températures 1523-1623°C. Ces auteurs ont pu montrer la formation de nanotubes de nitrure de bore pur au-delà de 1623°C. Cette équipe a étudié l'effet de la température sur le dopage par traitement chimique et ils ont pu montrer qu'au-delà de 1773K, la quasi-totalité des nanotubes monoparois initialement présents dans l'échantillon se sont transformés en des nanotubes multiparois dopés. On peut aussi citer les travaux de G.Ruiz-Soria [Rui-1] en 2012 qui a obtenu des nanotubes dopés au bore de bonne qualité avec un nombre de défauts réduit à 850°C. D'après ces études, la caractérisation de la température du plasma et la température dans la zone externe de l'arc (zone de croissance) sont donc d'une grande importance. En effet, dans cette zone coexistent les différentes espèces (carbone, particules de catalyseurs et dopants) intervenant dans le processus de nucléation des SWCNTs. On peut donc imaginer que la modification du courant d'arc et donc, la puissance injectée entraîne une modification des gradients thermiques aussi bien dans le milieu plasma que dans les zones externes et donc le changement de morphologie des phases carbonées formées. Signalons aussi les travaux sur les nanotubes multiparois [Ebe-2], [Tay-1] dans lesquels les auteurs rapportent que le maintien d'un plasma stable à faible courant associé à un refroidissement efficace des électrodes et de la chambre est essentiel pour obtenir des nanotubes de bonne qualité et éviter une agglomération excessive.

Nous avons donc effectué des séries d'expériences qui avaient pour but de modifier les champs de température dans le plasma et dans le réacteur en faisant varier le courant afin de noter les conséquences sur les morphologies obtenues. Pour chacune des proportions de bore étudiées, nous avons procédé à des études systématiques pour des courants allant de 50 à 80A. Les paramètres opératoires sont donnés dans le ***Tableau IV-5***.

| Paramètre | Bore | Gaz plasmagène | Pression /volume | Catalyseurs |
|---|---|---|---|---|
| I =50-65-70-80 A | 1% at B | Hélium | 60 kPa<br>18 L | 0,6% at Ni<br>0,6% at Y |

*Tableau IV-5 : Conditions de synthèse avec 1%at B dans l'anode pour différents courants.*

Nous avons commencé notre étude avec une faible proportion de bore (1%at B) dans l'anode (condition proche de la référence) et nous avons fait une étude systématique pour différentes valeurs du courant.

### a) Influence sur les dépôts

Nous avons reporté sur la ***Figure IV-6*** une estimation de la quantité des divers produits formés en fonction du courant, toutes choses égales par ailleurs. On peut remarquer que l'augmentation du courant est accompagnée d'une augmentation du dépôt à la cathode au détriment de la quantité de suies. Pour les autres zones de dépôt (collerette et web) dans lesquelles se trouvent généralement la majorité des nanotubes, on voit une légère augmentation de leurs proportions et le web devient de plus en plus facile à détacher de la collerette.

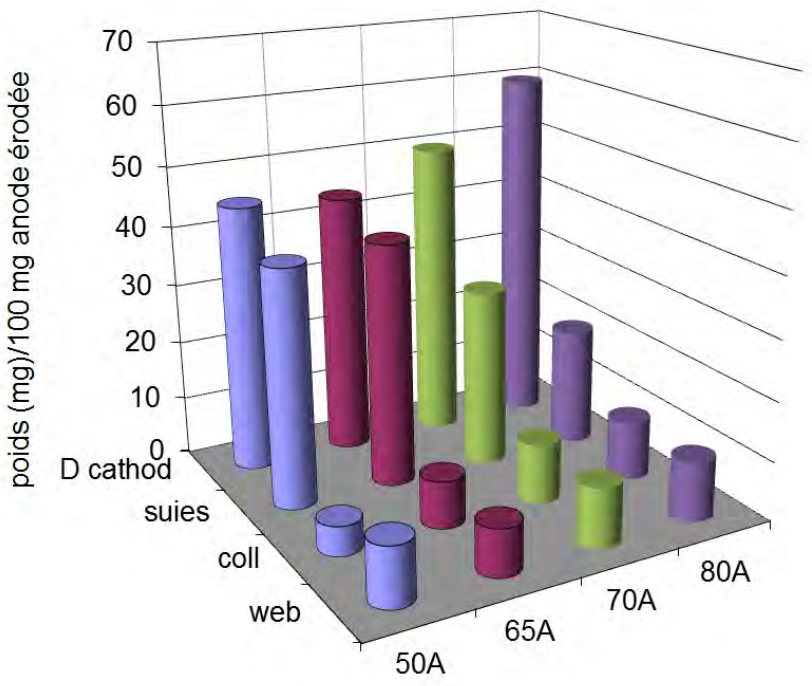



*Figure IV-6 : Influence du courant sur les quantités des divers produits formés*

*(0,6 %at Ni ; 0,6 %at Y ; 1 %at B).*

### b) Influence sur la morphologie des produits

Dans ce qui suit, nous présenterons l'évolution de la nature des produits obtenus en fonction du courant. Comme il a été signalé auparavant, nous avons focalisé toutes nos études uniquement sur le web et la collerette car nous n'avons pas noté la moindre présence de SWCNTs dans les échantillons analysés dans les autres zones (dépôt à la cathode, suies)

Nous avons reporté sur la ***Figure IV-7*** et la ***Figure IV-8*** et dans le ***Tableau IV-6*** ci-après respectivement des images macroscopiques de web, des images MET, et le récapitulatif des analyses des morphologies obtenues dans la collerette et le web, qui seront commentées ensuite.

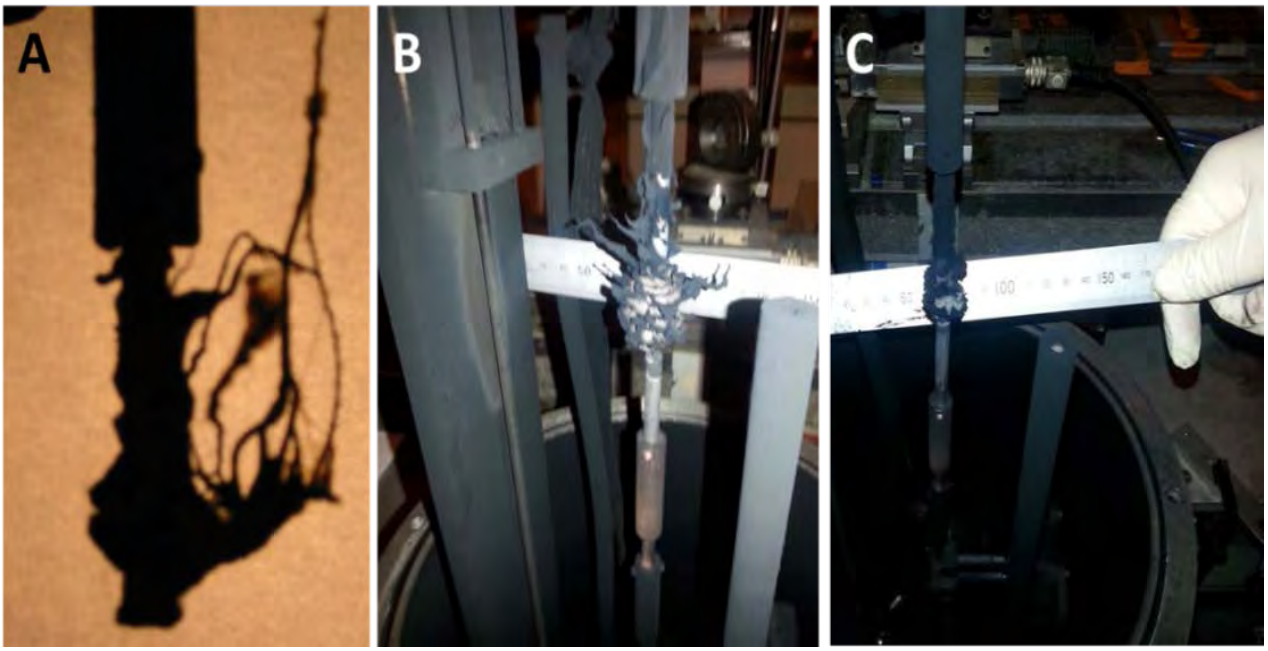



*Figure IV-7 : Différentes formes de web : A) travaux de Pacheco, avec anode pur graphite (+ catalyseurs) [Pac-1] ; B) présent travail avec 1%at de B dans l'anode ; C) présent travail avec 4% at de B dans l'anode..*

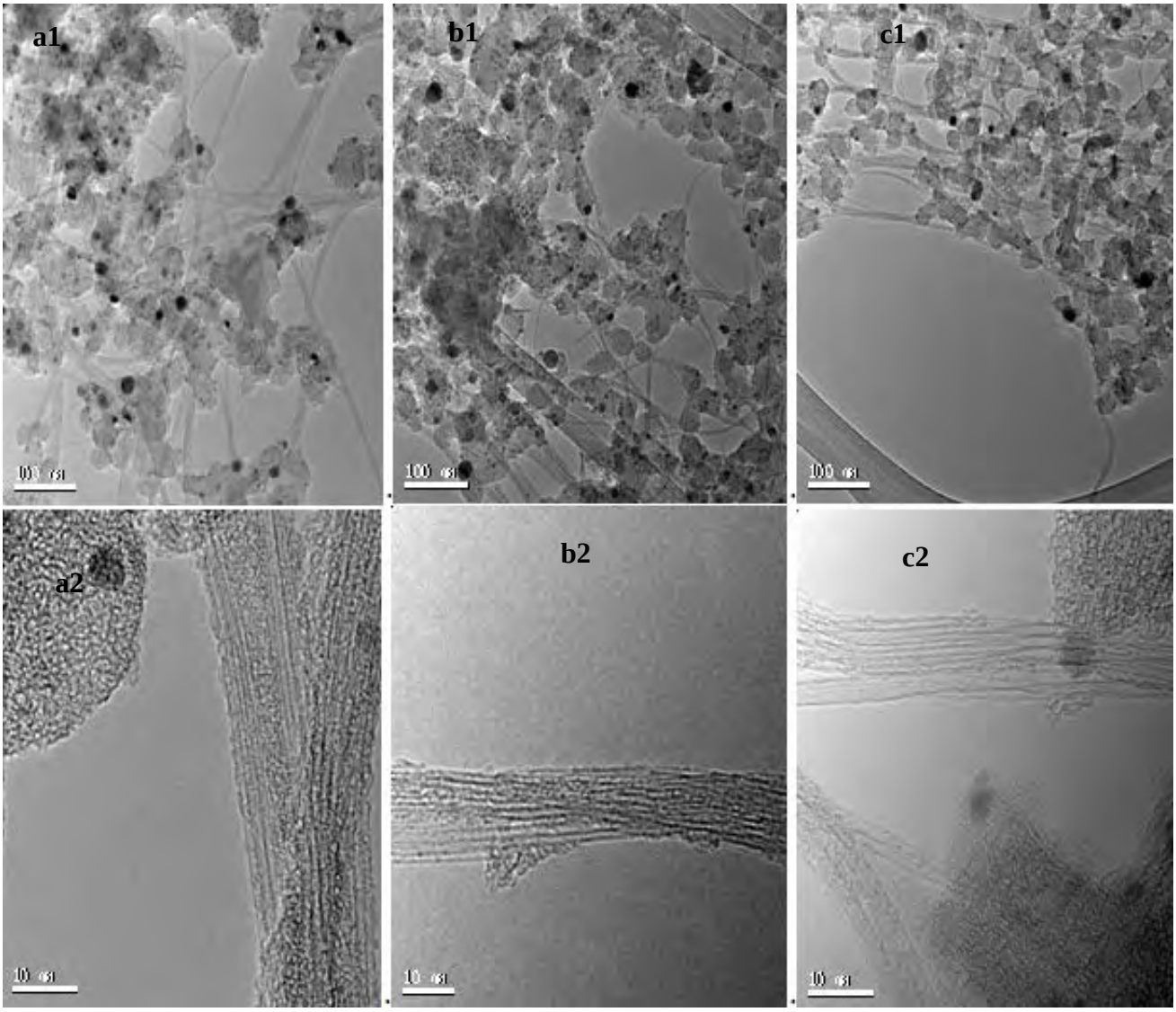



*Figure IV-8 : Images HRTEM du contenu des "webcoll" pour obtenus pour courants :*

*(a) 50 A ; (b) 65 A ; (c) 80 A.*

*(0,6 %at Ni ; 0,6 %at Y ; 1%at B)*

| Conditions communes :<br>*0,6%at Ni ; 0,6%at Y*<br>*1%at B*<br>*Graphite (Φ =1µm)*<br>*V=18 L 60 kPa (He)* | Dépôts- Morphologies | Observation particulière |
|---|---|---|
| ***(a)***<br>*I=50A* | *coll:* **POPAC,** $C_n$, [SWCNTs]<br>**Cat:** Φ ≤ 20nm<br>*Web:* **SWCNTs** (~50-60%), **AC**, $C_n$, POPAC**,** [MWS]<br>**Cat:** Φ ≤ 30nm | Φ SWCNTs moyen = 1,8 nm (jusqu'à 3 nm)<br>Gros Faisceaux (> 10 SWNCTs) enrobés de carbone amorphe |
| ***(b)***<br>*I=65A* | *coll:* **POPAC**, **$C_n$**, SWCNTS (~5%), SWNCs, [MWS]<br>**Cat:** Φ ≤ 50nm,<br>*Web:* **SWCNTs** (~40-50%), **POPAC**, MWS, SWNC, $C_n$<br>**Cat:** Φ ≤ ?nm, | Φ SWCNTs moyen = 1,5 nm<br>Gros Faisceaux (> 10 SWCNTS) |
| ***(c)***<br>*I=70A* | *coll:* **SWCNTs** (~15%), **POPAC**, SWNCs, MWS, $C_n$<br>Cat**:** Φ ≤ 20 nm<br>*Web:* **SWCNTs (~**30%), **MWS**, **$C_n$**, SWNCs, peapods<br>**Cat:** Φ ≤ 20nm | Φ SWCNTs moyen = 1,5 nm<br>Petits faisceaux de quelques tubes |
| ***(d)***<br>*I=80A* | *coll:* **POPAC**, **$C_n$**, MWNC, SWNC, AC, MWS, [SWCNTs]<br>Cat**:** Φ ≤ 20nm<br>*Web:* **SWCNTs** (~30%), **$C_n$**, **POPAC**, [AC] | |

*Tableau IV-6 : Caractéristiques morphologiques des produits obtenus en fonction du courant..*

On peut faire les commentaires suivants :

- La grande majorité des SWCNTs se trouve dans le web contrairement aux conditions standard où les auteurs ont trouvé la plupart des nanotubes dans la collerette. Nous attribuons cette différence au fait que, dans cette étude, nous n'avons jamais pu observer la

présence d'un vrai web qui se présente généralement sous la forme d'une toile d'araignée sauf dans le cas où nous n'avons pas utilisé le bore (conditions de référence). La présence de bore inhibe donc la formation du web "classique" (***Figure IV-8***).

En réalité, ce que nous appelons web est une forme intermédiaire entre la phase extérieure de la collerette et le début d'un vrai web. Ce constat a déjà été signalé dans les travaux de Ph.Redlich *et* al. lors de l'utilisation d'une anode préparée par pyrolyse d'un polymère contenant du B-C-N [Red-1]. Les travaux antérieurs, en raison de la présence d'un vrai web, ont considéré cette phase intermédiaire comme une collerette. Nous avons représenté sur les différentes formes de ce dépôt.

- On note une diminution du rendement quand on augmente le courant. En effet, le rendement en volume de SWCNTs dans le web passe d'environ 50-60% à moins de 30% pour I=50A et I=80A respectivement.

A fort courant (I >70A), comme le montrent les images HRTEM à fort grandissement, on peut observer une meilleure propreté des tubes, moins de carbone amorphe qui enrobe les tubes et beaucoup plus de morphologies bien texturées (MWS, POPAC). Manifestement, l'utilisation de forts courants semble être un facteur favorable à la formation de structures graphéniques. Dans cette condition, le mécanisme mis en jeu dans la croissance des nanotubes propres est fortement corrélé à l'état du plasma dont les caractéristiques (essentiellement les pertes radiatives) ont une grande influence sur la température de la zone de croissance située au voisinage immédiat de la cathode. Nous avons en effet constaté que, une des conditions nécessaires favorisant la croissance des nanotubes avec moins de carbone amorphe est la température relativement élevée et stable de la zone de croissance (environ 1100°C). Cependant, ce résultat n'est pas en accord avec bon nombre de travaux disponibles dans la littérature dans lesquels les auteurs affirment que la température élevée dans la zone de croissance a un double effet : *i)* elle ne favorise pas la synthèse des nanotubes monoparois dopés au bore et *ii)* elle favorise l'enrobage des nanotubes avec de l'amorphe en présence de bore dans le système [Xia-2].

### c) Influence sur la température du plasma

Sur la ***Figure IV-9***, nous avons reporté les profils de température pour une même composition de l'anode et pour différents courants. Rappelons que les nanotubes propres sont obtenus avec les deux courants les plus élevés (70A et 80A). Pour ces deux conditions, on peut

observer une décroissance monotone de la température avec des gradients d'environ 6000 K et 4000 K respectivement pour 70A et 80A suivant le rayon de la décharge, associés à des températures axiales d'environ 9000 K et 6500 K, respectivement.

Pour le profil à 50A qui correspond au meilleur rendement en SWCNTs mais moins propres, on assiste à un plasma relativement chaud sur l'axe (7500 K) comparé aux conditions 65-70 A, avec un gradient de température d'environ 2000 K dans les deux premiers millimètres suivi d'un gradient plus marqué d'environ 3000 K sur les 1,25 mm suivant, soit jusqu'à la périphérie de la décharge.

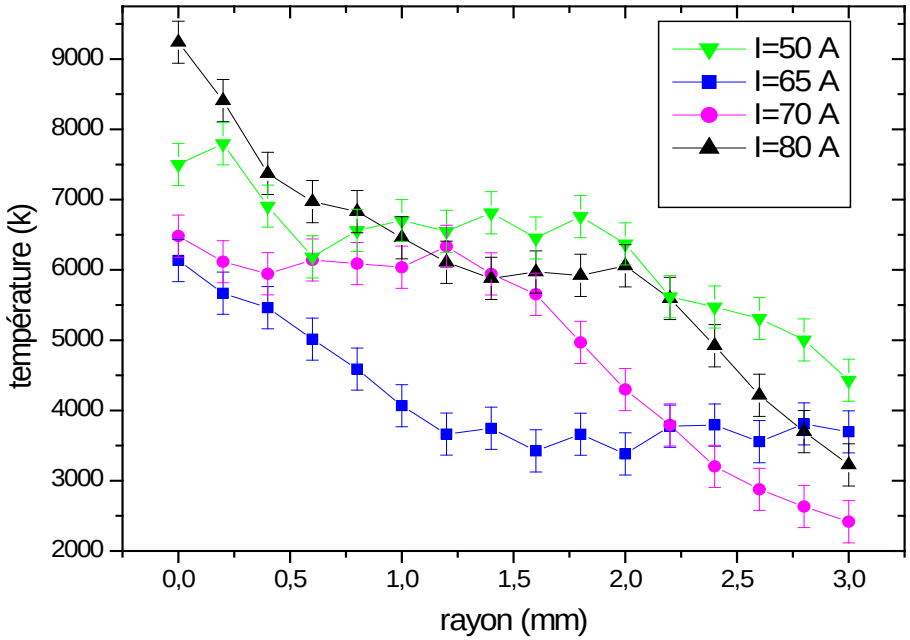



*Figure IV-9 : Profils de température pour les différents courants (0,6%at Ni ; 0,6%at Y ; 1%at B).*

Pour le profil obtenu avec un courant de 65A qui correspond à un compromis entre le rendement et la propreté des SWCNTs, on constate un plasma moins chaud sur l'axe (6000 K) avec un gradient de température d'environ 3000 K sur le premier millimètre suivi d'un profil plat avec une température moyenne d'environ 3500 K. Nous n'avons pas retenu cette condition pour le dopage pour les raisons que nous avons signalées précédemment (effet négatif sur la structuration et baisse drastique du rendement en SWCNTs).

Globalement, l'augmentation du courant entraîne une élévation de la température du plasma associée à un gradient marqué sauf pour le courant de 50A avec lequel on a un plasma plus chaud que celui à 65A et 70A. Ce résultat est surprenant mais peut être expliqué par le fait que le carbone dans l'intervalle de température considéré est très émissif et par la forte présence de cet élément dans le plasma. En effet l'augmentation de puissance entraîne une plus forte érosion et pour des courants de 65A et 70A le taux d'érosion est respectivement 5 et 7 fois supérieur à celui obtenu avec 50A, comme on peut le voir sur la ***Figure IV-10***. Il en résulte donc de plus importantes pertes radiatives conduisant à un refroidissement du milieu.

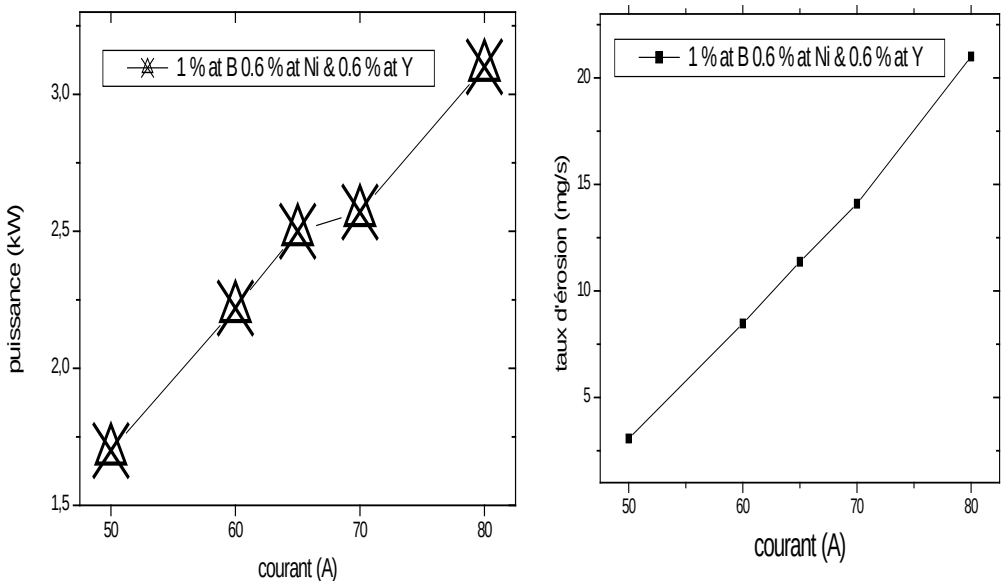



*Figure IV-10 : a) Puissance de l'arc et b) Taux d'érosion de l'anode, en fonction du courant (voir les conditions en encart).*

### IV.1.3. Influence de la proportion du bore pour I = 50A

#### a) Résultats antérieurs

Dans tous les travaux précédents de l'équipe, aucune analyse n'a été faite sur l'évaluation de rendement et de la propreté des nanotubes à faible courant. Comme nous avons vu dans le paragraphe précédent, avec un courant de 50A et dans le cas d'une faible proportion de bore, nous avions des rendements comparables à ceux obtenus à fort courant (80A) dans les travaux de [Man-1, Ram-1] comme illustré sur la ***Figure IV-11***. Ceci nous a conduits à procéder à une étude sur l'effet d'un courant de 50A pour les différentes proportions de bore, comme déjà effectué auparavant avec un courant de 80A (§IV.1.1).

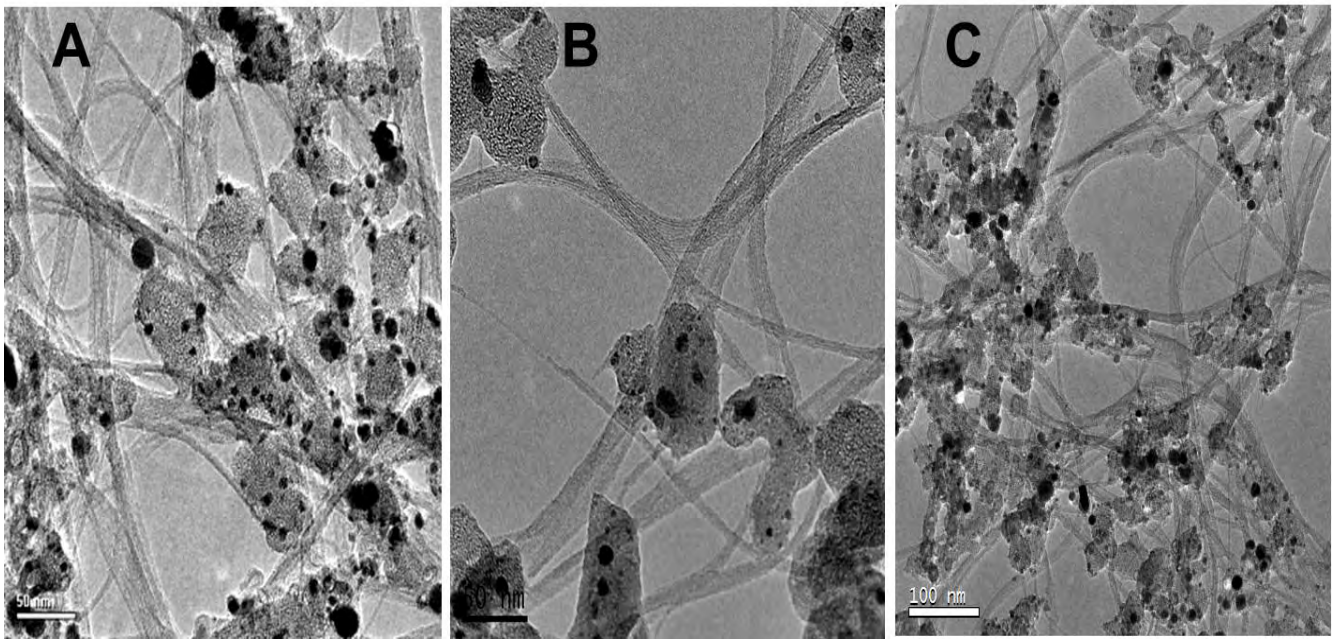



*Figure IV-11 : Images MET de SWCNTs purs : A) dans [Man-1] avec I = 80A ; B) dans [Ram-1] avec I = 80A ; C) le présent travail avec I = 50A*

**b) Influence sur les dépôts**

Nous avons reporté sur la ***Figure IV-12*** l'influence de la proportion de bore pour I=50A sur les différentes zones de dépôt.

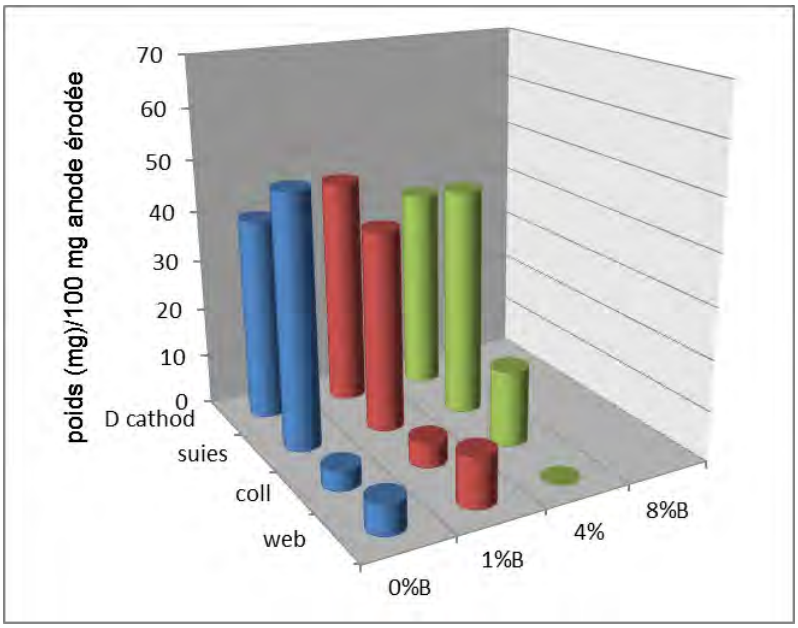



*Figure IV-12 : Influence de la quantité de bore sur la quantité des divers produits formés avec 50A, 0,6 % at. Ni ; 0,6 % at. Y.*

Ces résultats nous amènent à faire les commentaires suivants :

- En présence d'une faible proportion de bore (1%at B), nous avons une quantité non négligeable de vrai web qui peut se détacher facilement de la collerette ;
- L'augmentation de la proportion de bore inhibe la formation des zones riches en SWCNTs (web et collerette) ;
- Pour des proportions de bore supérieures à 4 %at, le web et la collerette sont difficilement distinguables ;
- Dans le cas d'une forte proportion de bore (8%at), on assiste à une absence totale de web et de collerette et d'une manière générale les dépôts sont très peu importants (n'apparaissant pas sur la ***Figure IV-12*** compte-tenu de l'échelle), du fait de la très faible érosion de l'anode.

### IV.1.4. Influence des différents paramètres précédemment étudiés sur la composition chimique des produits (EELS, XPS)

#### a) Influence de la proportion de bore sur la composition des SWCNTs

La composition chimique des nanotubes de carbone a été sondée en fonction des trois proportions de bore (1 ; 4 et 8 % at) dans l'anode. Les paramètres de synthèse ont déjà été décrits précédemment ainsi que l'aspect morphologique et le rendement des nanotubes obtenus (§ 1).

Des analyses par spectroscopie de pertes d'énergie des électrons sur ces nanotubes ont été effectuées en mode spectromètre sur le TECNAI FEI F20. L'aire de l'objet sélectionné pour l'analyse est définie par le diaphragme placé dans le plan image objectif (mode diffraction), soit la plus petite ouverture d'entrée du spectromètre GATAN Tridiem. L'ouverture du diaphragme nous a permis de sélectionner, pour chaque acquisition, une zone de 200 nm de diamètre. La dispersion en énergie utilisée est de 0,2 eV/canal et le temps d'acquisition de 10 fois 20 secondes pour chaque spectre.

Nous avons focalisé d'abord ces analyses sur les échantillons où nous avons trouvé le plus de SWCNTs (web et collerette). Le spectre EELS enregistré sur un faisceau de nanotubes mono parois est présenté dans la ***Figure IV-13***. Comme signalé précédemment, aucune trace de bore associée aux nanotubes n'a été détectée dans ces conditions. Ceci se traduit par l'absence du signal autour du seuil K du bore (vers la position 188eV). Par contre ce spectre montre bien le seuil du carbone typique pour un carbone graphénique. Le pic étroit situé à 284,5eV est connu comme

résultant de la transition 1s vers les états anti liants $\pi^*$, et la structure s´étendant sur une dizaine d'eV au-delà de 292eV correspond à la transition 1s vers la bande $\sigma^*$.

Ces caractéristiques attestent de l'état d'hybridation $sp^2$ des atomes de carbone dans le réseau hexagonal des feuillets composant les nanotubes.

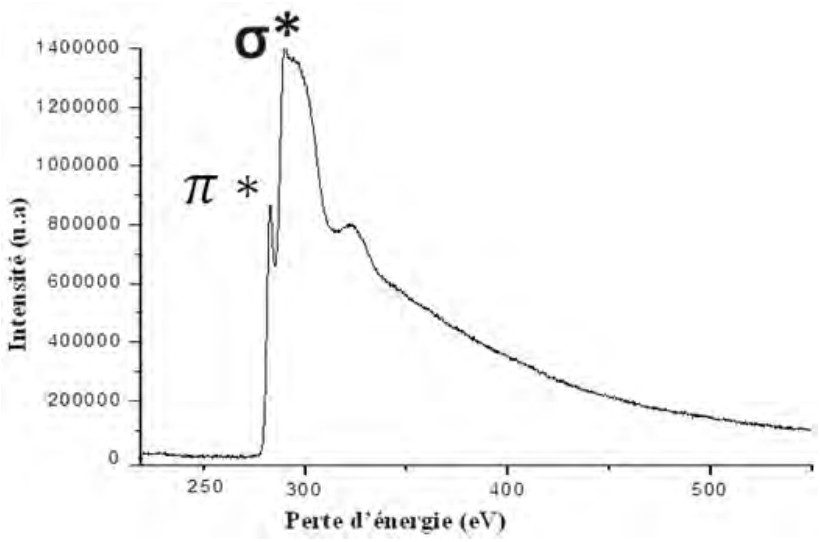



*Figure IV-13 : Spectre de perte d'énergie du seuil du carbone.*

### b) Influence du courant sur la composition des SWCNTs

Nous avons réalisé une étude de l'analyse chimique locale par spectroscopie EELS concernant l'effet de courant sur la structure des nanotubes. Afin de confirmer les observations sur la morphologie, nous avons donc réalisé des spectres sur des faisceaux de nanotubes synthétisés pour trois valeurs de courant comme illustré sur la ***Figure IV-14***. Nous n'aborderons ici que l'étude qualitative des structures fines en termes d´états inoccupés $\pi^*$ et $\sigma^*$. Dans les trois seuils du carbone, on note la présence du carbone $sp^2$ manifestée par la présence du pic fin $\pi^*$ à 284,5eV. Néanmoins, on observe une atténuation du rapport $\pi*/\sigma*$ au niveau du seuil K du carbone et une perte de la structuration au niveau du pic $\sigma*$ lorsque le courant diminue.

L'intensité du pic $\pi^*$ semble augmenter quand le courant augmente. *A priori*, les SWCNTs n'étant pas supposés varier quant à leur état de structuration (contrairement aux MWCNTs), une telle variation révèle davantage la présence décroissante de carbone désorganisé (amorphe et, dans une moindre mesure, graphénique mal structuré de type POPAC) en cohérence avec les observations reportées dans le ***Tableau IV-6***. En effet, le phénomène d'amorphisation se traduit en général par l'apparition de liaisons simples C-C qui entraîne une perte du caractère $sp^2$ du carbone au profit d'un caractère $sp^3$, ce qui fait que le pic $\pi^*$ tend à disparaître progressivement.

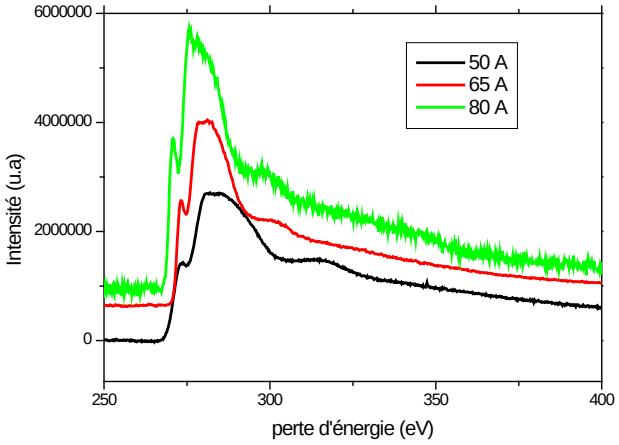



*Figure IV-14 : Evolution des spectres EELS au seuil K du carbone en fonction du courant (spectres acquis sur des faisceaux de SWCNTs synthétisés avec1 %at B ; 0,6%at Ni ; 0,6 %at Y. Les spectres sont décalés volontairement pour une meilleure visualisation.*

Cependant, une observation intéressante est que les produits de synthèse à faible courant, et en particulier les SWCNTs, ont tendance à se dégrader plus rapidement sous le faisceau électronique que ceux obtenus à plus fort courant. Ainsi, les nanotubes synthétisés à 80A supportent un temps d'acquisition plus long permettant d'avoir un bon rapport signal/bruit. L'image HAADF présentée sur la ***Figure IV-15*** montre l'effet d'endommagement causé par le faisceau électronique sur des faisceaux de SWCNTs dans un échantillon synthétisé avec un courant de 50A.

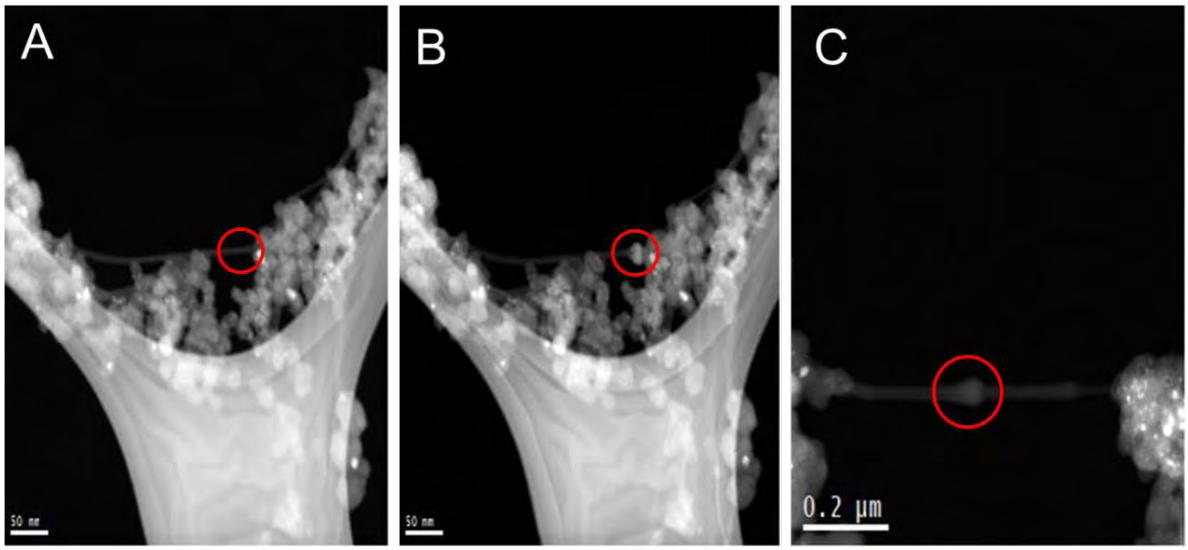



*Figure IV-15 : Image HAADF de faisceaux de SWCNTs synthétisés avec un courant de 50A. Les zones affectées par le faisceau électronique sont délimitées par les cercles rouges. (a) et (b) le même faisceau avant et après l'analyse ; (c) image d'un autre faisceau après analyse.*

Cette observation indique que, peut-être, les SWCNTs produits à faible courant sont affectés par des défauts intra-plan (lacunes, présence de C $sp^3$) qui ne se détectent pas en imagerie, affectent le signal $\pi^*$, et les rendent plus sensibles à l'irradiation électronique. C'est un phénomène qui a déjà été observé lors de la comparaison entre des SWCNTs bruts et des SWCNTs purifiés à l'acide nitrique provenant du même lot de synthèse : bien que les SWCNTs paraissaient identiques dans les deux cas en imagerie MET, les seconds se dégradaient bien plus vite que les premiers sous le faisceau électronique [Mon-6]. Il a été observé que la présence de bore au cours de la croissance de SWCNTs crée des défauts rendant les tubes plus sensibles à l'irradiation électronique, même si du bore n'est pas détecté [Stephan-Communication personnelle].

### c) Recherche du bore dans les différentes zones de dépôt d'une même synthèse

La microscopie électronique en transmission a permis de mettre en évidence l'effet de la proportion du bore sur la qualité macroscopique des échantillons. Néanmoins, comme signalé précédemment, quant à la composition chimique, aucune trace du bore n'est observée dans les SWCNTs par la technique EELS quelle que soit la proportion du bore utilisée dans l'anode. Il est difficile de suivre la présence de bore dans toutes les phases présentes (autres phases que les nanotubes) et également dans toutes les zones de dépôt (web, collerette et suies) par EELS à cause de la taille nanométrique de la sonde car cela nécessite beaucoup de temps pour balayer tout l'échantillon et analyser toutes les phases. Il nous a donc paru intéressant de suivre le bore dans les différentes zones de dépôt par XPS, une méthode d'analyse non locale permettant d'analyser une quantité relativement large (par rapport à une analyse locale) du contenu des échantillons de synthèse provenant des différentes zones de dépôt. La ***Figure IV-16*** présente des spectres XPS pour les trois zones de dépôt webcoll, suies et dépôt à la cathode pour un échantillon obtenu avec une anode renfermant 0,6%at Ni ; 0,6%at Y et 2%at B et pour un courant de 80A.

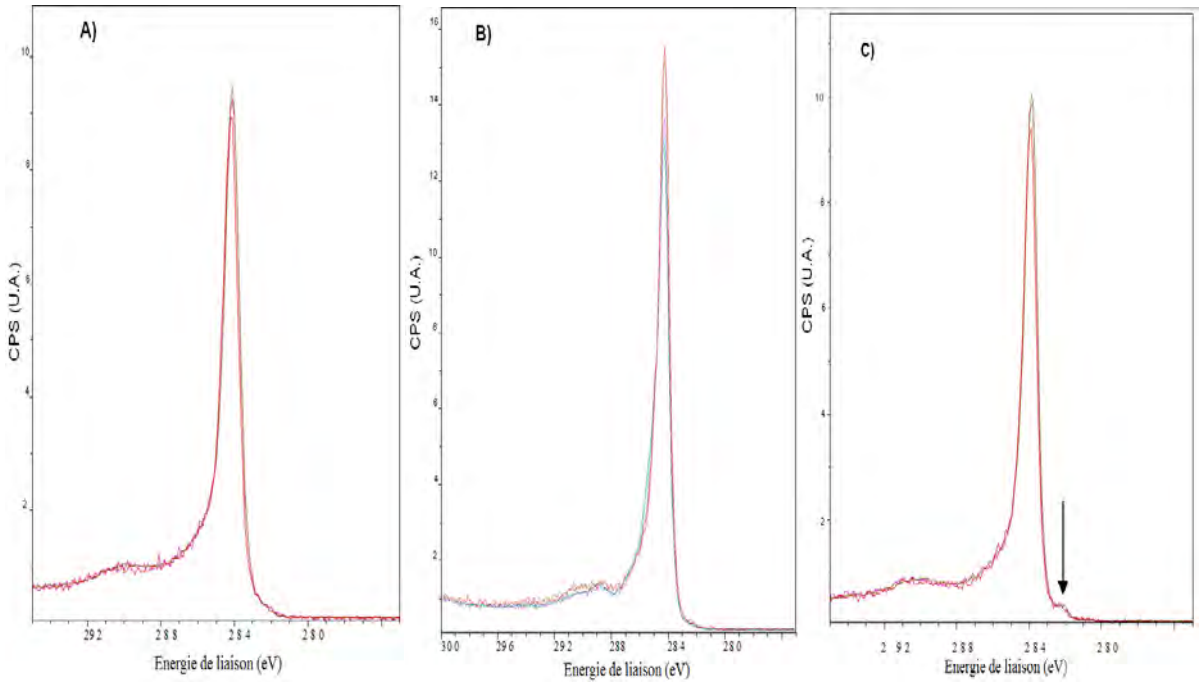



*Figure IV-16 : Spectres XPS du signal des électrons de cœur du carbone acquis sur des différentes zones de dépôt synthétisés dans les mêmes conditions. A) webcoll ; B) suies ; C) dépôt à la cathode.*

*(0,6%at Ni ; 0,6 %at Y ; 2 %at B ; I=80A)*

Comme on peut voir sur cette figure la majorité du produit de synthèse est composée d'un carbone $sp^2$ ceci est traduit par un pic C1s à 285 eV étroit avec un FWHM à 0,9eV (ceci traduit bien un des inconvénients récurrents de la synthèse par arc, pour laquelle les phases carbonées créées sont en majorité de type $sp^2$, donc graphéniques, ce qui complique la récupération de la phase SWCNT seule par des méthodes de purification chimique). On notera quelques différences subtiles au niveau de la structuration du pic entre les échantillons dépôt cathodique, webcoll, et suies, plus particulièrement au niveau de la présence d'un épaulement dans le pic C1s dans le dépôt à la cathode (indiqué par la flèche sur la ***Figure IV-16C)***. Ces différences seront développées dans la section qui concerne la discussion sur le dopage au bore. Ici, une analyse fine sera plutôt orientée vers l'étude du B1s. Nous avons fait une estimation des différents éléments chimiques présents dans les différentes zones de dépôt dont les résultats sont présentés dans le ***Tableau IV-7***.

| Dépôt | C 1s % | O 1s % | B 1s % | N 1s % |
|---|---|---|---|---|
| Suies | 86,79 | 9,97 | 2,18 | 1,06 |
| Dépôt cathodique | 93,85 | 3,68 | 1,88 | 0,58 |
| Webcoll | 92,32 | 6,20 | 1,07 | 0,41 |

*Tableau IV-7 : Récapitulatif de l'analyse chimique élémentaire issue de l'XPS dans les différentes zones de dépôt.*

On note immédiatement la présence significative d'oxygène et dans une moindre mesure d'azote, éléments qui, *a priori*, ne devraient pas apparaître dans le spectre puisqu'ils n'ont pas été introduits dans le système, au moins délibérément. Il est supposé que ces éléments proviennent des résidus d'air dans l'enceinte, du fait des nombreuses possibilités d'adsorption sur les pièces métalliques contenues dans le réacteur, et malgré le pompage primaire préalable effectué avant d'introduire l'hélium.

On voit également que la majorité du bore introduit dans le système se trouve dans les suies et le dépôt à la cathode, au détriment des zones en principe riches en SWCNTs. La proportion est équivalente à la quantité initiale introduite dans l'anode (2%at de bore). Afin de voir si le bore se trouvait dans des environnements chimiques différents selon les trois sortes de produits, nous avons procédé à une étude à haute résolution (0,020 eV) autour des pics de cœur B1s. Les spectres sont donnés dans les ***Figure IV-17*** à ***IV-19*** ci-dessous.

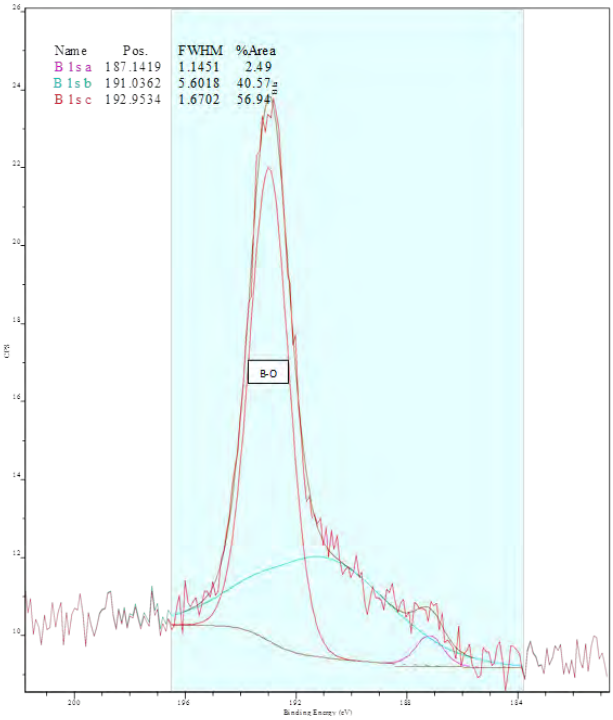



*Figure IV-17 : Déconvolution du signal des électrons de cœur B 1s acquis dans les suies.*

*(0,6%at Ni ; 0,6 %at Y ; 2 %at B ; I=80A)*

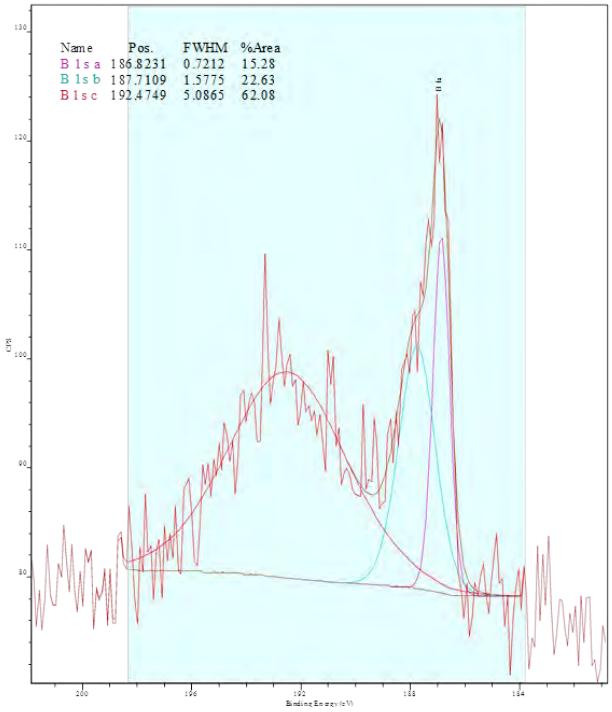



*Figure IV-18 : Déconvolution du signal des électrons de cœur B 1s acquis dans les produits du dépôt cathodique. (0,6%at Ni ; 0,6 %at Y ; 2 %at B ; I=80A)*

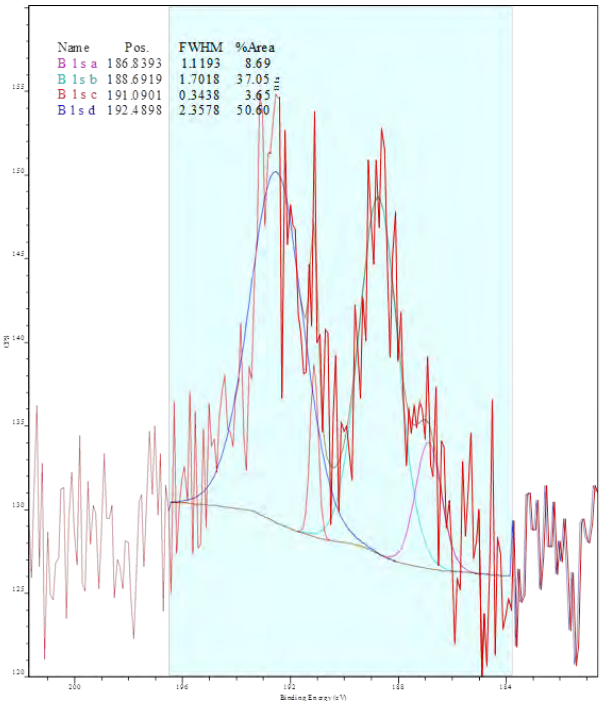



*Figure IV-19* ***:*** *Déconvolution du signal des électrons de cœur B 1s dans les produits du webcoll.*

*(0,6%at Ni ; 0,6 %at Y ; 2 %at B ; I=80A)*

**a. suies** (***Figure IV-17***) : Si un seul environnement chimique existe autour des atomes de bore, le signal du niveau associé à la raie du cœur B1s peut quasiment être lissé par une seule courbe. Cependant, pour le spectre de la ***Figure IV-17*** nous pouvons voir que le pic B1s a une largeur à mi-hauteur de 7eV, ce qui signifie que le bore est impliqué dans des liaisons différentes. Le spectre a donc été décomposé selon les différents environnements chimiques possibles. Ainsi le pic du bore dans les suies peut être déconvolué en trois composantes à **~187**, **~191**, et **~193eV** qui correspondent à du bore respectivement engagé dans des liaisons B-C (dans une configuration de type carbure), B-N (hexagonal), et B-O (oxydes). En effet, le pic du bore doit se trouver à des énergies d'autant plus hautes qu'il est associé à un élément plus électronégatif. C'est le cas de l'oxygène, qui est plus électronégatif que l'azote, qui est plus électronégatif que le carbone.

Pour confirmer ces constatations, des analyses complémentaires par EELS ont été réalisées. La ***Figure IV-20*** présente des images HAADF sur des nanoparticules trouvées dans les suies.

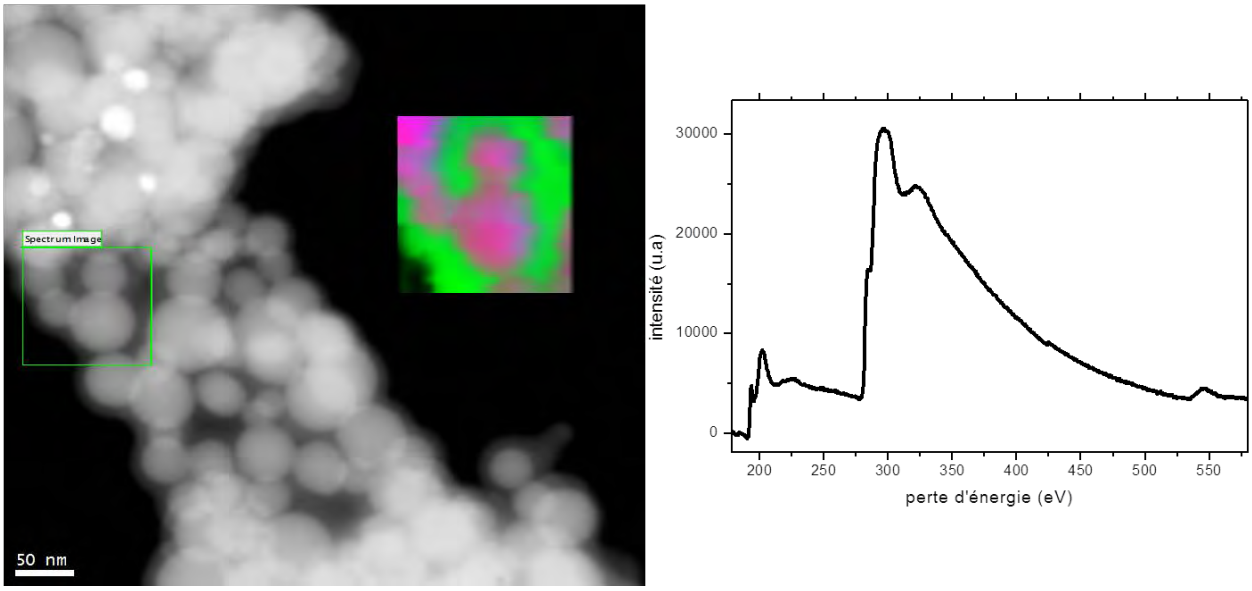



*Figure IV-20 : Images HAADF des nanoparticules d'oxyde de bore et spectre EELS correspondant ; en encart : image RGB des seuils d'absorption (carbone, oxygène et bore ("Rouge = bore ; vert = carbone ; bleu = oxygène ; la couleur magenta indique un mélange de bore et d'oxygène, identifiant la phase comme un oxyde de bore).*

D'après les spectres EELS associés, on voit effectivement des nanoparticules d'oxydes de bore enrobées de carbone. Comme identifié en XPS, le pic à 187eV peut être attribué au carbure de bore tandis que celui à 192eV devrait correspondre en principe à BN hexagonal. Pour cette dernière cependant, l'identification est douteuse car un tel signal devrait avoir une largeur à mi-hauteur de 1eV. Il est donc possible que le pic observé soit dû à un artefact de traitement mathématique ou à la présence de bore dans une autre phase comme par exemple du nitrure de bore non hexagonal.

**Dépôt cathodique :** le pic de bore peut être déconvolué en 3 composantes (***Figure IV-18***), une à 192eV qui correspond aux oxydes, et les deux autres à 187 et **186eV** qui peuvent être attribués au carbure et au **bore pur**. Nous reviendrons plus en détail sur l'attribution de ces valeurs aux différentes liaisons dans le paragraphe concernant la discussion du dopage au bore

**Webcoll :** comme dans les suies et le dépôt à la cathode la majorité du bore est sous forme oxyde et aussi sous forme de carbure et de bore pur. La seule différence est l'existence d'un pic à **190eV** (***Figure IV-19***) qui est rapporté dans la littérature comme un **bore "graphénique"** [Aya-1], c'est-à-dire attaché au carbone dans une structure $sp^2$.

### IV.1.5. Influence de la proportion des catalyseurs Ni et Y.

Nous avons fait remarquer que la présence de bore même en faible quantité dans l'anode donnait des résultats complétement différents de ceux obtenus dans la condition "standard" (0,6%at Ni ; 0,6at Y ; 80A) qui permettait d'obtenir une bonne production de SWCNTs (propreté et rendement). En effet, la production de SWCNTs diminue très fortement dès que la proportion de bore dépasse 1%, et l'on passe d'un bon rendement en SWCNTs de bonne qualité avec 1%at de B dans l'anode à une absence presque totale de SWCNTs avec 4%at de B. Ceci a été s'expliqué par le refroidissement du plasma dû à la présence du bore conduisant à l'inhibition de la croissance des nanotubes.

Nous avons donc été amenés à rechercher de nouvelles conditions d'une part, qui permettent d'avoir une bonne production de SWCNTs en présence de bore, et d'autre part qui permettent néanmoins d'utiliser une quantitié de bore la plus grande possible dans l'anode afin de parvenir à doper de façon significative les SWCNTs , ce qui a échoué jusqu'à présent.

Nous avons vu que, manifestement, une des conditions nécessaires pour synthétiser des SWCNTs propres quelle que soit la composition de l'anode sans bore est d'avoir un plasma

caractérisé par une température axiale élevée (autour de 8000 K) associée à un fort gradient sur tout le rayon de la décharge.

Les résultats que nous avons présentés précédemment ont montré que la présence de bore dans l'anode entraîne un double effet : une diminution du taux d'érosion de l'anode et une modification sensible de la nature des dépôts (inhibition croissante de la formation de web et de collerette).

Les résultats obtenus dans le passé dans notre équipe ont mis en évidence le rôle des rapports de concentration entre le catalyseur et le carbone ([Ni]/ [C]) et la concentration de $C_2$ sur la formation des SWCNTs. De plus, dans ses travaux de thèse concernant l'étude de l'érosion de l'anode en utilisant différents types de catalyseurs (Y, Ni, Co, Fe et Gd), M. Pacheco [Pac-1] a montré que la présence de l'yttrium, au contraire du bore, augmente la vitesse d'érosion de l'anode. A. Mansour [Man-1] a ensuite montré l'effet de la combinaison Ni/Y sur l'optimisation et le contrôle de la synthèse des SWCNTs par arc. Pour ces raisons, il nous a donc paru judicieux de faire varier la proportion des catalyseurs (Ni/Y) dans l'idée qu'une présence accrue d'yttrium pourrait peut-être compenser l'effet négatif du bore, au moins sur la vitesse d'érosion de l'anode, ce dont on peut ensuite espérer un effet positif sur la formation des SWCNTs, et peut-être leur dopage si le taux de bore dans l'anode peut être augmenté.

### a) Influence sur les dépôts

Dans un premier temps, quatre proportions ont été étudiées (0,6%at Ni ; 0,6%at Y); (1,2%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. Nous avons choisi cette dernière proportion pour le bore dans l'anode pour deux raisons : i) puisqu'aucun signal du bore n'a été trouvé associé aux SWCNTs avec 1 %at de bore, nous voulions évidemment en augmenter la quantité disponible dans le système ; ii) nous n'avons pas voulu aller tout de suite jusqu'à 8 %at de B car, pour les deux valeurs de courant 50A et 80A, une telle proportion a induit une absence d'érosion de l'anode.

Par ailleurs, comme nous avons remarqué une importante présence d'oxygène dans les expériences précédentes, et que la moindre présence d'oxygène due à un pompage insuffisant du réacteur favorise la formation d'oxyde, des précautions ont donc été prises dans la procédure de pompage afin d'éviter cette situation : nous avons procédé systématiquement à au moins trois cycles de lavage (pompage/surpression) afin d'éviter la présence d'air résiduel dans le réacteur qui pourrait

entraîner la formation d'oxydes de bore et/ou de nitrures de bore. Le gaz plasmagène reste l'hélium et la pression dans le réacteur est maintenue à 60 kPa, comme précédemment.

Les quantités de dépôts produites dans les différentes zones pour les différentes proportions des catalyseurs sont reportées sur la ***Figure IV-21***. On peut remarquer la présence de web seulement pour les deux proportions à fort pourcentage d'yttrium (0,6%at Ni ; 1,2%at Y) et (2%at Ni ; 2%at Y). Avec (0,6% at Ni ; 0,6% at Y), le web est confondu avec la collerette et il nous a été difficile de les distinguer. On peut faire le même constat avec le cas (1,2%at Ni ; 0,6%at Y) mais avec une très faible quantité des dépôts.

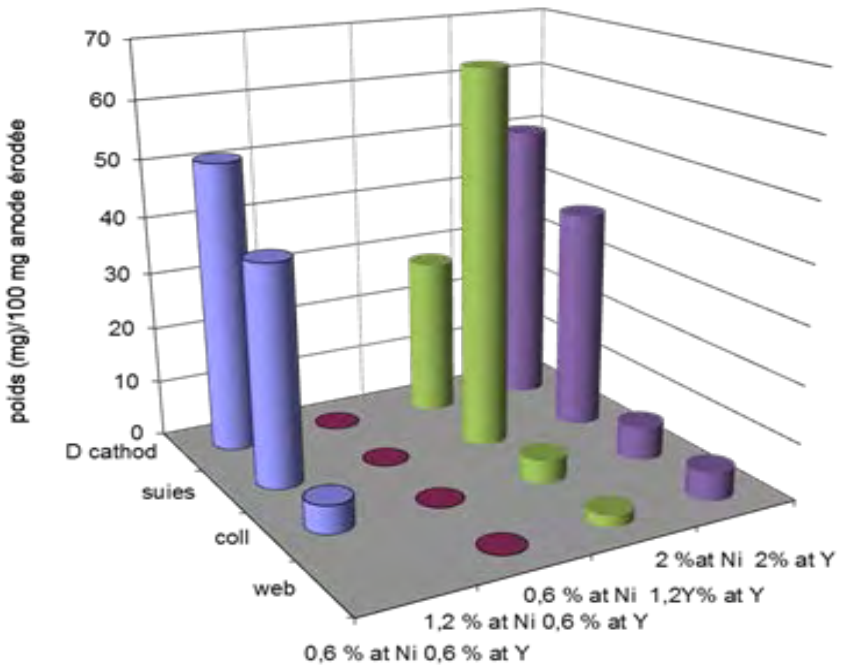



*Figure IV-21 : Influence de la proportion (Ni-Y ) associée à 4% at B sur la quantité des divers produits formés ; I=80A.*

### b) Influence sur la morphologie des produits

Nous avons résumé dans le ***Tableau IV-8*** l'influence des proportions (Ni/Y) sur la morphologie des produits obtenus pour les mêmes conditions que ci-dessus. Au vu de ce tableau, on peut faire les commentaires suivants :

- Une proportion d'yttrium élevée est manifestement favorable à la formation des SWCNTs, avec un optimum pour la condition 0,6%at Ni ; 1,2%at Y ;

- Les phases mal structurées ou mal organisées (POPAC, SWNC, $C_n$) restent prédominantes dans toutes les zones de prélèvement

| Conditions communes :<br>*Graphite (Φ =1µm)*<br>*4%atB*<br>*I=80A* | Dépôts - Morphologies | Observation particulière |
|---|---|---|
| **(a)**<br>0,6%at Ni ; 0,6%at Y | *Webcoll :* **POPAC, SWNC,** MWS, [SWCNTS], [AC]<br>Cat: Φ ≤20nm | *Φ moyen des SWCNTs: ~1,5 nm*<br>*Petits faisceaux avec 3-4 tubes* |
| **(b)**<br>1,2%at Ni ; 0,6%at Y | *Dépôts confondus :*<br>**MWS**, **POPAC**, SWNC, $C_n$<br>**Cat:** Φ ≤10nm | mélange de single-wall nanocapsules et de poorly-organised polyaromatic carbon (SWNCs/POPAC) |
| **(c)**<br>0,6%at Ni ; 1,2%at Y | *Web :* **SWCNTs (~**20%), **SWNC**, **$C_n$**, Peapods, MWS<br>**Cat:** Φ ≤20nm | Φ moyen des SWCNTs: ~1,5 nm<br>Faisceaux constitués de l'ordre d'une dizaine de tubes propres |
| **(d)**<br>2%at Ni ; 2%at Y | *Web :* **SWCNTs**: (~10%), **POPAC, $C_n$ ,** [AC]<br>**Cat** | |

*Tableau IV-8* : *Morphologies des produits obtenus avec les différentes proportions de catalyseurs.*

Au vu des images MET ci-dessous (***Figure IV-22***) illustrant des SWCNTs de la condition (c) du ***Tableau IV-8***, on peut constater qu'en dehors des particules de POPAC auxquelles ils se trouvent associés, les faisceaux de SWCNTs sont très propres (i.e., non recouverts de carbone amorphe ou de fullerenoïdes).

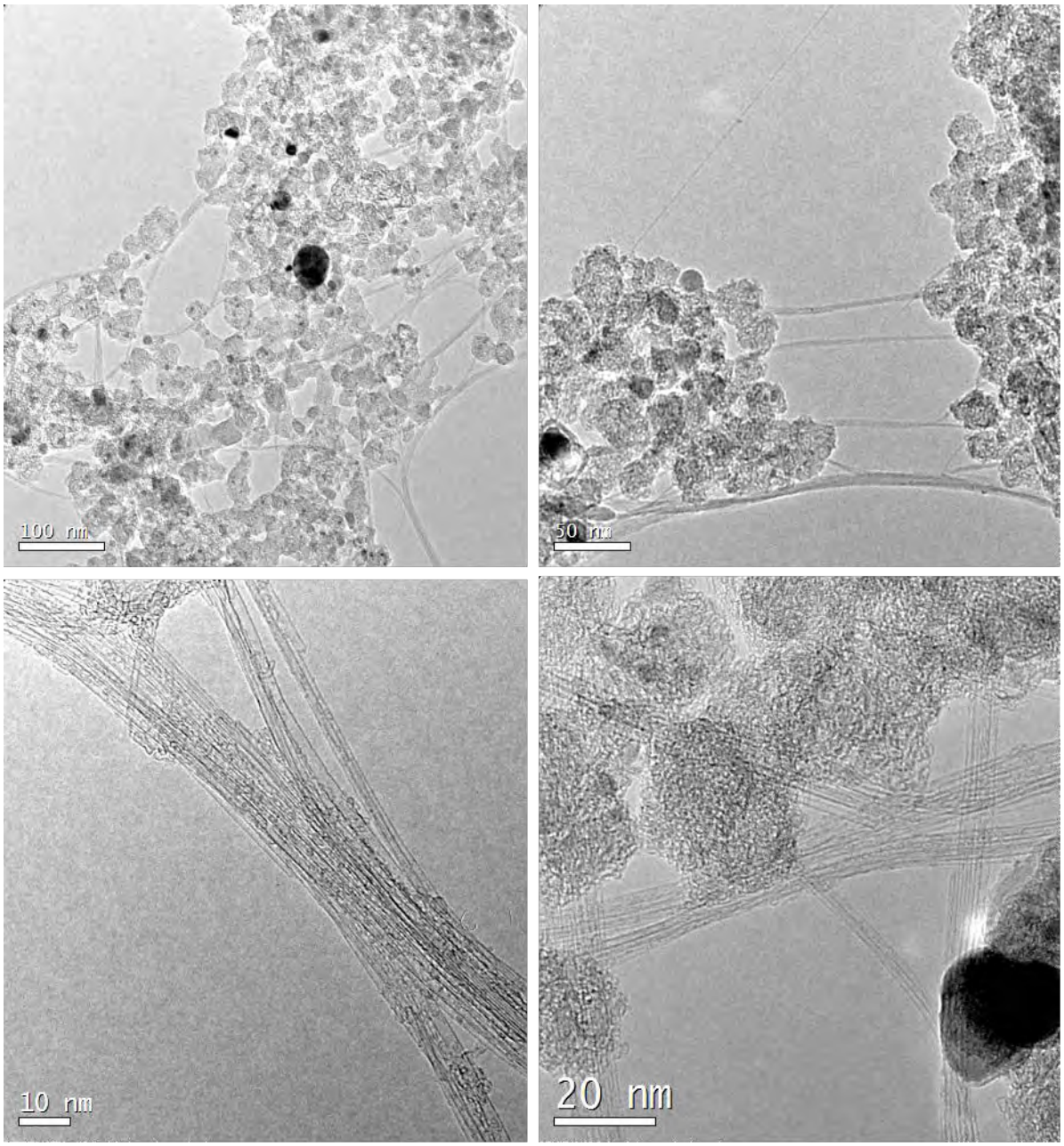



*Figure IV-22 : Images MET à divers grandissements de SWCNTs et autres phases associées pour la condition (c) du Tableau IV-8 (0,6%at Ni ; 1,2%at Y)*

Avec les proportions de la condition (d) du ***Tableau IV-8*** (2%at Ni ; 2%at Y) les images MET (***Figure IV-23***) illustrent la faible quantité de SWCNTs produits. On observe très peu de faisceaux de nanotubes et la présence prédominante des nanoparticules de POPAC et de SWNCs (même si ces dernières n'apparaissent pas clairement aux grandissements utilisés sur les photos montrées).

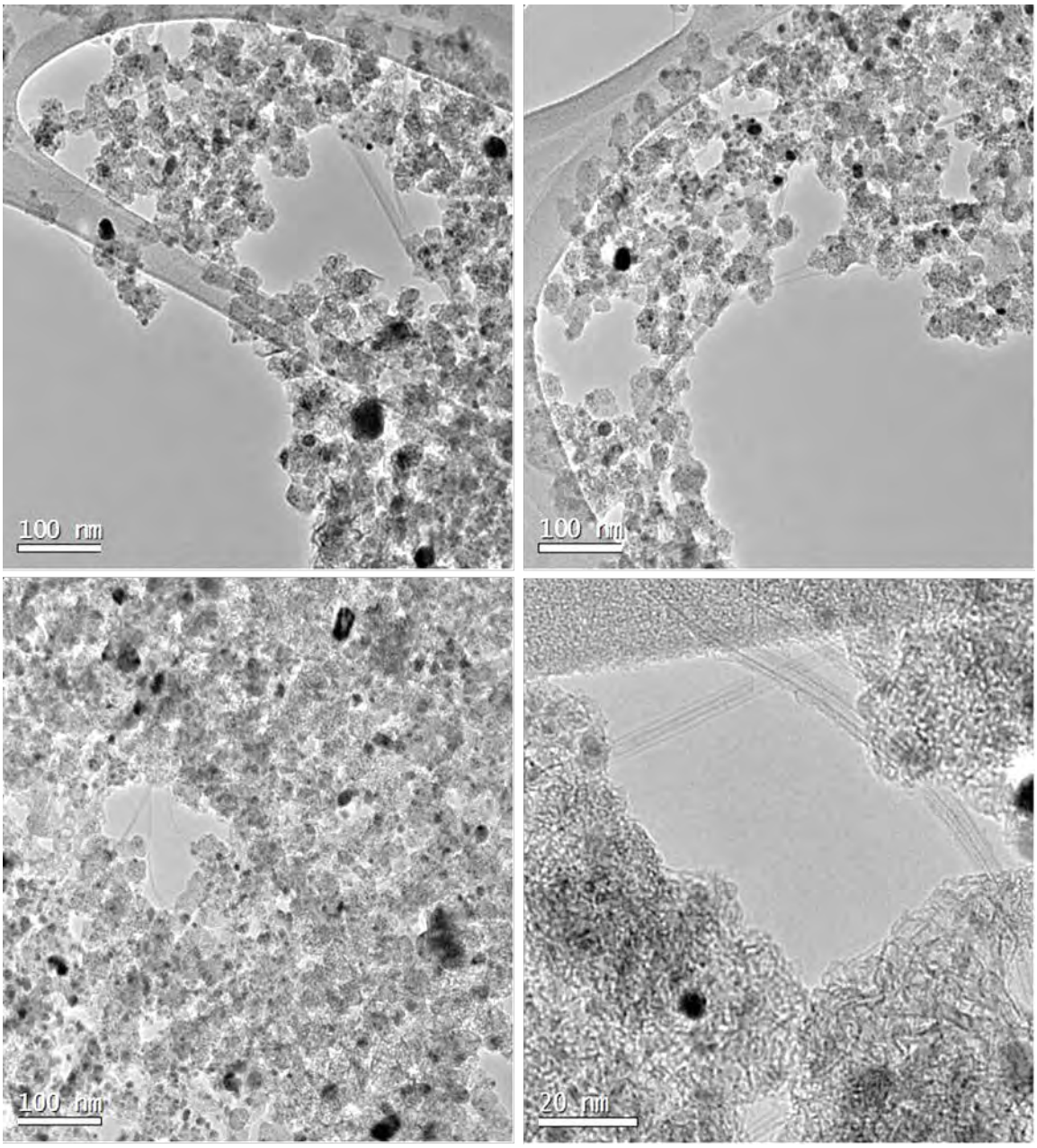



*Figure IV-23 : Images MET de SWCNTs et autres phases associées pour la condition (d) du Tableau IV-8 (2%at Ni ; 2%at Y).*

Avec les deux proportions (0,6%at Ni ; 0,6%at Y) (composition de référence) et (1,2%at Ni ; 0,6 %at Y) (illustrée par la ***Figure IV-24***), nous n'avons pas noté la moindre présence de SWCNTs, sinon en trace pour la première condition. La majorité des produits se présente sous forme de MWS (***Figure*** IV-24***A***) ou de SWNCs/POPAC (***Figure IV-24B***).

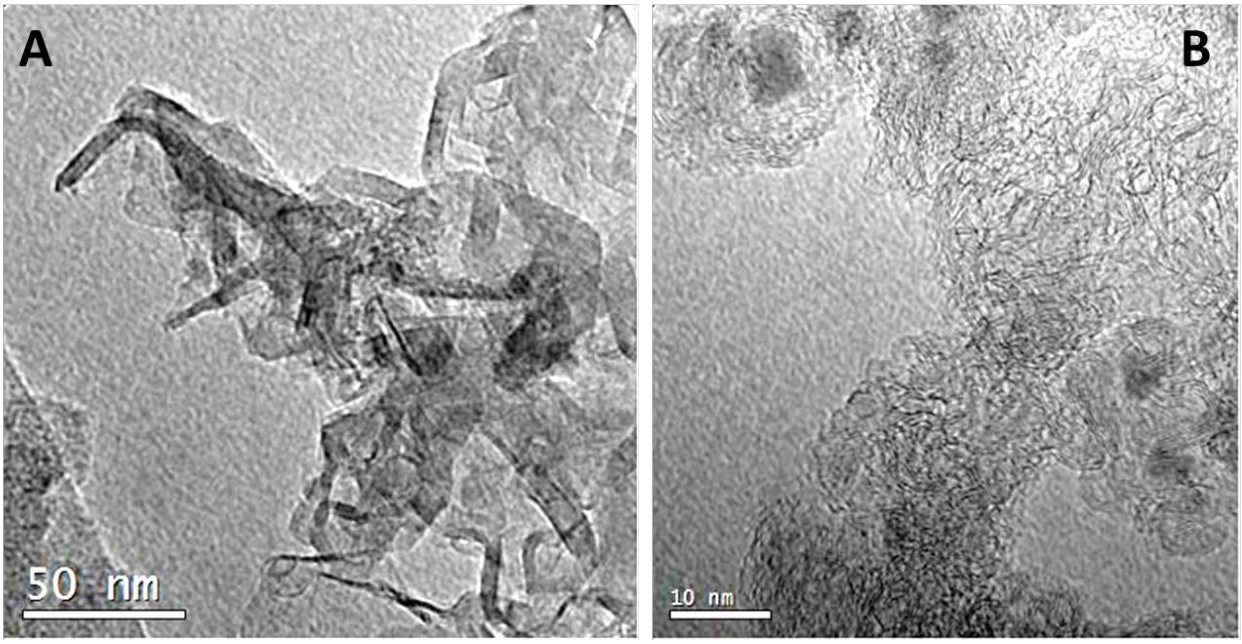



*Figure IV-24 : Images MET des produits pour la condition (b) du Tableau IV-8(1.2%at Ni ; 0,6%at Y). A) exemple de multi-wall shells (MWS) ; B) exemple de mélange de single-wall nanocapsules et de poorly-organised polyaromatic carbon (SWNCs/POPAC).*

### c) Influence sur la composition chimiques des SWCNTs (dopage)

Les analyses que nous présentons dans cette partie sont représentatives de l'échantillon synthétisé à 4 % de B avec la proportion 1,2 % at Y Elles ont été réalisées sur un grand nombre de faisceaux de nanotubes ayant été préalablement dispersés et déposés de façon aléatoire sur la grille de microscopie. Le premier exemple que nous discutons dans ce paragraphe correspond au faisceau de SWCNTs dont une image HAADF est donnée sur la ***Figure IV-25***.

Une difficulté intrinsèque aux matériaux analysés par rapport au but de l'étude (la recherche et la quantification du bore dans les SWCNTs) est la faible teneur en bore capable de se substituer au carbone dans les nanotubes, du moins si l'on en croît des quelques travaux antérieurs. Ceci rend très difficile l'acquisition de structures fines au niveau du seuil K avec un rapport signal/bruit suffisant pour une analyse fiable. Pour pallier ce problème on a recherché les faisceaux isolés permettant d'analyser une zone relativement large (~2000 nm $^2$, carré rouge sur l'image HAADF de la***Figure IV-25***) sur le faisceau de nanotubes en augmentant le temps d'exposition.

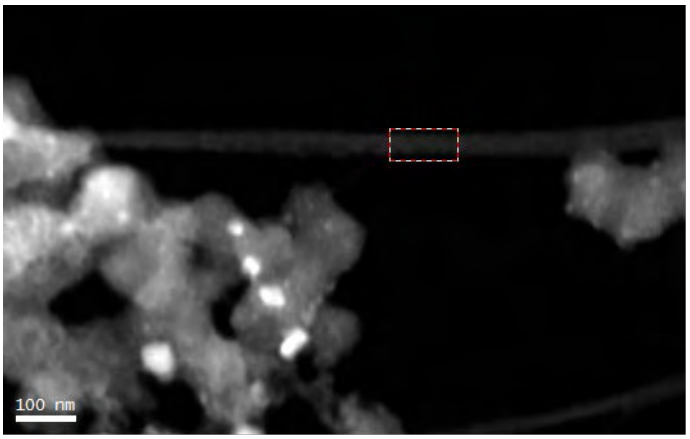



*Figure IV-25 : Image HAADF contenant des faisceaux de SWCNTs issus de la condition (c) du Tableau IV-8(4%at B ; 0,6%at Ni ; 1,2%at Y)*

La ***Figure IV-26*** est caractéristique de la réponse d'un faisceau de nanotubes sondés par le faisceau d'´électrons avec une dispersion en énergie de 0,2 eV. On voit, pour la première fois, que du bore est associé aux SWCNTs. Les signatures spectroscopiques des seuils K du carbone et du bore respectivement à 284,5 eV et 191 eV sont présentées. La signature du seuil K du carbone est très similaire à celle du carbone en hybridation $sp^2$ et conforme à celle observée pour des SWCNTs arrangés en faisceaux. La signature du seuil K du bore est moins bien définie en raison de la faible proportion d'atomes de bore présents dans le faisceau de nanotubes. On reconnaît néanmoins la forme du pic $\pi^*$ à ≈ 191eV d'un bore "graphitique", suivi par un pic $\sigma$ large et asymétrique qui commence à 195 eV et s'étend sur 50 eV.

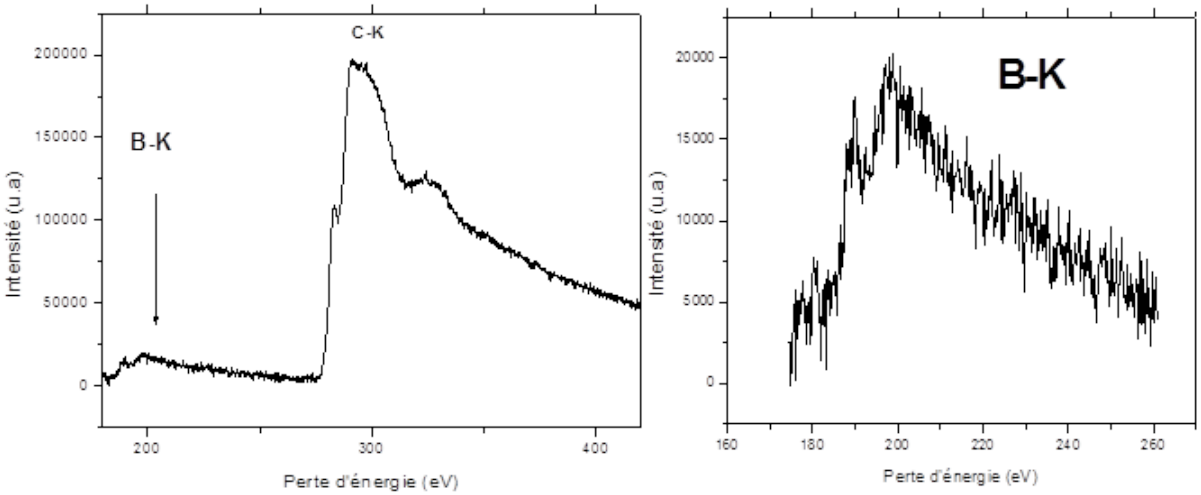



*Figure IV-26 : Spectre EELS enregistré sur un faisceau de nanotubes de type $CB_x$ obtenu dans les conditions (c) du Tableau IV-8 (4%at B ; 0,6%at Ni : 1.2%at Y ; 60 kPa He ; I= 80A). Le spectre de droite est un agrandissement du spectre de gauche au niveau du seuil B-K.*

En se référant aux peu de résultats expérimentaux et théoriques rapportés dans la littérature, comme par exemple les travaux de E. Borowiak [Bor-1] (***Figure IV-27***) qui ont procédé à la synthèse par traitement thermochimique de SWCNTs de type $CB_x$, la structure du seuil de bore dans nos SWCNTs est cohérente avec une configuration de bore en hybridation $sp^2$, et semblable à la nôtre (***Figure IV-27*** droite).

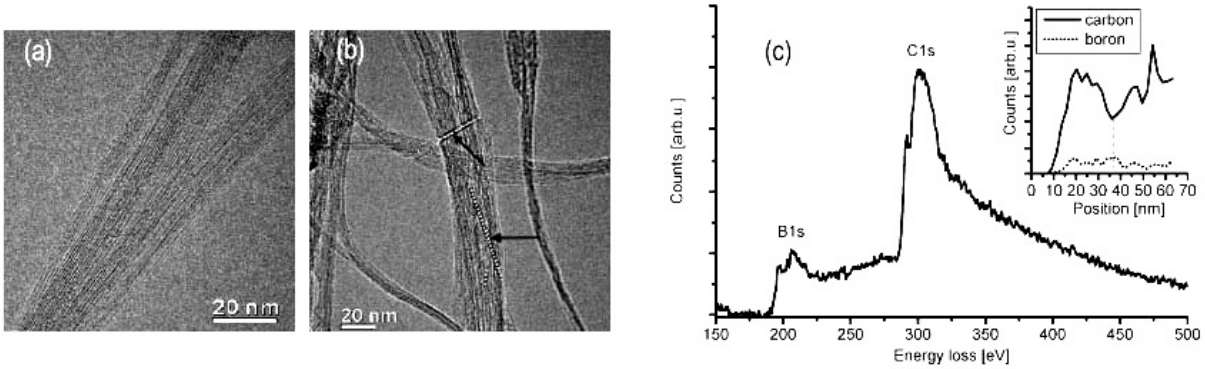



*Figure IV-27 : (a) et (b) Images par microscopie électronique en transmission et (c) Spectre EELS de SWCNTs dopés au bore par substitution [Bor-1].*

Les structures fines du seuil B-K en EELS pour différentes signatures présentes dans l'échantillon sont reportées sur la ***Figure IV-28***.

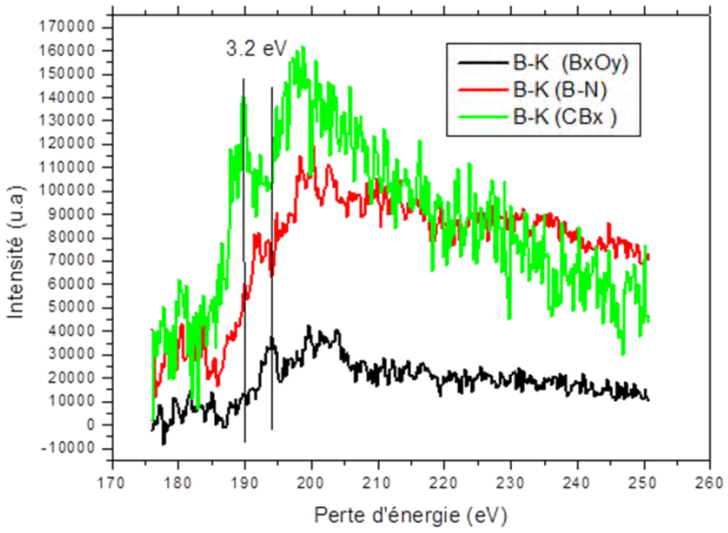



*Figure IV-28 : Spectres EELS des structures fines du seuil K de l'azote pour différentes localisations sur les nanotubes de type $CB_x$ acquis avec des temps de comptage variant entre 1 s et 30 s. Du fait de la présence d'azote associée à la présence de bore, et de la différence d'aspect par rapport au seuil de B seul ou d'une phase BN, la courbe rouge traduit vraisemblablement la présence de liaisons B-N*

*(mais pas d'une phase h-BN).*

On remarque d'abord la présence d'un pic $\pi^*$ caractéristique de la transition 1 vers les états inoccupés $\pi$, soit une configuration de type graphitique (en vert dans la ***Figure IV-28).*** Des travaux ont en effet montré que la présence des atomes de bore en substitution dans un réseau graphénique était associée à la présence d'une telle signature [Lu-1]. Par contre nous avons constaté un décalage d'1eV vers les basses énergies par rapport aux travaux cités ci-dessus, ou encore dans [Nic-1] [Pan-1] pour des DWCNTs et MWCNTs dopés au bore pour lesquels la signature $\pi^*$ se trouve à ≈ 192 eV et non pas à 191 eV.

Cette signature de $\pi^*$ se décale à 192 eV sans vraiment changer autrement de profil avec la présence d'azote (courbe rouge dans la **Figure IV-28**) donc, dans le cas d'une configuration BN, et se décale encore davantage, à 194 eV, en présence d'oxygène donc, dans le cas vraisemblable de la présence d'une phase d'oxyde de bore (courbe noire dans la ***Figure IV-34***). Une quantification élémentaire par EELS donne des valeurs de la teneur en bore pouvant être associées aux nanotubes comprises entre 0,5 et 1 % at.

Pour confirmer nos observations par EELS, nous avons procédé à des analyses XPS de cet échantillon. Par définition les mesures XPS sont des analyses de surface (profondeur de pénétration typiquement de quelques nanomètres) alors que les informations EELS sont mieux représentatives localement de l'échantillon. Néanmoins ces résultats apportent des informations intéressantes qui permettent d'envisager le type des liaisons possibles pour chacun des atomes de bore ou de carbone et de donner un ordre de grandeur de la proportion de chaque type de liaisons.

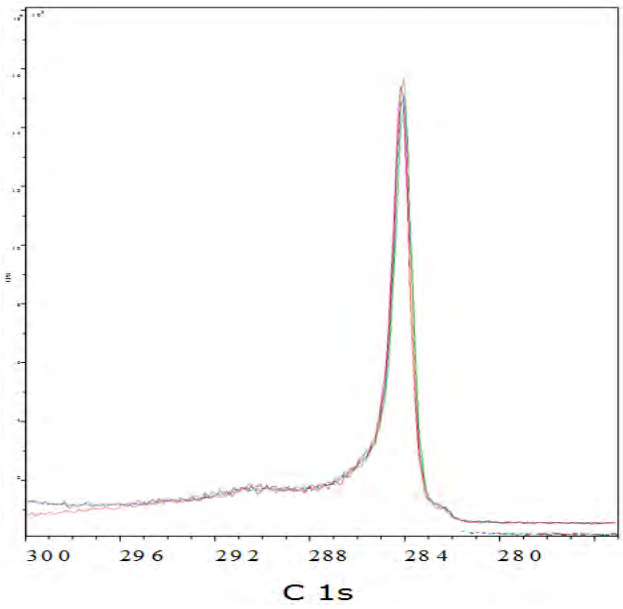



*Figure IV-29 : Exemple de pic C1s obtenu par XPS dans le matériau "web" formé dans la condition (c) du Tableau IV-8 (4%at B ; 0,6%at Ni : 0,6%at Y ; 60 kPa He ; I= 80A).*

La ***Figure IV-29*** présente le signal C 1s obtenu par XPS. Rappelons qu'au moins trois acquisitions sont faites avant, pendant et après l'analyse, afin de vérifier qu'il n'y a pas de dégradation de nanotubes, ce qui pourrait perturber la mesure (voir Chapitre IV). Les spectres ont été calibrés par rapport au signal du carbone à 284,5eV.

Le pic C1s peut être lissé par une raie de type Doniach-Sunjic asymétrique qui est attribuée à la présence des différentes formes graphitiques dans l'échantillon [Suz-1] [Aya-1] avec une largeur à mi-hauteur ≈ 0,82 eV. Ce pic C1s a un épaulement vers les basses énergies. Récemment, Ayala *et al.* [Aya-2] ont proposé que les atomes de carbone liés à des atomes de bore en substitution soient à l'origine de cet épaulement, qui devient de plus en plus intense avec la présence de bore croissante dans l'échantillon [Shi-2].

Pour les raies de cœur B1s, beaucoup de travaux rapportent des positions en énergie différentes pour rendre compte de bore en état d'hybridation $sp^2$ impliqué dans des liaisons C-B. Signalons que le peu de travaux qui existent ne se sont basés que sur les positions en énergie pour attribuer les différents types de liaisons formées avec le bore. Par contre dans notre travail nous avons remarqué pour d'autres échantillons que les positions des pics après déconvolution correspondent exactement aux valeurs rapportées dans la littérature alors qu'aucun signal de bore associé aux nanotubes n'était détecté localement par EELS.

Le spectre B1s reporté dans la ***Figure IV-30*** présente manifestement au moins 4 composantes, qui correspondent à autant de type de liaisons différentes dans lesquelles le bore est engagé dans les produits du web qui fait l'objet de toute cette étude analytique. Ces quatre composantes ont été fittées par des profils de Voigt. Elles correspondent bien aux différentes formes susceptibles d'être présentes dans l'échantillon déjà identifiées au § IV.1.4.c):

- **Bore pur (B-B) :** vers les basses énergies à ~186eV
- **Carbure de bore (B-C) :** la composante à ~187eV correspond à la présence de $B_4C$ [Mon-5]
- **Bore en substitution (B-C graphénique) :** compte tenu de la variabilité des valeurs attribuées à cette configuration dans la littérature, il est difficile de l'identifier par une position en énergie unique. Panchkarla *et al*. [Pan-2] lui ont attribué la position 191,4eV (B dans des nanotubes double parois) et Ayala *et al.* [Aya-1] ont observé un pic entre 191,5 et

192,1eV. Néanmoins ces valeurs sont très proches à celle de h-BN, et en cas de dopage à la fois au bore et à l'azote, elles peuvent se confondre, d'où l'intérêt d'utiliser une analyse locale (EELS). Dans notre échantillon nous avons observé un pic à ~190eV bien plus fiable pour correspondre au bore lié au carbone dans des liaisons $sp^2$. Notons que dans cet échantillon, 0,5%at de bore est en position de substitution, pour une proportion totale de bore de 2,6%at.

- **Oxyde de bore (B-O) :** la composante vers les plus hautes énergies à ~193eV [suz-1, Ayala] correspond au bore sous forme oxydes ($B_2O_3$ ou autres).

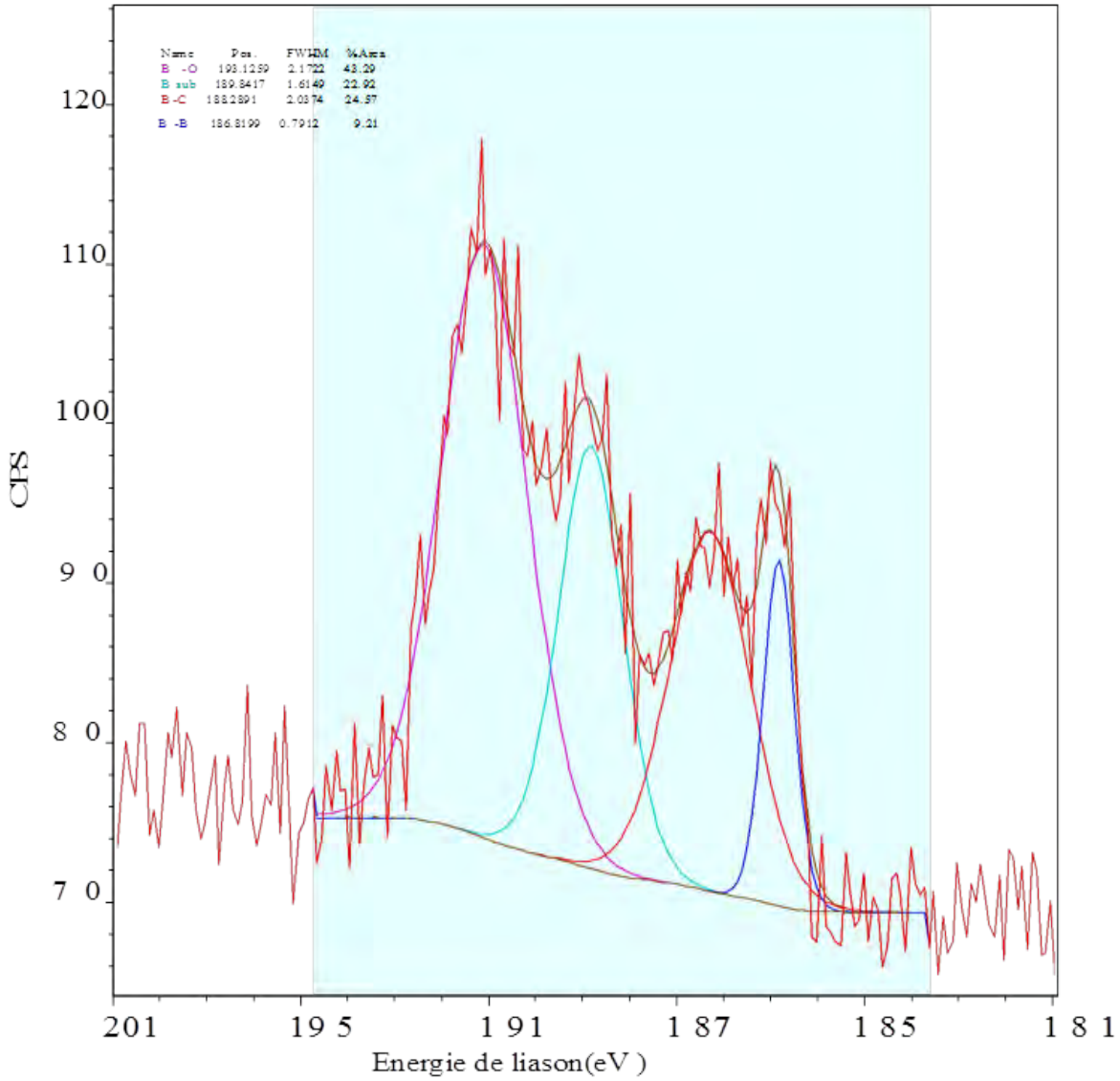



*Figure IV-30 : Spectre de B1s obtenus par XPS dans le matériau "web" formé dans la condition (c) du Tableau IV-8 (4%at B ; 0,6%at Ni : 0,6%at Y ; 60 kPa He ; I= 80A).*

### d) Influence sur les propriétés du plasma

Nous avons reporté sur la ***Figure IV-31*** l'influence sur la température du plasma des différentes proportions du mélange (Ni-Y) avec 4%at B et pour I=80A. On peut noter trois profils de température différents ; seuls les deux profils correspondant à (0,6%at Ni ; 0,6%at Y) et (0,6%at Ni ; 1,2%at Y) présentent des gradients sensibles. Le cas favorable (0,6%at Ni ; 1,2%at Y) permettant d'avoir un bon rendement en SWCNTs dopés est caractérisé par une température axiale du plasma la plus élevée (environ 8000 K) et un profil présentant un gradient le plus marqué sur tout le rayon de la décharge. Le refroidissement du plasma dans cette condition est d'environ 4000 K jusqu'à 2,25mm de l'axe de décharge contre une température axiale d'environ 7000 K et un refroidissement de 2000 K sur 1mm à partir de l'axe suivi d'un profil légèrement plat avec la proportion (0,6%at Ni ; 0,6 %at Y). Rappelons que cette dernière condition n'est pas favorable à la synthèse des SWCNTs dopés comme nous l'avons vu dans le § 5.1. Avec la proportion (2%at Ni ; 2%at Y), le profil de température est assez plat jusqu'à 2mm de l'axe avec une température de l'ordre de 4500 K suivi d'un refroidissement plus lent que celui observé avec les deux autres cas.

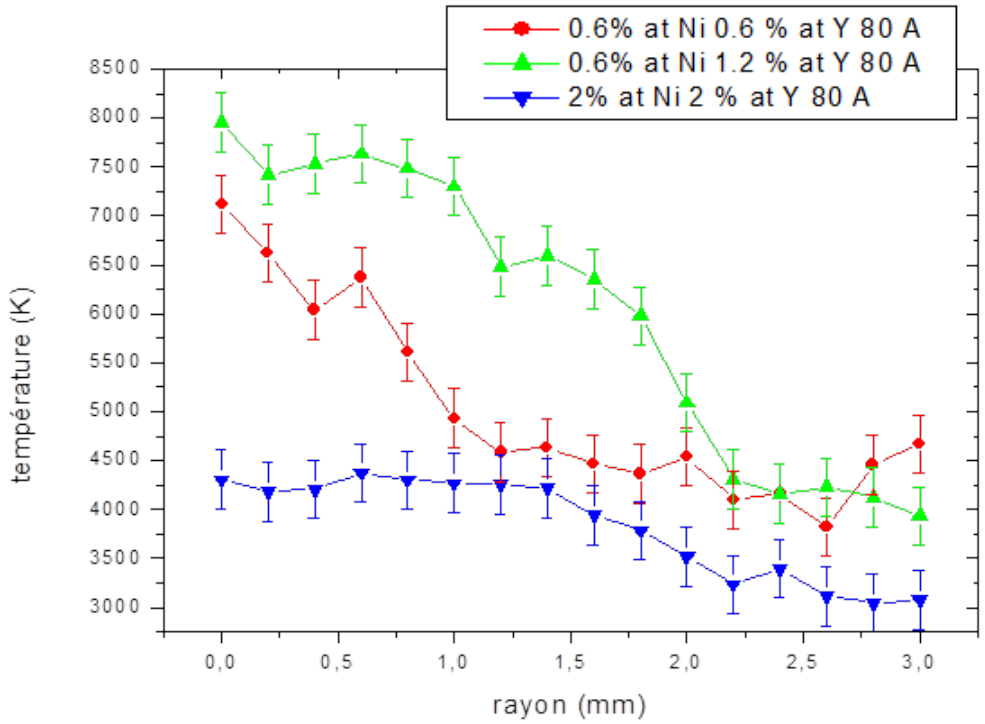



*Figure IV-31 : Profils de température pour les différentes proportions de catalyseurs (conditions du Tableau IV-8 : 4%at B, I=80A).*

### IV.1.6. Influence d'une forte proportion d'yttrium (1,2%at) associée à différentes proportions de bore

La condition (4%at B ; 0,6%at Ni ; 1,2%at Y) avec I=80A nous a permis d'avoir un assez bon rendement en SWCNTs. Afin de rechercher les conditions qui nous donnent toutes les chances de parvenir à un dopage significatif des SWCNTs, nous avons maintenant fait varier la proportion de bore (1, 2, 4, et 8% at), la proportion de l'yttrium étant donc fixée à 1,2% at (***Tableau*** IV-9).

| **Quantité de bore** | Courant | Gaz plasmagène | Pression / volume | Catalyseur |
|---|---|---|---|---|
| 1 ; 2 ; 4 et 8 % at | 80 A | Hélium | 60 kPa / 18 L | 0,6%at Ni-1,2%at Y |

*Tableau IV-9 : Liste des conditions opératoires.*

Nous avons comparé sur la ***Figure IV-32*** les profils radiaux de la température en fonction de la proportion de bore où on peut voir une nette différence des trois profils. Le profil qui correspond au cas défavorable (proportion la plus élevée de bore dans l'anode: 8%at) correspond à un plasma relativement froid avec un profil assez plat et une température axiale nettement plus faible (environ 5000 K) que celle des deux autre cas.

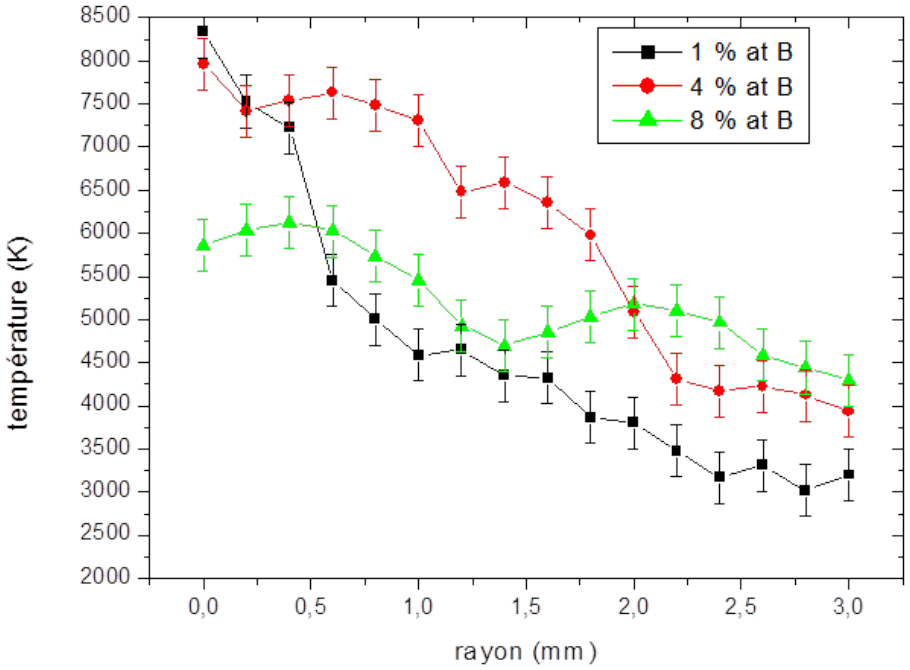



*Figure IV-32: Profils de température pour les différentes proportions de bore dans les conditions du Tableau IV-9 (0,6%at Ni ; 1,2%at Y).*

Pour le cas favorable, c'est-à-dire la condition qui nous a permis d'avoir un assez bon rendement en SWCNTs dopés (condition avec 4 % at B), on observe un plasma assez chaud sur l'axe (environ 8000 K) associé à un profil qui présente un gradient relativement continu de 4000 K sur 2mm. Donc notre hypothèse fondée sur une température axiale élevée comme condition nécessaire et la compensation du refroidissement dû à la présence du bore par l'augmentation de la proportion d'yttrium semble validée. Avec la proportion 1% at B, on a un profil de température dont la valeur sur l'axe est voisine de celle du cas favorable, mais comme nous l'avons mentionné auparavant, nous avons obtenu moins de SWCNTs qu'avec 4 %at de bore. Cela peut sans doute se relier au fait que le gradient thermique est beaucoup plus marqué dans le premier mm que pour la condition à 4%at. Ainsi, à travers ces divers résultats et analyses, il apparaît que la condition portant sur la température axiale de la décharge, qui doit être la plus élevée possible (> 8000 K), n'est pas le seul critère pour l'obtention des SWCNTs. Un gradient moyen et continu pourrait être une deuxième condition nécessaire, comme déjà remarqué tout au long du mémoire jusqu'à présent. Afin d'investiguer ce point, nous avons comparé sur la ***Figure IV-33*** les profils de température mesurés dans différentes conditions qui donnent toutes des températures axiales élevées, dont les conditions qui nous ont permis d'avoir un bon rendement en SWCNTs parmi celles étudiées. Les conditions opératoires et les caractéristiques des produits obtenus sont consignées dans le

***Tableau*** IV-10.

| Courbe | Conditions | Caractéristiques |
|---|---|---|
| I | **50 A**<br>1% at B<br>0,6% at Ni<br>0,6 % at Y | **Bon** rendement en SWCNTs<br>SWCNTs **peut-être défectueux** et pas propres<br>**Absence de bore** associé aux nanotubes |
| II | 80 A<br>1% at B<br>0,6% at Ni<br>0,6 % at Y | Rendement en SWCNTs plus faible que dans (I)<br>SWCNTs apparemment peu défectueux et très propres<br>Absence de bore associé aux nanotubes |
| III | 80 A<br>**4% at B**<br>0,6% at Ni<br>**1,2 % at Y** | **Assez bon** rendement en SWCNTs<br>SWCNTs très **bien graphitisés** et propres<br>SWCNTs **dopés au bore** |
| IV | 80 A<br>1% at B<br>0,6 % at Ni<br>**1,2 % at Y** | **Mauvais** rendement en SWCNTs |

*Tableau IV-10* : Résultats des analyses obtenus avec les différentes conditions.

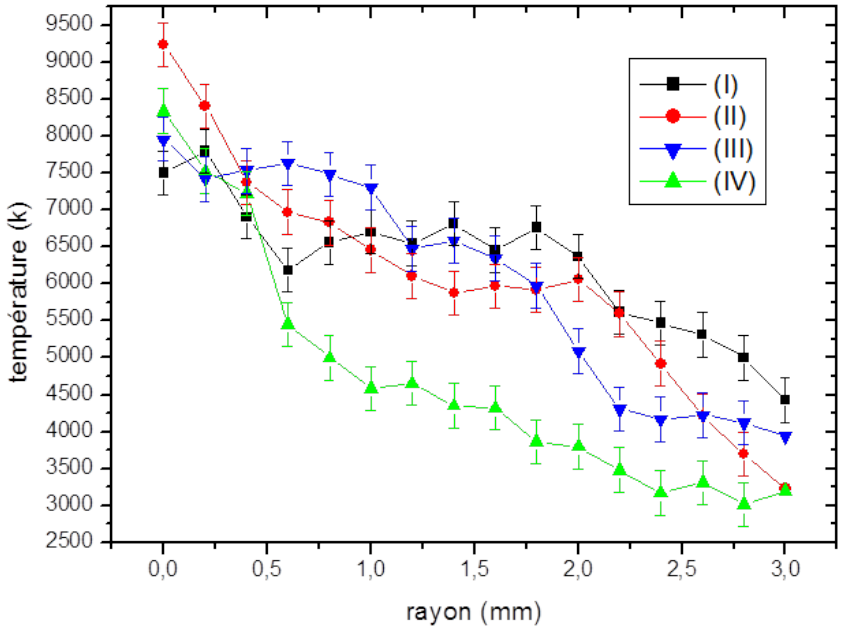



*Figure IV-33 : Profils de température pour les différentes conditions du Tableau IV-10.*

On peut distinguer manifestement sur cette figure deux séries de profils : la première série qui regroupe les courbes (I-II-III) et qui a permis d'obtenir des rendements en SWCNTs assez bon à bon. Pour cette série, on remarque qu'en sus de la température axiale élevée, la courbe de température suit un gradient décroissant moyen sur tout le rayon de la décharge contrairement à la condition non favorable (courbe IV) où on assiste à un effet de trempe très marqué jusqu'à 1mm de l'axe de décharge suivi ensuite d'un plus faible gradient. De plus, on peut noter que les deux plus faibles rendements en SWCNTs de la série (conditions II et IV) sont associés à un milieu plus froid d'environ 1000 K sur les bords de la décharge par rapport aux deux autres (1 et III).

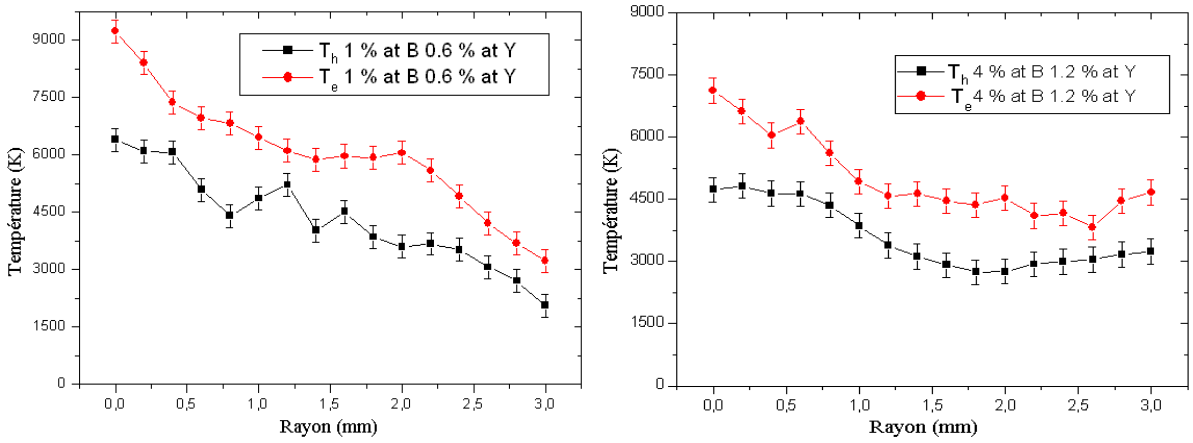
### IV.1.7. Discussion sur les caractéristiques du plasma

#### Ecarts à l'ETL

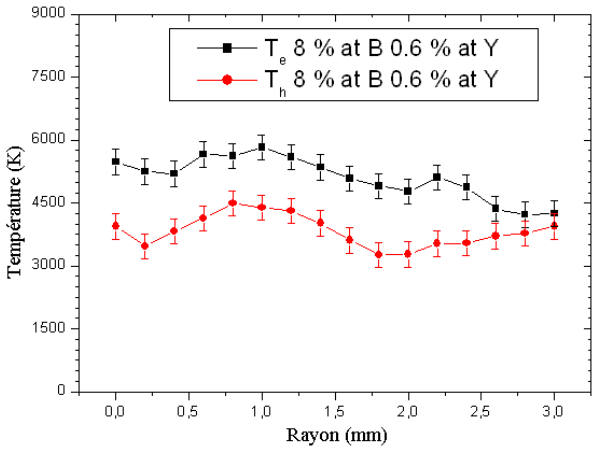
Dans notre cas, nous estimons que les principaux mécanismes susceptibles de créer ce déséquilibre thermique sont principalement, la puissance modeste de l'arc (quelques kW) conduisant à une température du plasma T < 9000 K, l'existence de gradients de température dans le plasma dus en particulier au confinement de l'arc et enfin la pression réduite dans le réacteur qui a pour conséquence d'augmenter le libre parcours moyen des électrons conduisant ainsi à un transfert d'énergie des électrons vers les particules lourdes moins efficace. Nous nous sommes donc intéressés à d'éventuelles conséquences de ces écarts à l'ETL sur la synthèse des SWCNTs.

La température d'excitation assimilée à la température des électrons $T_e$ a été déterminée à l'aide du diagramme de Boltzmann appliqué aux raies NiI du nickel neutre. La même technique a été appliquée aux raies de rotation de la bande de Swan $C_2(0,0)$ située à 516,9nm pour la détermination de la température des particules lourdes $T_h$.

La comparaison des profils radiaux des températures $T_e$ et $T_h$ pour différentes conditions opératoires (avec 80A et 60kPa He, 0,6%at Ni) étudiées est présentée sur la ***Figure IV-34***. Nous avons déjà signalé que les taux d'érosion pour les deux premières conditions (***Figure IV-34 a*** et **b**) sont quasiment identiques (21,71 et 23,15 mg/s ) et sont supérieurs d'environ un facteur 4 à celui de la condition représentée sur la ***Figure IV-34c***.




a) b)




c)

*Figure IV-34 : Comparaison de la température d'excitation et de la température des particules lourdes pour les trois conditions différentes suivantes, toutes choses étant égales par ailleurs : a) : 1%at B ; 0,6%at Y ; b) 4%at B ; 1,2%atY ; c) 8%at B ; 0,6 %at Y.*

D'une manière générale, pour les trois conditions présentées, les profils de la température $T_h$ des particules lourdes sont analogues à ceux de la température électronique Te et on peut noter l'existence systématique d'écarts à l'équilibre sur tout le profil pour chacun des cas étudiés ;

- Les profils de température $T_e$ et $T_h$ dans les conditions 1% at B (bon rendement en SWCNTs purs) et 4 % B (condition favorable au dopage) sont au-dessus de celui obtenu avec 8% at B (condition défavorable car absence de SWCNTs). Pour ces deux conditions, on observe un écart entre $T_e$ et $T_h$ important (environ 3000 K) sur l'axe et qui diminue ensuite très rapidement sur tout le rayon pour l'anode renfermant la plus faible proportion de mélange de bore et d'yttrium (1%at B ; 0,6%at Y) traduisant un effet de trempe plus marqué dans cette condition que dans le cas d'une anode renfermant une forte proportion de bore et d'yttrium (4%at B ; 1,2%at Y). En outre, pour cette deuxième condition, le refroidissement du plasma est observable seulement jusqu'à 1mm de l'axe ; l'écart entre $T_e$ et $T_h$ tend ensuite vers une valeur à peu près constante (environ 1000 K) au-delà de 1mm.

- Dans le cas d'une faible proportion de bore et d'yttrium, (1%at B ; 0,6%at Y), les deux courbes de température présentent une décroissance monotone associée à des gradients relativement importants sur tout le profil (environ 6000 K et 3000 K respectivement pour $T_e$ et $T_h$). En outre, dans ce cas, les valeurs de $T_e$ et $T_h$ sur l'axe de la décharge sont manifestement plus importantes que celles des deux autres conditions ;

- Quand on augmente simultanément les proportions de bore et d'yttrium (4%at B ; 1,2%at Y), les températures $T_e$ et $T_h$ non seulement deviennent plus faibles mais leurs profils présentent deux pentes distinctes ; une première décroissance rapide jusqu'à environ 1mm de l'axe de la décharge, plus marquée pour $T_e$, suivie d'un profil quasiment plat (environ 4500 K et 3000 K respectivement pour $T_e$ et $T_h$) ;

- Pour une forte proportion de bore et une faible proportion d'yttrium (8%at B ; 0,6%at Y), les deux profils correspondant à $T_e$ et $T_h$ sont quasiment plats (environ 5000 K pour $T_e$ et 4000 K pour $T_h$). En présence de cette forte proportion de bore dans l'anode, nous avons vu que le taux d'érosion est très faible par rapport à celui avec 1 et 4%at de bore (pour ces deux dernières conditions le taux est quasiment identique et presque cinq fois plus élevé). L'abaissement de la température du plasma en présence de 8%at de bore n'est donc pas surprenant car, en raison de la mauvaise conductivité électrique de l'anode due à la forte présence du bore (isolant), on assiste à une augmentation de la zone d'accrochage de l'arc au

niveau de l'anode et par conséquent un élargissement de l'arc entraînant un refroidissement du plasma (signalé auparavant).

### a) Influence de la proportion de bore sur les densités de $C_2$

Certains mécanismes de croissance des nanotubes de carbone par arc évoquent la contribution des molécules de $C_2$ [Are-2, Xia-1, Sco-2]. Nous avons donc déterminé la densité de $C_2$ afin de révéler son éventuelle influence sur la formation des SWCNTs.

Nous avons reporté sur la ***Figure IV-35*** les profils de densité de $C_2$ pour trois proportions de bore, 1, 4, et 8 %at associées à 0,6%at Ni ; 0,6%at Y. Le profil de $C_2$ obtenu avec 1% at B correspond à la condition qui donne le meilleur rendement en SWCNTs purs. Ce résultat est surprenant (comme nous l'avions déjà évoqué auparavant) car, bien que le taux d'érosion de l'anode dans cette condition soit quasiment identique à celui en présence de 4%at de bore, dans ce dernier cas nous n'avons cependant pas noté la moindre présence de SWCNTs. On peut noter que, sur les bords de la décharge, les valeurs de la densité de $C_2$ avec 4%at de bore sont presque trois fois plus faibles que celles avec 1%at de bore. En fait, cet appauvrissement en $C_2$ observé avec 4%at de bore se fait au profit de la formation de flocons de graphène à travers la recombinaison des atomes de carbone. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

En conclusion, ces constatations semblent montrer le rôle d'une valeur élevée de la densité de $C_2$ et également une valeur globalement croissante du centre vers les bords pour la synthèse des SWCNTs purs.

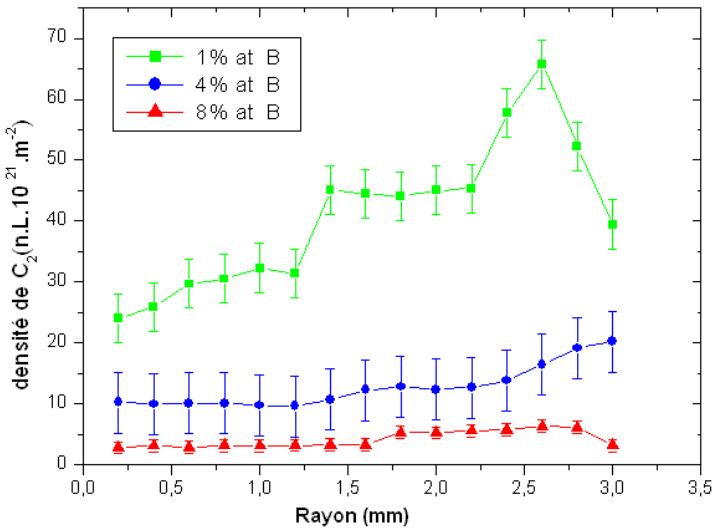



*Figure IV-35 : Profils des concentrations en $C_2$ pour les trois proportions de bore (0,6%at Ni : 0,6%at Y).*

La comparaison de la condition favorable à la synthèse de SWCNTs dopés (4%at B ; 1,2%at Y) et la condition non favorable (8% at B) est donnée sur la ***Figure IV-36***. Elle confirme l'importance du rôle du $C_2$ dans la croissance des SWCNTs, plus, d'ailleurs, que pour le dopage lui-même. En effet, si les SWCNTs ne sont pas formés, ils ne peuvent pas être dopés *a fortiori*. Dès que la formation des SWCNTs est favorisée en présence d'une forte proportion de bore dans le système, les SWCNTs formés sont dopés.

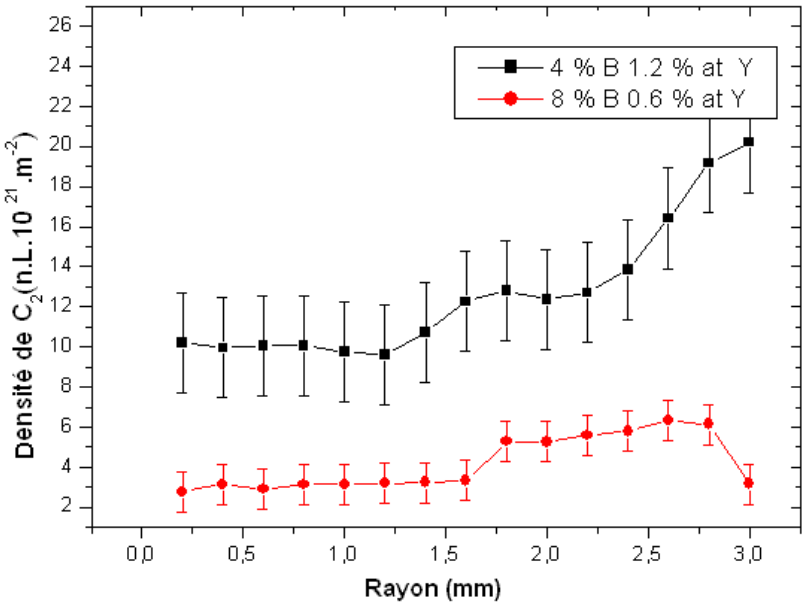



*Figure IV-36 : Profils des concentrations en $C_2$ pour la condition favorable au dopage (ajout de bore dans le système jusqu'à 4% dans l'anode et compensation par un ajout d'yttrium), et la condition non favorable (ajout de bore dans le système jusqu'à 8%at).*

### b) Rapport de concentration des espèces

#### i) Rapport de concentration [CI]/[NiI]

Nous avons pu montrer tout au long de notre étude que le changement d'un seul paramètre d'une condition opératoire entraîne une modification des nanomorphologies obtenues. En effet, ceci a pour conséquence de modifier le mécanisme d'érosion de l'anode (à travers l'interaction arc/anode), conduisant à une contamination du plasma plus ou moins importante par les vapeurs des éléments issues de l'érosion de l'anode et donc une modification de la composition du plasma établi. Il est donc clair que les conditions de croissance des NTCs vont dépendre très fortement des caractéristiques du plasma notamment, la concentration des différentes espèces présentes et les pertes radiatives. Il nous a donc paru intéressant de comparer les profils des densités de CI, NiI (catalyseur) et BI (dopant) et également le rapport de concentration ([CI]/[NiI], [CI]/[BI]) entre ces

différentes espèces. Nous ne reporterons dans ce qui suit que les cas intéressants et les plus significatifs. Il faut signaler que l'étude du rapport de concentration constitue une nouveauté car elle n'a jamais été abordée dans la littérature alors que la présence de l'élément carbone dans la zone de croissance est fortement corrélée avec la concentration en CI dans le plasma.

Nous avons illustré sur la ***Figure*** *IV-37* les profils radiaux du rapport de concentration [CI]/[NiI] pour différentes conditions. On peut remarquer que les profils correspondant à des conditions qui donnent des SWCNTs (courbes noire et bleue) sont au-dessus des deux autres profils. Rappelons tout d'abord que pour 1%at. B ; 0,6%at. Y (courbe noire), on obtient la formation de SWCNTs purs, tandis qu'avec 4%at. B ; 1,2%at. Y) (courbe bleue), on obtient des SWCNTs dopés. Pour cette deuxième condition, le rapport de concentration [CI]/[NiI] sur l'axe est nettement plus faible (environ un facteur 3) que celui de la condition favorable à la synthèse de SWCNTs purs (1%B ; 0,6% Y).

Avec la plus forte proportion de bore (8%) dans l'anode (condition non favorable à la formation de SWCNTs), la diminution du rapport [CI]/[NiI] est davantage accentuée (environ un facteur 8). Si on se réfère aux profils radiaux de concentration [CI] du carbone neutre pour les trois conditions (1% B ; 0,6% Y), (4% B ; 1,2% Y) et (8% B ; 0,6% Y), reportés sur la **Figure** IV-38, la valeur élevée du rapport [CI]/[NiI] sur l'axe pour les deux conditions (1% B ; 0,6% Y) et (4 %B ; 1,2% Y), conditions favorables respectivement à la synthèse de SWCNTs purs et à la synthèse des SWCNTs dopés au bore peut s'expliquer par la valeur de la densité de CI pour ces deux conditions nettement supérieure à celle obtenue avec (8% B ; 0,6% Y).

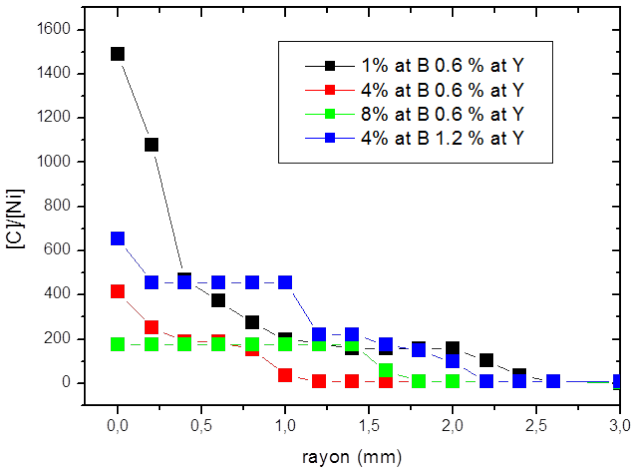



*Figure IV-37 : Profils radiaux du rapport de concentration [CI]/[NiI].*

Les densités de CI pour ces deux conditions sont assez proches (de l'ordre de 1,5 $10^{23}$ $m^{-3}$) jusqu'à une distance de 2 mm de l'axe de la décharge ; au-delà de cette distance, on assiste ensuite à une chute brutale des deux profils. La décroissance est plus marquée en présence de 1,2% d'yttrium, condition avec laquelle le taux d'érosion de l'anode est le plus élevé, favorisant davantage la recombinaison des atomes de carbone et par conséquent la formation des radicaux $C_2$ sur les bords de la décharge.

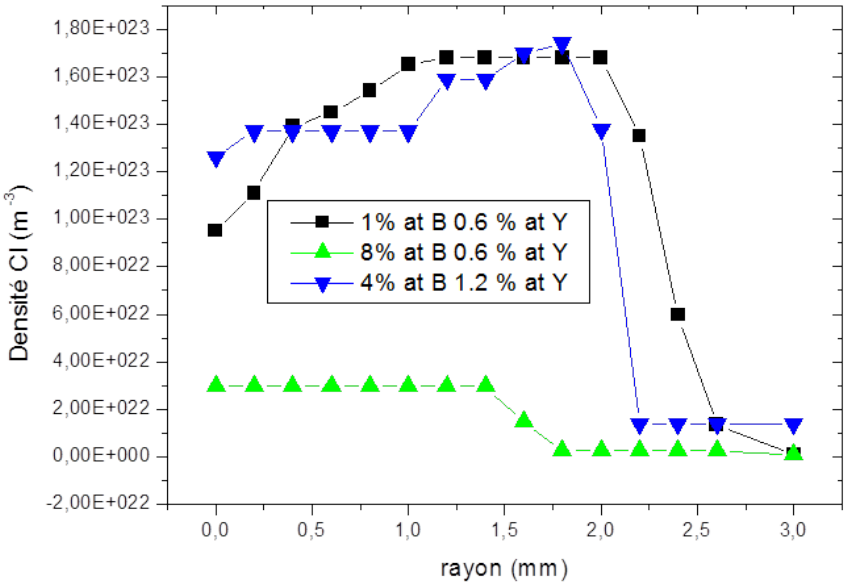



*Figure IV-38 : Profils radiaux de concentration [C I].*

### ii) Rapport de concentration [CI]/[BI]

Nous nous sommes intéressés également aux profils radiaux du rapport [CI]/[BI] pour les mêmes conditions (***Figure IV-39***). A l'image du profil radial du rapport [CI]/[NiI], on peut voir deux séries de courbes bien distinctes: la courbe (noire) qui représente le meilleur rendement en SWCNTs purs (1% B ; 0,6% Y), et la deuxième série regroupant les trois autres conditions incluant la condition (4% B ; 1,2% Y), favorable au dopage des SWCNTs au bore. Pour la condition qui donne le meilleur rendement en SWCNTs purs, le rapport [CI]/[BI] est sensiblement supérieur à ceux de toutes les autres conditions, quasiment sur tout le rayon de la décharge. L'écart est relativement important (environ un facteur 9) au proche voisinage de l'axe. Au-delà de 0,5 mm de l'axe, cet écart entre les deux séries diminue mais reste toujours élevé (facteur 4) sur le reste du profil.

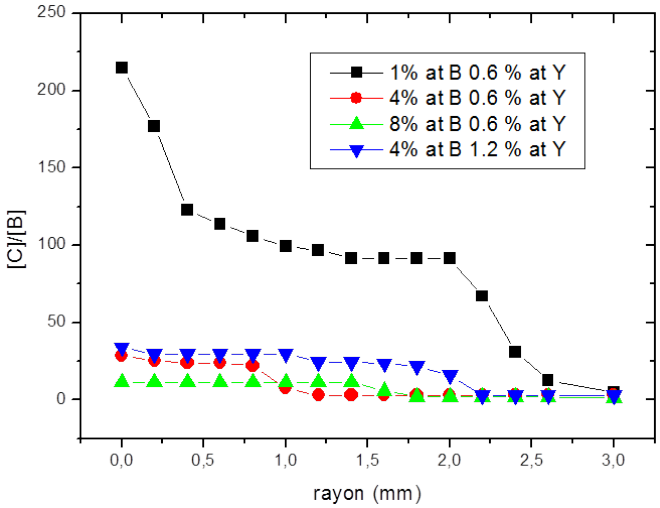



*Figure IV-39 : Evolution du rapport [C I] / [B I].*

On peut noter également que le rapport [CI]/[BI] est d'autant plus faible que la proportion de bore dans l'anode est élevée. Par ailleurs, on peut noter que, pour la même proportion de bore, le rapport [CI]/[BI] augmente avec la proportion d'yttrium comme on peut le voir sur la ***Figure IV-40***. Ceci confirme la formation de SWCNTs simplement en augmentant l'yttrium. L'augmentation d'yttrium aussi est accompagnée d'une forte présence de bore en périphérie de la décharge (***Figure IV-41).***

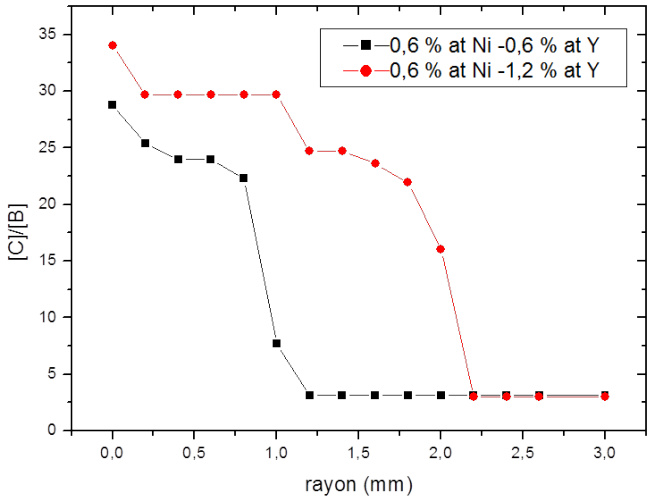



*Figure IV-40 : Rapport [C]/[B] pour 4%at. B et différentes proportions d'yttrium dans l'anode.*

Pour la condition (4% B/1,2% Y), favorable au <u>dopage des SWCNTs au bore</u> (l'érosion de l'anode est la plus forte et uniforme dans ce cas), le profil de ce rapport est plat et reste au-dessus des deux autres conditions (facteur 3) jusqu'à environ 2 mm de l'axe. Au-delà de cette distance, le

rapport diminue et tend vers la même valeur que celle des deux autres conditions. La différence de comportement des deux séries de courbe semble bien mettre en évidence le rôle de ce rapport sur l'efficacité de la synthèse des SWCNTs et aussi l'influence de la présence du bore sur l'inhibition de la formation de SWCNTs. Ces résultats semblent indiquer qu'un rapport de concentration constant entre CI et BI (supérieur à 30) sur tout le profil est une condition nécessaire pour le dopage des SWCNTs.

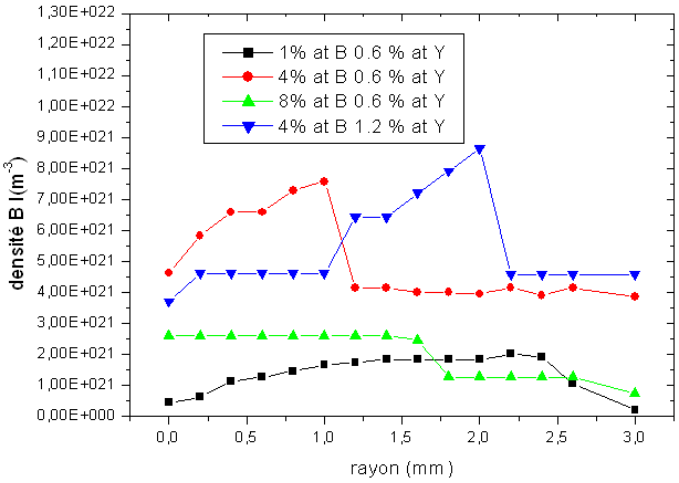



*Figure IV-41 : Densité de BI pour différentes proportions de bore et d'yttrium.*

### IV.1.8. La température au niveau de la zone de croissance

La mesure de la température au point P dans la zone de croissance (voir ***Figure II-4***) a été réalisée au moyen d'un thermocouple. Nous représentons sur la ***Figure IV-42*** les évolutions temporelles de la température dans la zone de croissance des SWCNTs purs synthétisés avec 1% at. B ; 0,6 %Ni ; 0,6% Y et pour quatre courants. 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.

On peut noter deux phases :

i) une première phase (une montée rapide de la température pendant les vingt premières secondes) qui correspond au temps nécessaire pour l'établissement des conditions désirées (distance inter électrode, courant)

ii) une deuxième phase durant le fonctionnement de l'arc. Globalement, lors de la première phase, la montée en température dans la zone de croissance est d'autant plus rapide que le courant est élevé. Le comportement du profil obtenu avec le courant le plus important (80A) et qui a permis de synthétiser des SWCNTs purs est tout à fait différent de celui des trois autres profils relatifs aux plus faibles courants. Une fois les conditions opératoires établies, avec 80 A

le profil de la température décroît de façon monotone alors que les trois autres profils obtenus avec des courants plus faibles présentent une croissance plus ou moins marquée et par palier, clairement appréciable pour 70 A et 65 A (courbes verte et rouge); avec le plus faible courant (50 A - courbe noire), condition ayant permis d'avoir le meilleur rendement en SWCNTs (le rendement en SWCNTs avec les trois autres courants est nettement plus faible), la température croît moins rapidement et de façon monotone (on n'observe pas de palier dans ce cas) par rapport à celle des deux autres conditions. La température dans la zone de croissance avec cette condition (50A) peut être estimée à environ 1000°C.

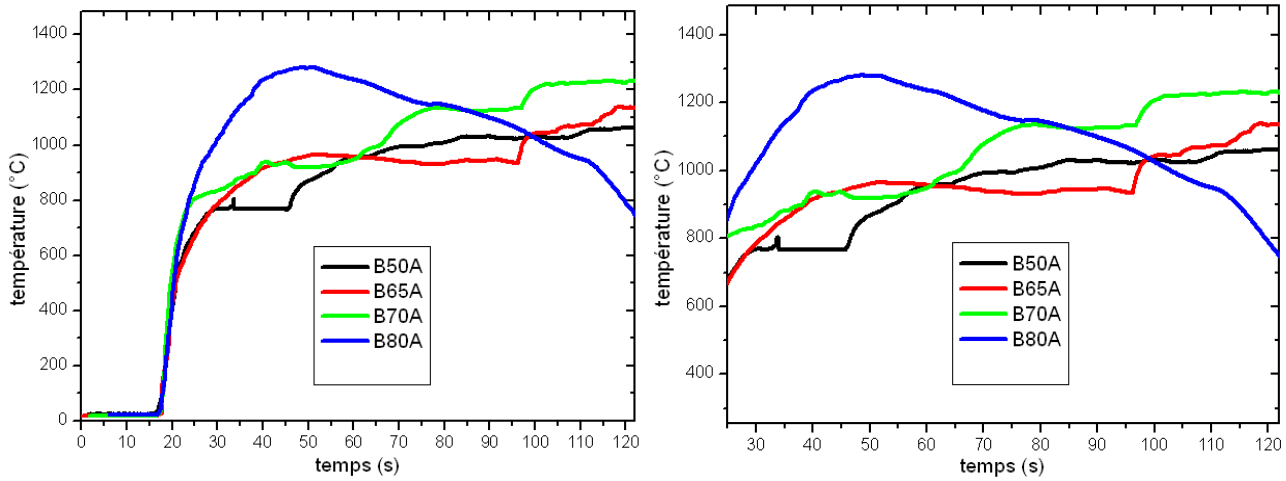



*Figure IV-42 : Evolution temporelle de la température dans la zone de croissance des nanotubes pour différents courants (1% at B ; 0,6Ni ; /0,6% at Y) ; à droite : détail du plateau en température.*

Nous avons établi sur la ***Figure IV-43*** une comparaison de l'évolution de la température dans la zone de croissance entre le cas favorable au dopage des SWCNTs avec le bore et celui qui correspond au meilleur rendement en SWCNTs purs. En faisant une analogie avec les profils de température dans les plasmas, on constate que quand on se rapproche des conditions utilisant une faible proportion de bore ou sans bore, on favorise davantage la formation de SWCNTs.

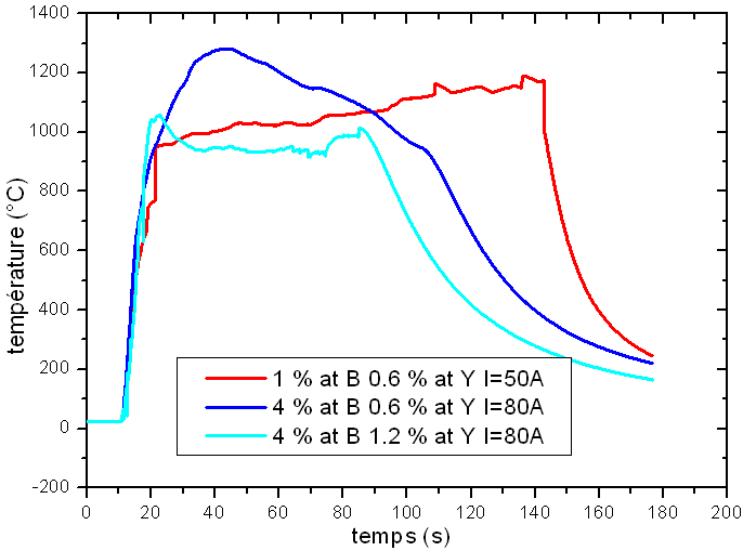



*Figure IV-43 : Evolution temporelle de la température dans la zone de croissance des nanotubespour différents courants et taux de bore.*

La température dans la zone de croissance correspondant à la condition favorable pour le dopage des SWCNTs au bore (4% B/ 1,2% Y ; 80 A) est plus faible que celle des deux autres conditions et est caractérisée par un profil relativement stable (valeur moyenne autour de 900° C) par rapport aux deux autres conditions. Nous expliquons ce comportement que nous avons toujours constaté en présence de 1,2 % Y dans l'anode par l'érosion de celle-ci très uniforme durant toute l'expérience.

Dans le cas favorisant le dopage des SWCNTs au bore, le palier de température observé autour de 900°C après environ 20 secondes est assez proche des conditions CVD [Aya-3 ]; ceci nous amène à nous demander si le mécanisme de dopage des SWCNTs s'opère durant le fonctionnement de l'arc ou bien après son extinction ; dans ce dernier cas, on pourrait alors évoquer d'un mécanisme de dopage des SWCNTs post synthèse.

### IV.1.9. Conclusions (1ère partie)

Nous avons vu dans cette partie la faisabilité du dopage au bore par la méthode d'arc électrique. Ceci a necesssité la conaissance des propriétés du plasma pour arriver a synthétisé des SWCNTS en présence de bore d'abord après chercher les conditions qui permettent le dopage. Nous avons vu aussi que l'ajout du bore conduit à un refroidissement du plasma ; l'ajout de l'yttrium, en revanche, permet de compenser ce refroidissement. Ces deux effets antagonistes sur la température du plasma peuvent être expliqués à partir de la modification des propriétés électriques de l'anode en présence de ces deux éléments. En effet, en présence d'yttrium même en faible quantité, l'anode s'érode de façon très uniforme. En augmentant la proportion d'yttrium, on assiste à une augmentation de la conductivité électrique de l'anode et donc un resserrement de l'arc. Ceci explique par exemple que le plasma avec une anode constituée de 4%at B et 1,2%at Y est plus chaud que dans le cas où l'anode contient la même proportion de bore (4%at B) mais avec deux fois moins d'yttrium (0,6%at Y).

En présence d'une faible quantité de bore (1%at) dans l'anode, l'existence d'un écart à l'ETL plus marqué au proche voisinage de l'axe (environ 3000 K) où la température est élevée (environ 9000 K) et qui diminue de façon continue sur tout le rayon de la décharge, contribue à un bon rendement de synthèse de SWCNTs purs.

La composition de l'anode avec une proportion plus élevée de bore (4%at B ; 1,2%at Y), qui favorise le dopage des SWCNTs nécessite les conditions du plasma suivantes :

i) une température axiale plus modérée (environ 7000 K),

ii) un écart à l'ETL important (environ 3000 K) associé à un fort refroidissement du milieu jusqu'à 1mm près de l'axe comme on peut le voir sur la ***Figure IV-33*** et

iii) enfin un écart à l'ETL constant (environ 1200 K) jusqu'à la périphérie de la décharge.

## IV.2. Deuxième partie : dopage au bore et à l'azote

Dans cette deuxième partie nous allons présenter l'étude que nous avons menée pour identifier les conditions opératoires permettant de doper les SWCNTs au bore et à l'azote. Les sources d'azote sont : l'azote gazeux, l'air, et une poudre de nitrure de bore hexagonal (h-BN). Pour chacune de ces sources, nous avons procédé à une étude systématique, en utilisant, dans l'ordre : l'air, le nitrure de bore et enfin l'azote gazeux. Dans toutes les expériences, la pression dans le réacteur à arc est fixée à 600 mbar, la distance inter-électrodes maintenue à 1mm et le courant à 80A.

### IV.2.1. Cas de l'air

De nombreux travaux récents rapportent que l'air se présente comme un bon candidat comme gaz plasmagène pour la synthèse de SWCNTs purs par arc électrique [Yan-1, Yan-2]. Cependant, les auteurs n'ont jamais signalé la présence de SWCNTs dopés. Nous avons donc commencé par utiliser l'air (qui contient 70 % de $N_2$) comme source d'azote. Les paramètres opératoires sont résumés dans le ***Tableau IV-11***.

| Proportion de bore | Courant | Gaz plasmagène | Pression / volume | Catalyseur |
|---|---|---|---|---|
| 1 ou 4 %at | 80 A | Air | 60 kPa<br>18 L | 0,6%at Ni<br>0,6%at Y |

*Tableau IV-11 : Conditions de synthèse avec l'air comme source d'azote*

#### a) Influence sur l'érosion de l'anode et les zones de dépôt

En utilisant 4 % de bore, l'érosion de l'anode était trop faible contrairement à ce qui était attendu (6 mg/s dans l'air contre 21 mg/s dans l'hélium) et l'intégralité des dépôts est sous forme de dépôt à la cathode et des suies (***Figure IV-44***). Pour identifier l'origine de cette diminution de l'érosion, nous avons ramené la proportion de bore à 1% at, en gardant les autres paramètres identiques. Effectivement, non seulement nous avons pu augmenter sensiblement le taux d'érosion de l'anode (25 mg/s contre 6 mg/s), mais nous avons également obtenu la formation de collerette et de dépôt à la cathode.

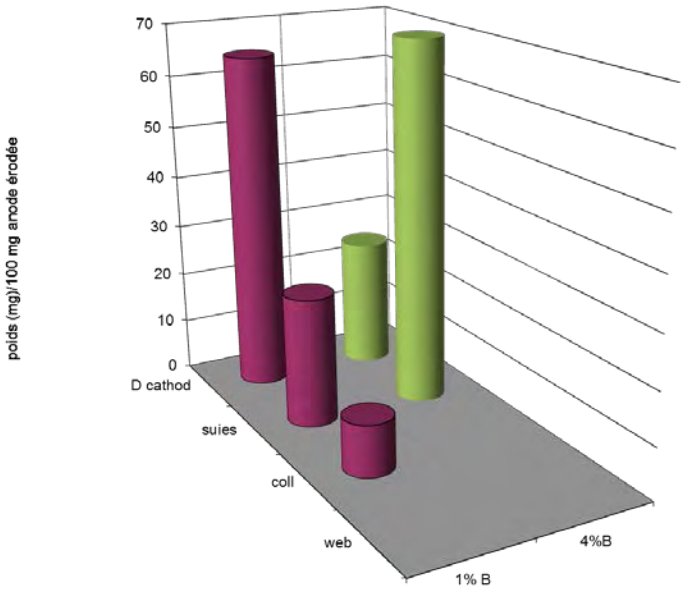



*Figure IV-44 : Quantification des dépôts dans les différentes zones en fonction du taux de bore (source d'azote = air, conditions du Tableau IV-11)*

**b) Influence sur la morphologie**

Dans le cas de l'anode contenant 4% de bore, nous n'avons pas pu obtenir ni de collerette ni de web et c'est la raison pour laquelle aucune analyse microscopique n'a été faite pour cette condition. Les images des analyses TEM effectuées dans le cas d'une anode contenant 1 % de bore sontprésentée sur la ***Figure IV-45***.

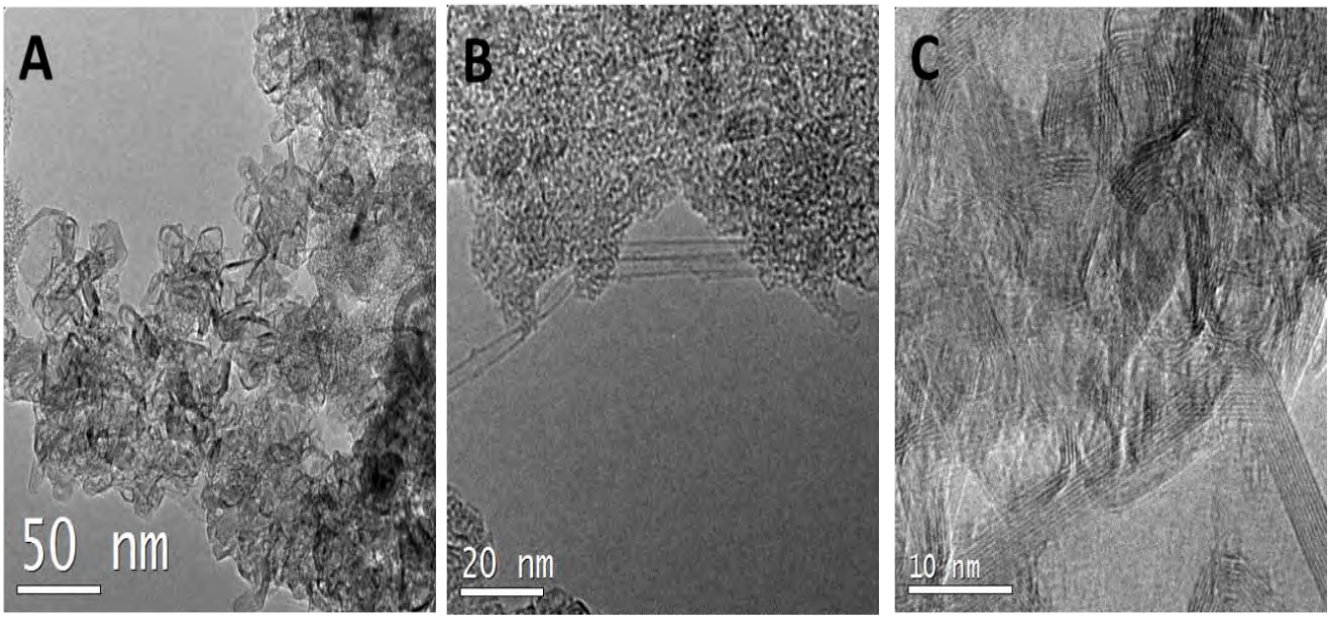



*Figure IV-45 : Images MET de l'échantillon à 1%at B dans l'anode*

*(source d'azote = air, conditions du Tableau IV-11)*

Dans cet échantillon, nous avons remarqué une baisse drastique du rendement en SWCNTs par rapport à celui obtenu dans les mêmes conditions dans l'hélium. Par ailleurs, on assiste à la formation de MWS de forme polygonale (***Figure IV-45C***). En outre, aucun signal de bore ou d'azote associé aux nanotubes ni même aux autres nanoformes analysées n'a été détecté. Tout le bore détecté existe sous forme de nanoparticules d'oxyde de bore enrobées de carbone.

#### c) Conclusion

L'utilisation de l'air comme gaz plasmagène n'était pas favorable à la synthèse des SWCNTs même en présence d'une faible quantité de bore (1%at B). L'inhibition de la formation des SWCNTs n'est pas due uniquement à la présence de bore comme on a pu voir dans le chapitre précédent, mais peut aussi provenir de l'utilisation de l'air car même à faible proportion de bore (1%at), il n'a été observé qu'une très mineure présence de SWCNTs. Pour cette raison, nous n'avons pas poursuivi cette étude et nous nous sommes tournés vers l'utilisation de deux autres sources d'azote.

### IV.2.2. Cas du nitrure de bore hexagonal (h-BN)

Nous avons reporté dans le ***Tableau*** IV-12 les paramètres opératoires de l'étude systématique que nous avons menée avec l'utilisation de nitrure de bore.

| Proportion de BN | Courant | Gaz plasmagène | Pression / volume | Catalyseur |
|---|---|---|---|---|
| 1 ; 4 ; 8 %at | 80A | He | 60 kPa<br>18 L | 0,6%at Ni<br>0,6%at Y |

*Tableau IV-12 : Conditions de synthèse avec h-BN comme source d'azote*

#### a) Influence de la proportion de BN dans l'anode sur le taux d'érosion et les zones de dépôt

On peut noter que la présence de bore diminue sensiblement l'érosion de l'anode comme on peut le voir sur le ***Tableau*** IV-13. Pour une faible proportion de BN (1%at), le taux d'érosion est assez proche de celui d'une anode sans nitrure de bore (condition de référence).

Pour des proportions de nitrure de bore plus importantes (4 et surtout 8%at), le taux d'érosion décroît très fortement jusqu'à devenir presque dix fois plus faible que celui de la condition de référence.

Avec la condition 8%at de BN dans l'anode le taux d'érosion (2,7 mg/s) est 10 fois plus faible que pour une anode de référence sans bore (voir ***Tableau*** IV-2) et encore 2 fois plus faible que pour une anode contenant la même proportion de bore (8%at de bore sous forme $B_4C$ dans l'anode, voir ***Tableau*** IV-2). Ceci peut être est dû à la différence des températures de fusion des deux composés borés (2350°C pour $B_4C$ contre 2800°C pour h-BN).

| Conditions : 80A<br>0,6%at Ni ; 0,6 %at Y | Sans nitrure de bore (référence ) | 1%at BN | 4%at BN | 8%at BN |
|---|---|---|---|---|
| Taux d'érosion<br>(mg/s ) | 21,63 | 24,20 | 15,8 | 2,69 |

*Tableau IV-13 : Taux d'érosion pour différentes proportions de nitrure de bore dans l'anode.*

La Figure IV-46 illustre les quantités relatives des différents dépôts pour les différentes proportions de BN dans l'anode.

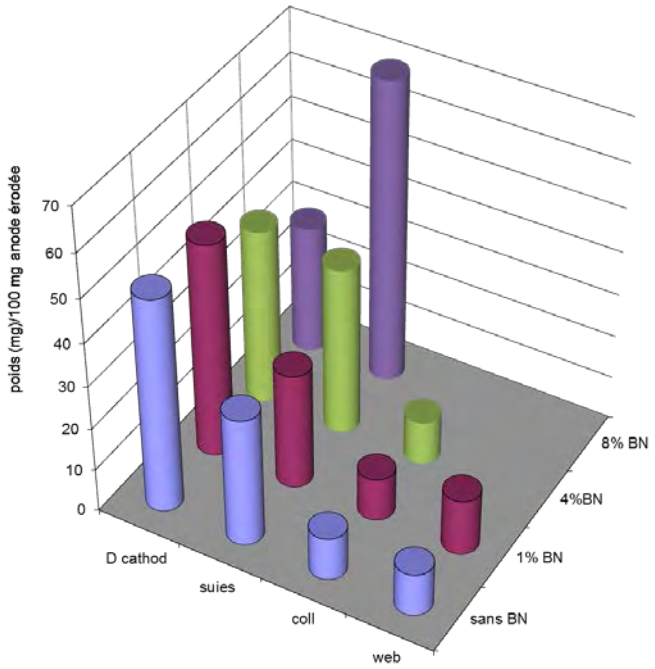



*Figure IV-46 : Evaluation de la quantité des divers produits formés pour différentes proportions de BN dans l'anode (source d'azote = h-BN, conditions du Tableau IV-12)*

Nous constatons que :

- Pour des faibles proportions de BN, on a la formation des quatre dépôts (web-collerette-dépôt à la cathode et suies) ;
- Pour une proportion de BN égale à 4%, il est difficile de distinguer le web de la collerette ;
- L'augmentation de la proportion de BN dans l'anode conduit à une diminution de la formation des dépôts (diminution de la masse érodée) ;
- Avec 8%at de BN, l'érosion de l'anode est très faible, et les trois dépôts (dépôt à la cathode, collerette et web) ne sont pas distinguables (la grande partie est sous forme de dépôt à la cathode mais pas séparable des autres phases).
- Avec le taux de BN croissant, les produits de l'érosion contribuent de façon croissante aux suies ;
- L'utilisation du nitrure de bore semble avoir le même effet sur l'inhibition de la formation des zones en principe riches en SWCNTs (web et collerette) que le bore seul (comparer avec la ***Figure IV-1***)

### b) Influence sur la morphologie

Nous avons consigné dans le

***Tableau*** IV-14 les morphologies des produits obtenus avec les différentes proportions de nitrure de bore en illsutrant les différentes phases dans les ***Figure IV-47*** à ***IV-49***.

| Conditions communes :<br>*0,6%atNi ; 0,6%at Y*<br>*Graphite (Φ =1µm)*<br>*I = 80A* | Produits - Morphologies | Observation particulière |
|---|---|---|
| ***(a)***<br><br>*Sans BN* | *Web:* **SWCNTs** (~30%), **SWNC**, **POPAC**, MWS, $C_n$, [AC]<br>Cat**:** Φ ≤ 30nm | *Φ SWCNTs moyen**:** 1,5 nm*<br>*Gros faisceaux (> 20 SWCNTs) très propres* |
| ***(b)***<br><br>*1%at BN* | *Webcoll:*, **POPAC**, SWCNTs (≤ 10%), AC, [MWS]<br>Cat**:** Φ ≤ 30nm | *Φ SWCNTs moyen=2 nm*<br>*Petits faisceaux (< 10 SWCNTs) ou isolés, pas propres (enrobés dans des phases mal organisées)* |
| ***(c)***<br><br>*4%at BN* | *Webcoll:*, **POPAC**, **SWNC**, SWCNTs (≤ 10%), MWS, AC, $C_n$<br>Cat**:** Φ ≤ 30nm | *Φ SWCNTs moyen=2 nm*<br>*Grande dispersion des diamètres, max ~4-5nm*<br>*Petits et très longs faisceaux avec 3-5 SWCNTs* |
| ***(d)***<br><br>*8%at BN* | *Webcoll/dépôt cathodique**:***<br>**POPAC**, **MWS**, MWCNTs, [SWCNTs] | |

*Tableau IV-14 : Récapitulatif de la présence et du contenu des différents types de dépôts obtenus avec trois proportions (1, 4, et 8%) de nitrure de bore dans l'anode.*

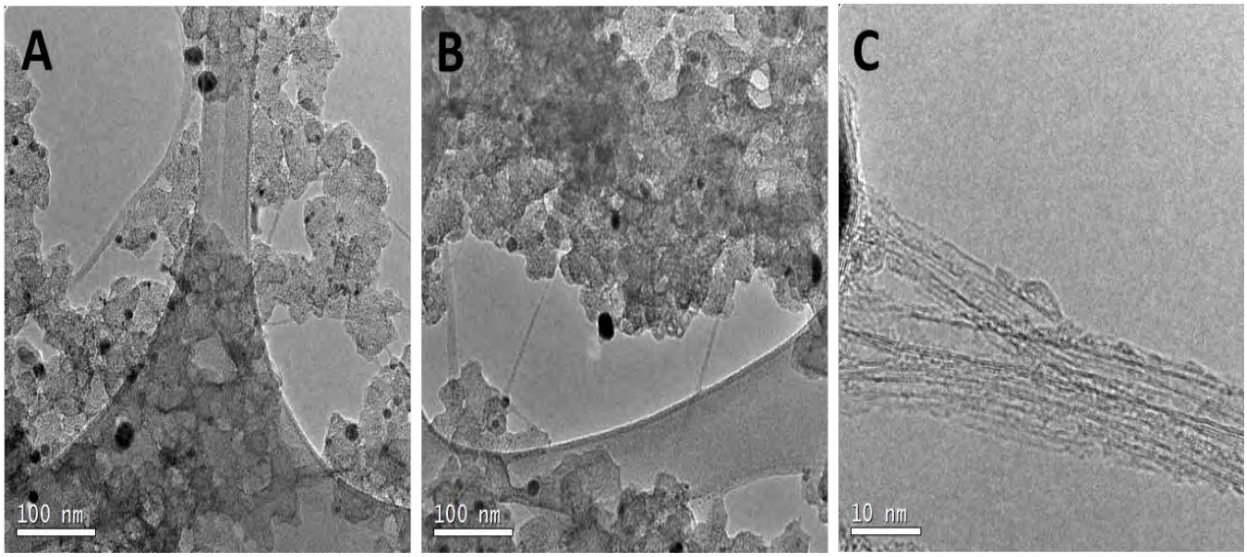



*Figure IV-47 : Images MET des SWCNTs et autres produits obtenus avec 1%at BN.*

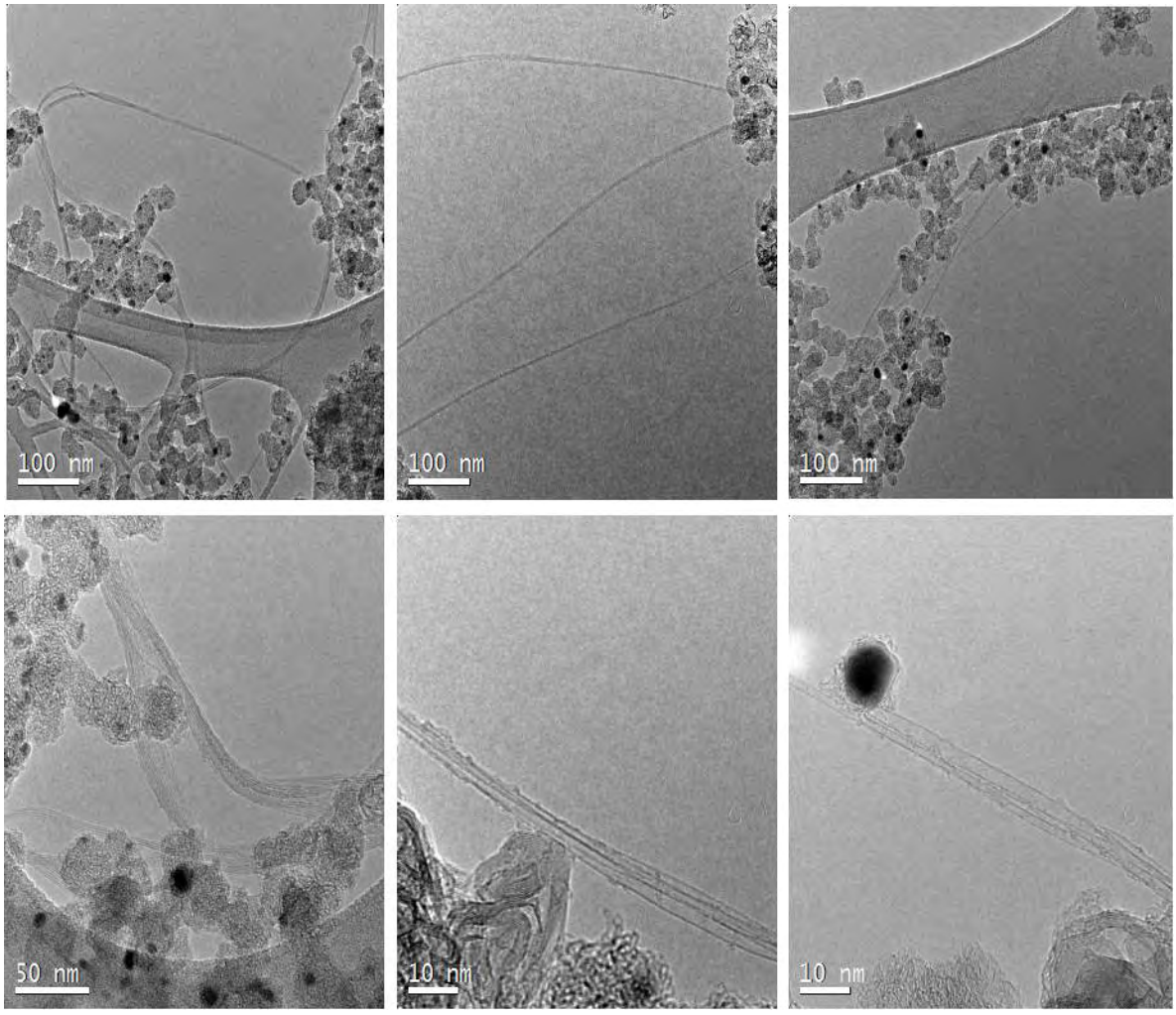



*Figure IV-48 : Images MET des SWCNTs et autres produits obtenus avec 4%at BN.*

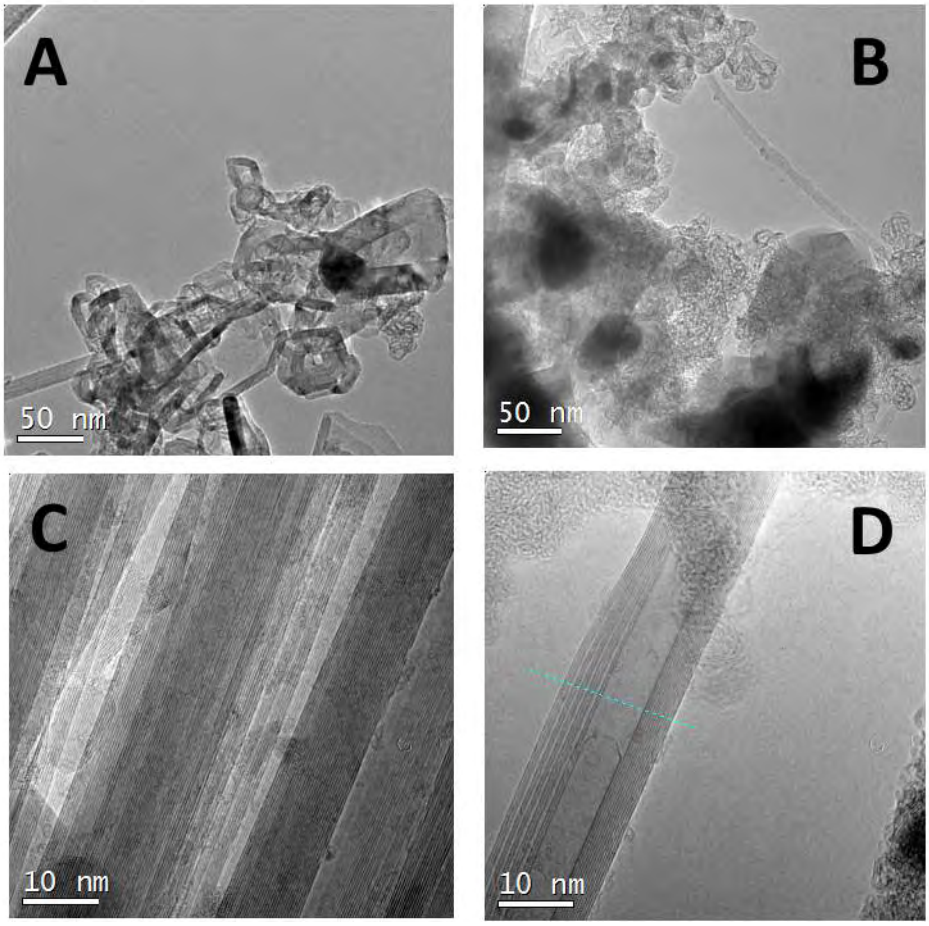



*Figure IV-49 : Images MET des SWCNTs et autres produits obtenus avec 8%at BN: A) coques multiparois (MWS) ; B) : un petit faisceau de SWCNTs au milieu de POPAC et autres phases mal structurées ; C) plusieurs MWCNTs superposés ; D) un MWCNT isolé.*

Les résultats de la caractérisation morphologique peuvent être résumés comme suit :

Le rendement en SWCNTs avec le nitrure bore reste constant même avec 4%at BN contrairement à l'utilisation du bore seul dans l'anode pour laquelle, pour des proportions de bore supérieures à 1%at B, la formation de SWCNTs est inhibée.

Les nanotubes obtenus avec 1%at BN (***Figure IV-47***) présentent toujours un enrobage, tandis que ceux obtenus avec 4%at BN (***Figure IV-48***) forment de très longs fagots moins enrobés. En outre, les SWCNTs sont plus larges (2 nm de diamètre en moyenne, et jusqu' ~5 nm (***Figure IV-49*** en bas à droite) contre 1,5 nm avec 1%BN). Avec 8%at BN (***Figure IV-49***), nous avons obtenu des structures en feuillets graphéniques (des SWCNTs et des grosses MWS de diamètre > 50

nm). Ceci a été également observé par [Ram-1] et [Eno-1] lors de l'utilisation de l'azote comme gaz plasmagène pour la synthèse de nanotubes dopés à l'azote. Il est cependant possible que les MWCNTs soient les produits réguliers du dépôt à la cathode, dépôt de cathode et webcoll étant indissociables à ce stade. Avec 4 %at BN, nous avons observé un signal de bore seul ou bore et azote simultanément attaché aux nanotubes avec la même signature. Avec 1%at BN, aucun signal de bore ou d'azote n'a été détecté. Par contre avec 8%at BN, on a la formation de plaquettes et des coques qui contiennent du bore et de l'azote (*cf. paragraphe suivant*).

### c) Influence sur la température du plasma

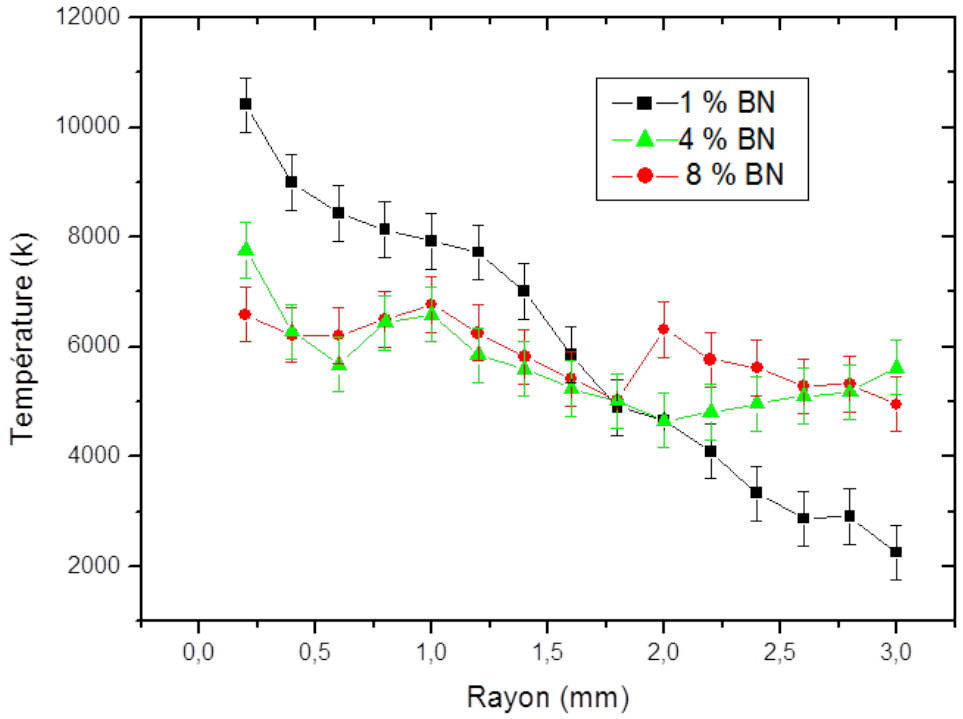



*Figure IV-50 : Profils de température pour les différentes proportions de nitrure de bore (conditions du Tableau IV-12).*

Pour la même proportion de bore dans l'anode, la température du plasma correspondant à l'utilisation du BN est plus élevée que celle des cas précédents ;

Le profil qui donne le meilleur rendement (4%at BN) est celui avec une température axiale de 8000 K associée à un gradient d'environ 3500 K jusqu'à 2 mm de l'axe comme on peut le voir sur la ***Figure IV-50***. Le profil avec 8%at BN est au-dessus de celui de (8% B dans $CB_x$). Ce résultat n'est pas surprenant car compte tenu du taux d'érosion de l'anode relativement faible (2 mg /s), le plasma n'est alors composé que du mélange He-$N_2$ (très faible contamination du plasma par les vapeurs des éléments issus de l'érosion de l'anode) ; Le nitrure de bore semble jouer le même rôle de refroidissement du plasma que le bore (plasma élargi avec 4 et 8 % at BN).

De la même façon que pour $CB_x$, quand on se rapproche de la condition de référence (sans BN), on favorise la formation de SWCNTs. Bien que le taux d'érosion avec 4%at de BN soit nettement supérieur à celui avec 8%at de BN (d'environ un facteur 7), curieusement les deux profils sont très proches. Deux raisons peuvent justifier ce constat : en raison du caractère isolant du nitrure de bore (Résistivité volumique $10^{11}$-$10^{14}$ ohm.cm à 25 °C) [Are-1][Goo-1]), en présence d'une forte proportion de BN (8%at), la conductivité électrique de l'anode devient significativement plus faible (la tâche anodique va donc augmenter) et par conséquent l'arc a tendance à s'élargir, conduisant à un refroidissement du plasma. Avec une plus faible proportion de BN (4%at), l'érosion de l'anode est beaucoup plus élevée et, dans ce cas, le plasma est fortement contaminé par les vapeurs des éléments issues de l'érosion entraînant le refroidissement du milieu. En effet, la présence de ces vapeurs conduit à une augmentation de la zone de conduction électrique en raison des faibles potentiels d'ionisation des éléments qui constituent l'anode (bore, azote, nickel et yttrium) par rapport à l'hélium et donc un refroidissement du plasma. D'autre part, la présence de ces vapeurs conduit à une augmentation des pertes radiatives et donc un refroidissement.

D'une manière générale, la présence des vapeurs issues de l'érosion de l'anode tend à diminuer la tension d'arc. On s'attend donc à avoir une tension d'arc plus faible avec 4%at de BN dans l'anode. Les valeurs de la tension reportées sur la ***Figure IV-51*** semblent donc incohérentes et en contradiction avec cette prévision. En fait, une fois de plus, comme nous l'avions déjà évoqué dans la première partie, ce résultat confirme l'influence de l'élargissement du plasma (l'érosion de l'anode étant relativement faible) résultant de la mauvaise conductivité électrique de l'anode en présence d'une forte proportion de nitrure de bore.

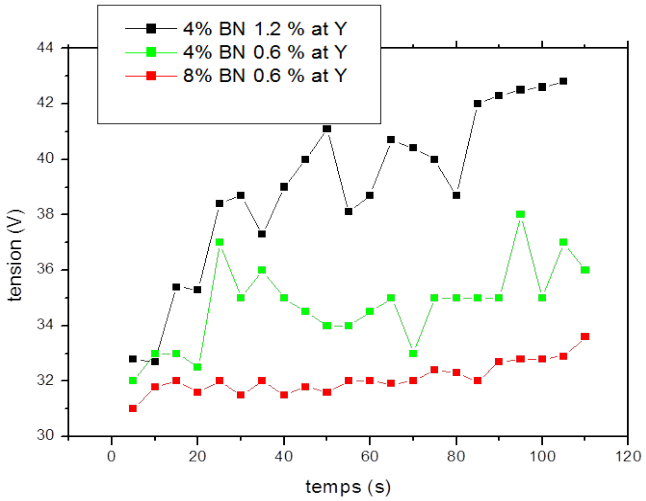



*Figure IV-51 : Tension d'arc pour deux proportions de nitrure de bore et deux proportions d'yttrium (les autres conditions sont celles du Tableau IV-12).*

Quoi qu'il en soit, la condition qui donne un rendement en SWCNTs raisonnable (voir ***Tableau*** IV-14) pour des chances de dopage élevées (grâce à une relativement forte proportion de BN) est celle à 4%at de BN. Elle donne (courbe verte dans la ***Figure IV-50***) une température axiale de 8000 K associé à un gradient d'environ 3500 K jusqu'à 2 mm de l'axe. C'est cette condition que nous allons garder désormais, en faisant varier un autre paramètre que nous avons vu favorable au cours de la première partie de ce Chapitre IV : la proportion d'yttrium dans l'anode. La ***Figure IV-51*** montre déjà un effet drastique sur la tension d'arc.

### d) Influence de la proportion d'yttrium

Nous avons donc étudié deux mélanges contenant deux proportions d'yttrium (0,6 et 1,2 %at Y) avec la même proportion de BN (4%at BN). Les paramètres opératoires sont reportés dans le ***Tableau*** IV-15.

| Catalyseur 0,6%at Ni | Courant | Gaz plasmagène | Pression / volume | Proportion de BN |
|---|---|---|---|---|
| 0,6 %at Y<br>1,2 %at Y | 80A | He | 60 kPa / 18 L | 4%at BN |

*Tableau IV-15 : Conditions de synthèse avec h-BN comme source d'azote et deux proportions d'yttrium.*

### i) Influence sur le taux d'érosion et les zones de dépôt

Les valeurs des taux d'érosion de l'anode pour une anode à 4%at de BN et les deux proportions d'yttrium étudiées sont consignées dans le ***Tableau*** IV-16.

| **Condition: 80A 4 %at BN** | **0,6%at Y** | **1,2%at Y** |
|---|---|---|
| **Taux d'érosion (mg/s)** | 14,8 | 19 |

*Tableau IV-16 : Taux d'érosion de l'anode à 4%at de BN pour deux proportions d'yttrium.*

Comme on pouvait s'y attendre, l'augmentation de la proportion d'yttrium dans l'anode favorise effectivement l'érosion de cette dernière, ceci pour les mêmes raisons déjà mentionnées auparavant (augmentation de la conductivité électrique de l'anode conduisant à un flux d'énergie sur l'anode plus important suite au resserrement de l'arc). Avec 4%at de BN, en doublant la quantité d'yttrium (1,2%at), on peut noter une augmentation de l'érosion d'environ 30%.

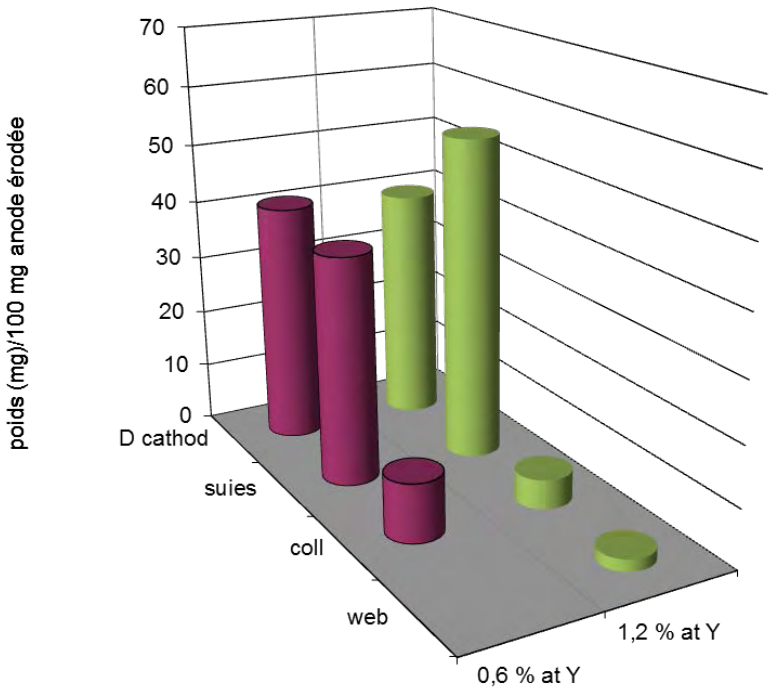



*Figure IV-52 : Evaluation de la quantité des divers produits formés pour deux proportions d'yttrium (source d'azote = 4%at h-BN, conditions du Tableau IV-15)*

L'augmentation de la proportion d'yttrium de 0,6 à 1,2%at a permis la formation de web, dépôt le plus riche en SWCNTs. Dans cette condition, d'une part, nous avons pu distinguer clairement le web de la collerette et d'autre part, on se rapproche du même dépôt de synthèse que dans le cas de référence, sans BN (***Figure IV-52***)

**ii) Influence sur la morphologie :**

Contrairement au cas où nous avons utilisé la même proportion d'yttrium (1,2%) et 4%at de bore (partie IV) en présence de 4%at de BN, nous n'avons pas noté une amélioration du rendement en SWCNTs, mais plutôt une légère diminution (voir l'évolution entre les morphologies observées sur la ***Figure IV-48*** et celles de la ***Figure IV-53***). Ce résultat peut être expliqué par le fait qu'avec le BN, comme signalé précédemment, la température du plasma reste proche de celle du cas de référence, et l'augmentation de la quantité d'yttrium a très peu d'incidence sur la température du plasma (paragraphe suivant). Il nous a donc paru légitime de supposer une valeur du rapport de concentration entre le carbone et les catalyseurs plus élevée avec du bore qu'avec le BN, étant donné que pour une même proportion d'yttrium (1,2%at), le taux d'érosion obtenu avec 4%at de B est légèrement supérieur à celui obtenu avec 4%at de BN.

Signalons enfin que la surface des SWCNTs synthétisés est associée à des phases amorphes ou plus vraisemblablement de type SWNC ou $C_n$, comme le montre ***la Figure IV-53D***. Ceci pose un problème pour identifier clairement la nature du bore dans les SWCNTs (substitution ou non) comme on verra dans le paragraphe suivant.

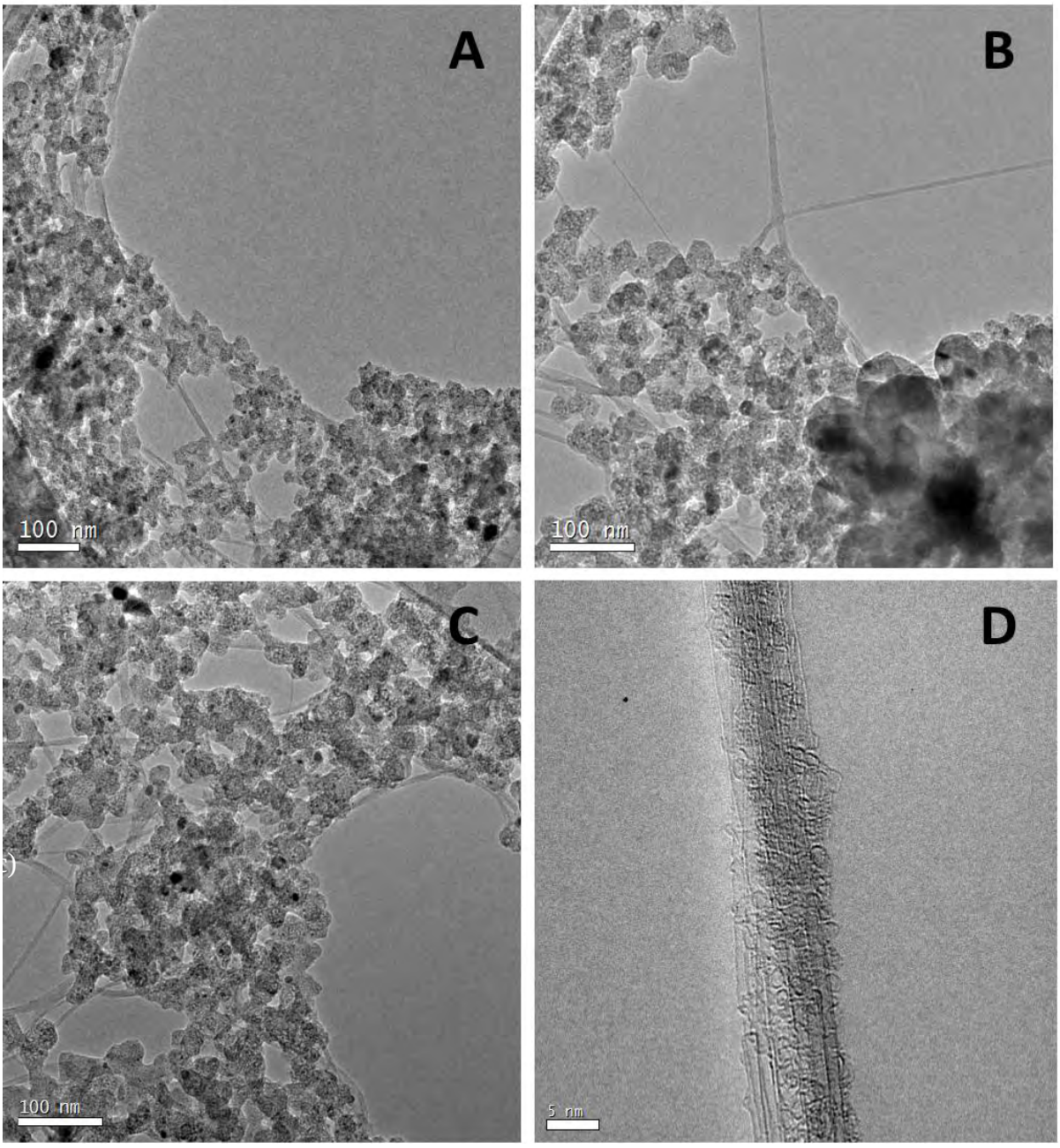



*Figure IV-53 : Images MET des SWCNTs obtenus avec 4%at BN ; 1,2%at Y*

### iii) Influence sur la température du plasma

Nous avons représenté sur la ***Figure IV-54*** les profils de température pour différentes proportions de catalyseurs et pour la même proportion de bore.

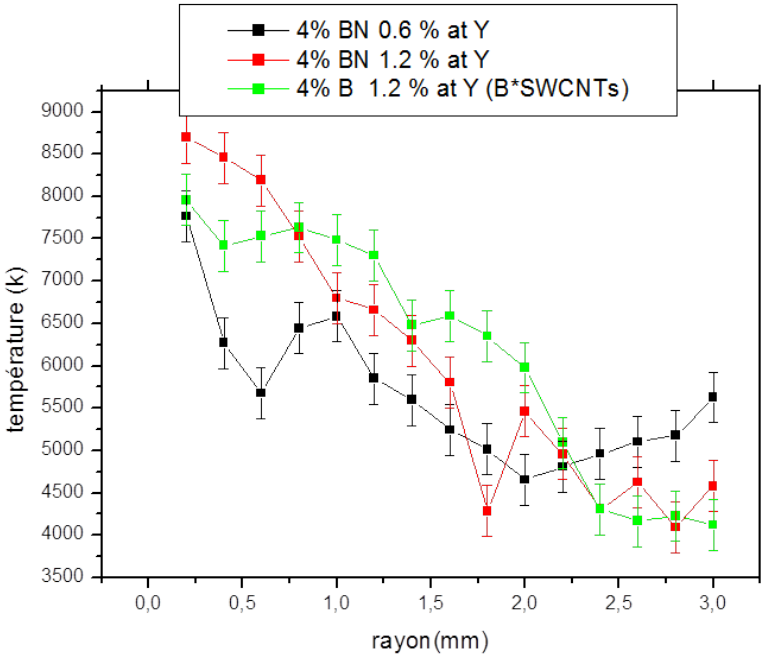



*Figure IV-54 : Influence de la concentration d'yttrium dans l'anode sur la température électronique.*

Les deux profils de température obtenus avec la même proportion de BN mais avec deux proportions d'yttrium différentes (0,6 et 1,2%at) sont analogues et présentent tous les deux un gradient, cependant plus marqué et moins accidenté avec 1,2%at d'yttrium (4500K jusqu'à environ 2 mm de l'axe de la décharge) et associé à une température plus élevée sur l'axe.

En présence d'une plus faible quantité d'yttrium (0,6%at), le plasma est moins chaud. Signalons que ces deux profils sont proches de celui du cas favorable qui a permis de synthétiser des SWCNTs dopés au bore (courbe verte) ainsi que nous l'avons vu dans la première Partie de ce Chapitre.

### e) Etude de l'influence de la proportion de h-BN par EELS sur la composition chimique des produits de synthèse

Nous avons procédé systématiquement à des analyses par EELS pour chaque proportion de nitrure de bore ainsi que pour la proportion 1,2 %at Y.

- **Echantillons obtenus pour une anode à 1%at BN :**

Aucun signal de bore ou d'azote n'est détecté sur les produits, sans doute du fait de la faible quantité de ces éléments disponible dans le système

- **Echantillons obtenus pour une anode à 4%at de BN :**

**4%at BN ; 0,6%at Y**

Dans cet échantillon on a pu détecter un très faible signal de bore et d'azote, mais la faiblesse du signal a empeché de tirer des conclusions sur la nature des liaisons impliquées. Dans certains faisceaux, un signal de bore seul est très similaire à celui de $CB_x$ dans le graphène.

**4%at BN ; 1,2%at Y**

L'étude par EELS a été réalisée sur des faisceaux de SWCNTs tels que présentés sur la ***Figure IV-55a.*** On a choisi de sonder deux zones nommées par la suite I et II; la première sur un fagot large contient des sous-produits à l'une de ses deux extrémités (dans cet échantillon on a pu voir un signal de l'oxyde de bore dans d'autres produits que les nanotubes ; ceci peut nous aider à exclure le signal qui contient la superposition des deux phases h-BN et $B_xO_y$). Les spectres EELS correspondant sont présentés sur la ***Figure IV-55b***.

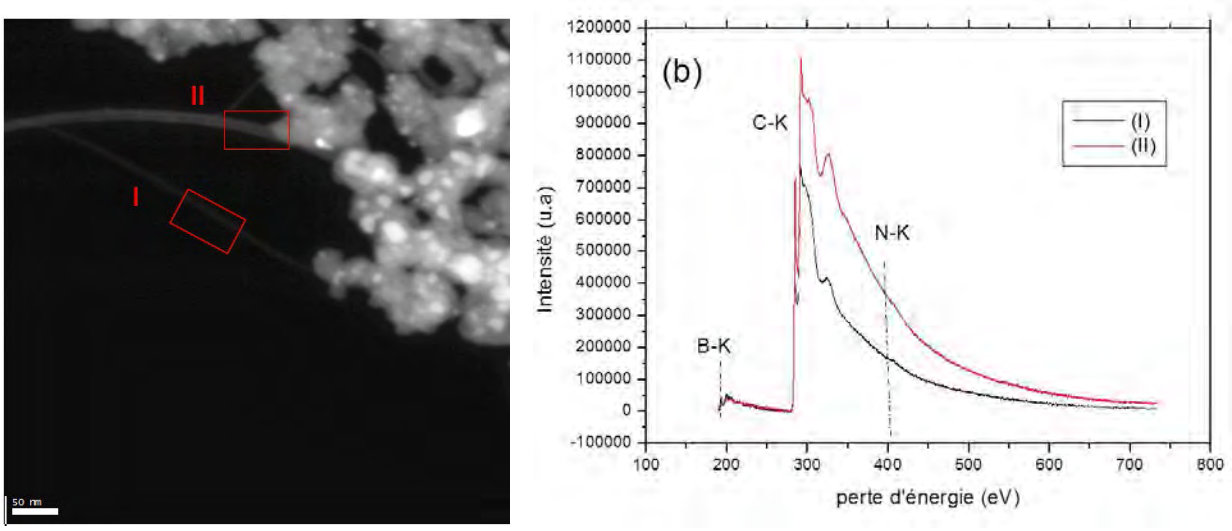



*Figure IV-55 : (a) Image HAADF de faisceaux de SWCNTs obtenus dans les conditions 4%at BN ; 1,2%at Y. (b) spectres EELS correspondants*

On remarque d'abord que le carbone est un carbone bien graphénique, ce qui se manifeste par un pic π* très intense autour de 284,5 eV, ainsi qu'une bande σ* bien structurée montrant l'hybridation $sp^2$ du carbone. La ***Figure IV-56*** présente les structures fines des spectres au seuil du bore pour les zones I et II.

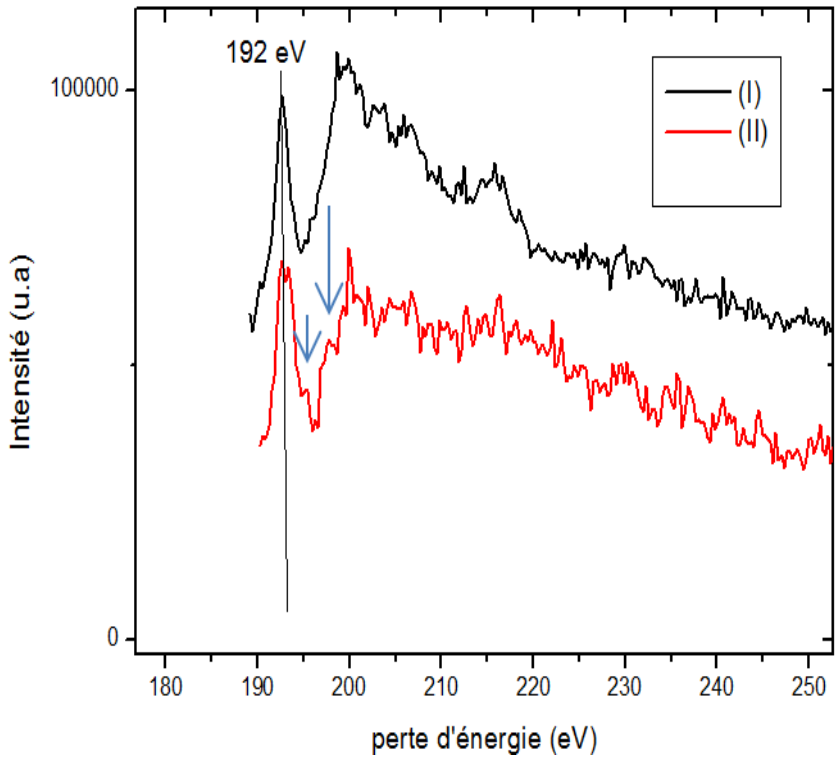



*Figure IV-56 : seuil K du bore pour les différentes zones d'analyse délimitées dans la Figure IV-55*

Les structures fines du seuil K du bore se ressemblent et ont toutes un pic ***π**** autour de 192eV, Cependant l'allure du signal du bore dans la zone II possède de légères différences (signalées par des flèches). La position en énergie est très similaire à celle de BN hexagonale. Néanmoins il est difficile d'affirmer un dopage effectif. Nous avons essayé d'analyser les structures fines de l'azote mais sa faible concentration associée à la faible valeur de la section efficace rend difficile l'acquisition des structures fines avec un bon rapport signal sur bruit. Néanmoins, sur la ***Figure IV-57*** on reconnaît la forme triangulaire du seuil d'azote en hybridation $sp^2$ vers 400eV. On peut aussi noter une différence au niveau de la présence d'oxygène en trace vers 530 eV, qui peut expliquer la différence au seuil K du bore entre les zones I et II (un peu d'oxyde de bore pourrait parfois être présent en surface des SWCNTs mélangé aux autres phases qui les recouvrent, voir (***Figure IV-53D***)

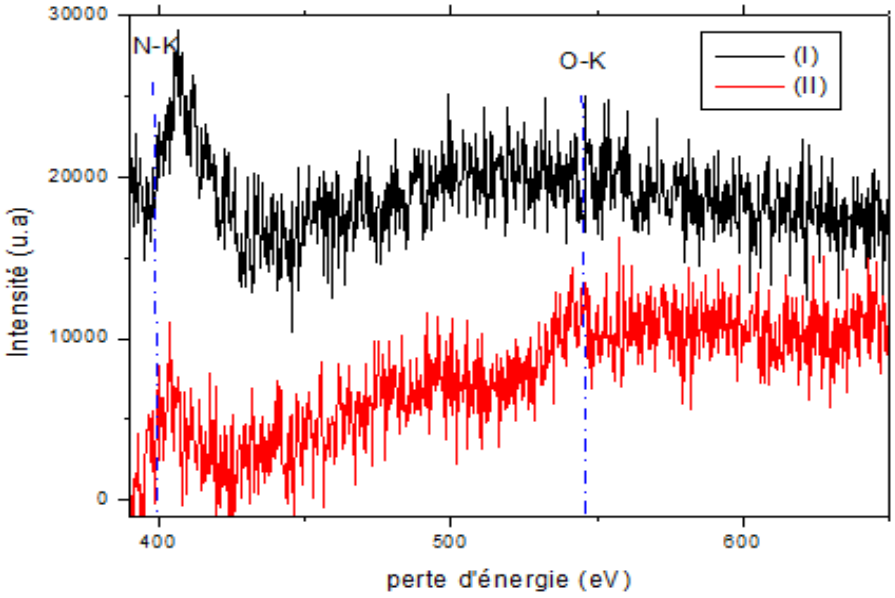



*Figure IV-57 : Seuils d'azote et d'oxygène dans les zones I et II*

- **Echantillons obtenus pour une anode à 8%at de BN**

La ***Figure IV-58*** a présente une image HAADF d'une zone de cet échantillon, essentiellement constituée de coques de carbone multigraphéniques, ainsi que son spectre EELS en mode spectre-image. La taille de la sonde est de l'ordre du nanomètre et avance par pas de 10 nm avec un temps d'acquisition par spectre de 1 s et une dispersion en énergie de 0,3eV. Le spectre EELS représentatif sur cette zone montre la présence des éléments B, C et N, dont les seuils d'absorption sont respectivement à 188 eV, 284 eV, 401 eV (***Figure IV-58b***)

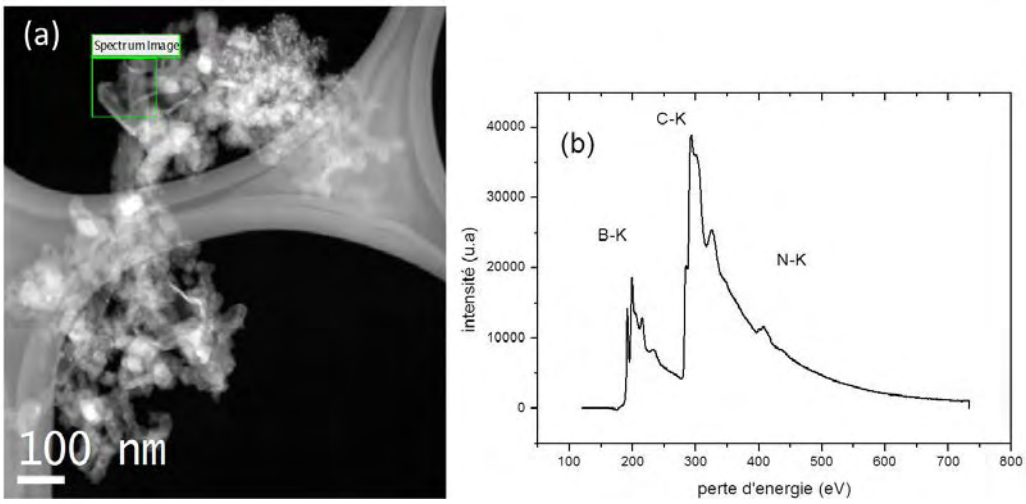



*Figure IV-58 : (a) Image HAADF des coques dans l'échantillon à 8%at BN ; 0,6%at Y ; (b) Spectre EELS total dans toute la zone encadrée en vert.*

On note donc la présence simultanée des éléments C, B et N avec une plus forte proportion de B et N. Les trois seuils K des éléments C, B et N présentent les pics caractéristiques d'un état d'hybridation $sp^2$, soit le pic π* correspondant aux transitions des électrons 1s vers la bande π∗, et le pic σ ∗correspondant aux transitions 1s → σ∗ (***Figure IV-59***). Ces transitions la nature graphénique de ces trois éléments. Cependant il nous a été difficile de distinguer si ces trois éléments forment une structure hybride (B-C-N) ou bien deux phases distinctes (h-BN et C). Les structures fines B-K et N-K sont très proches de celles rapportées dans la littérature pour une phase de nitrure de bore hexagonale.

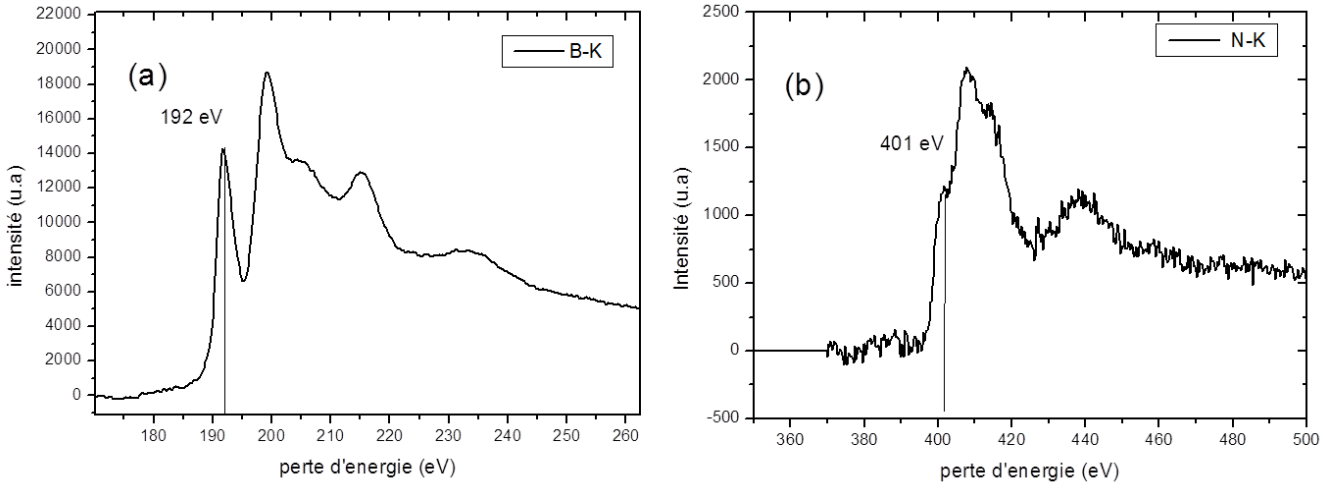



*Figure IV-59 : Structures fines au niveau du seuil K du (a) bore et (b) de l'azote*

### IV.2.3. Cas de l'azote gazeux

L'azote gazeux est la troisième source d'azote que nous avons testée, après l'air, et h-BN. Nous avons procédé à une étude systématique en présence d'une proportion variable de bore apportée par un ajout de $B_4C$ dans l'anode, en faisant varier la proportion d'azote dans l'atmosphère du réacteur, le reste étant complété par l'hélium. Les conditions opératoires sont résumées dans le ***Tableau IV-17***. Pour cette étude, nous nous sommes appuyés sur les résultats des travaux de thèse de Vonjy Ramarozatovo [Ram-1] dans lesquels il a montré que l'utilisation de l'azote pur comme gaz plasmagène inhibe la croissance des SWCNTs. Nous avons donc commencé notre étude en utilisant un mélange gazeux dont les proportions volumiques sont 50%He/50%$N_2$

| Proportion de bore | Courant | Gaz He/$N_2$ | Pression/volume | Catalyseurs |
|---|---|---|---|---|
| 1 et 4 %at | 80A | 50%/50% | 60 kPa<br>18 L | 0,6%at Ni<br>0,6%at Y |

*Tableau IV-17 : Conditions de synthèse avec deux proportions de bore et un plasma constitué de mélange 50% He/50% $N_2$.*

### a) Influence sur l'érosion de l'anode et les zones de dépôtsde la proportion 50%He -50% $N_2$ sur l'érosion

Nous avons reporté dans le ***Tableau IV-18*** les conditions expérimentales et les valeurs de taux d'érosion correspondantes. Nous nous intéresserons ensuite essentiellement au cas du mélange 50% He / 50% $N_2$**.**

| **Condition: 80A**<br>**0,6%at Ni ; 0,6 %at Y** | **1% B**<br>**100 % He** | **1 %at B**<br>**50% He / 50% $N_2$** | **4%at B**<br>**50%He / 50% N2** |
|---|---|---|---|
| **Taux d'érosion (mg/s)** | $\tau$ = 21,71 | $\tau$ = 19,25 | $\tau$ = 16,20 |

*Tableau IV-18 : Taux d'érosion pour des mélanges 50% He-50% $N_2$, en présence de différentes proportions de bore.*

Nous avons reporté sur la ***Figure IV-60*** l'évaluation de la quantité des divers produits formés pour différentes proportions de bore dans le mélange 50% He / 50% $N_2$. Ces résultats nous amènent à faire les commentaires suivants :

- L'utilisation du mélange He-$N_2$ favorise la formation de suies au détriment de la collerette (dépôt contenant normalement les SWCNTs) ;
- De même, avec l'utilisation du mélange He–$N_2$, on note l'absence totale de web quelle que soit la proportion de bore (même à la faible proportion de 1%at de B) alors que dans l'hélium pur, en présence de cette même proportion de bore, un web est formé ;
- La condition incluant 4%at B dans le mélange 50% He/50% $N_2$ est peut-être une condition favorable à l'obtention de SWCNTs dopés puisqu'une collerette réussit à se former, et que le taux de bore dans le système est relativement élevé.

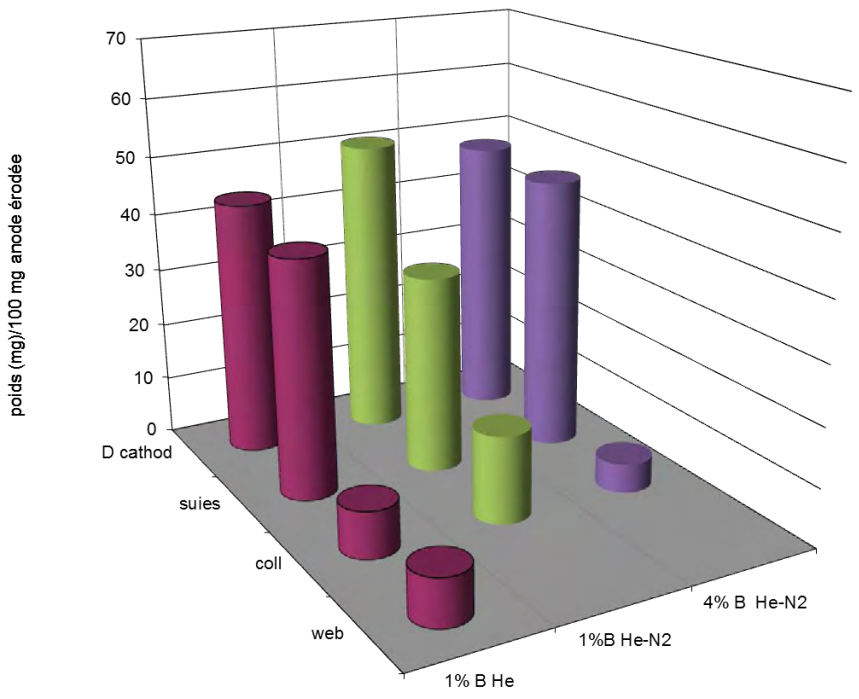



*Figure IV-60 : Evaluation de la quantité des divers produits formés pour deux proportions de bore pour un mélange gazeux 50% He / 50% $N_2$.*

### b) Influence sur la morphologie

La

***Figure*** IV-61 illustre différentes phases trouvées dans la collerette pour la condition supposée la plus favorable identifiée dans le § précédent (4%at B ; 0,6%at Ni ; 0,6%at Y, 50% He/50% $N_2$).

Rappelons que la condition à 4% at B dans l'anode avec atmosphère de He a permis de localiser le bore dans une phase $CB_x$ graphénique. Pour une atmosphère d'un mélange He-$N_2$ (50/50), contrairement à notre attente, toutes choses étant égales par ailleurs, nous n'avons eu la formation que de rares SWCNTs sous forme de petits (deux ou trois SWCNTs max) faisceaux. Par contre se sont formés de longs et larges MWCNTs et la formation de beaucoup de structures à base de feuillets graphéniques (MWS, SWNC, (***Figure*** IV-61).

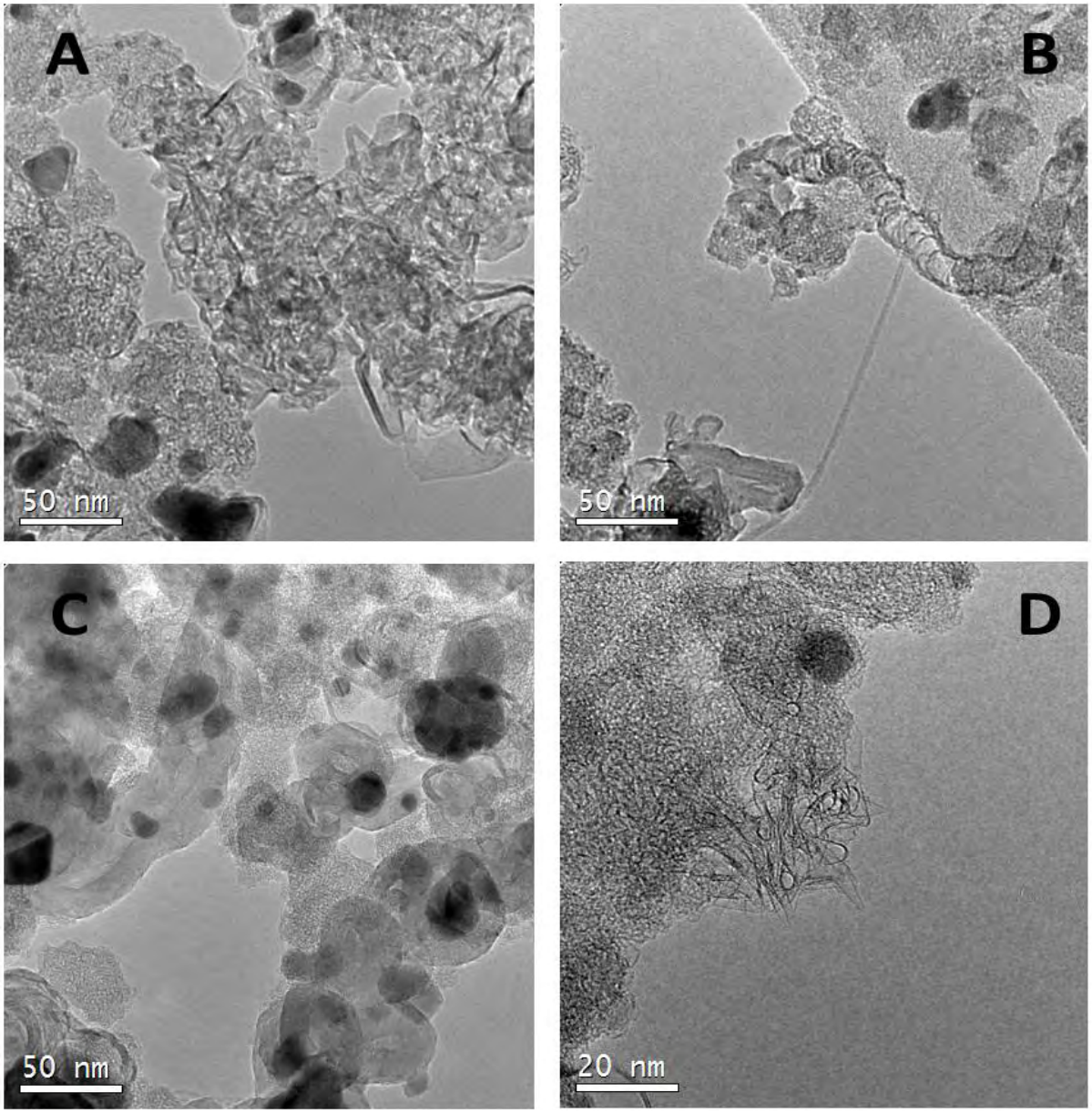



*Figure IV-61 : Images MET de différentes phases formées dans la collerette pour la condition (4%at B ;0,6% Ni ; 0,6%at Y et la proportion 50% He/50% $N_2$) : A) Multi-wall carbon shell (MWS, au milieu et à droite) et poorly organised graphenic carbon (POPAC, à gauche) ; B) MWCNT de type bambou, et faisceau de SWCNTs ; C) particules de catalyseurs entourées soit d'une coque de carbone graphénique (MWS) soit de POPAC ; Single-wall carbon nanocapsules (SWNC, au milieu) et POPAC..*

### c) Influence sur la température du plasma

Les profils de température pour les deux proportions de bore (1 et 2%at) issues de deux sources différentes (1%at de B issu de $B_4C$ et 2%at de B issus de 4%at de BN) dans le cas d'un plasma constitué de 50%He-50%$N_2$ d'une part, et dans l'hélium pur d'autre part, (en tant que référence) sont représentés sur la ***Figure IV-62***.

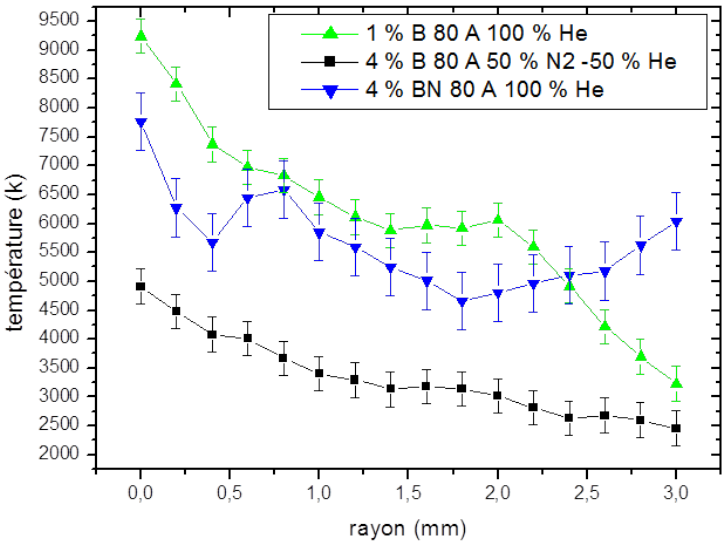



*Figure IV-62 : Profils de température comparés pour différentes conditions de synthèse, incluant une atmosphère réduite de 50%He/50%$N_2$.*

Rappelons que le profil de température correspondant à 1% B dans l'hélium pur (courbe verte) a permis d'obtenir la formation d'un web avec un bon rendement en SWCNTs non dopés et propres (***Tableau IV-3***). Dans ce cas, on peut remarquer une décroissance monotone de la température avec une valeur axiale élevée (environ 9000K) alors que dans le cas où un signal de bore et d'azote a pu être trouvé attaché aux nanotubes (courbe bleue), la température sur l'axe est moins élevée (environ 8000K) et le profil de température présente une décroissance à peu près analogue à celle du cas précédent jusqu'à environ 2mm de l'axe de la décharge ; au-delà de cette distance, la température du plasma semble se stabiliser autour d'une valeur moyenne autour de 6000K.

Contrairement à nos attentes, le plasma en présence d'azote gazeux (courbe noire) est manifestement moins chaud que tous les autres, en particulier par rapport au cas d'un plasma d'hélium avec une anode renfermant du BN (courbe bleue). On s'attendait à avoir un bon rendement en SWCNTs sans pour autant augmenter la quantité d'yttrium car l'étude du cas d'un

apport d'azote par h-BN (§ IV.2.2) nous avait montré que l'on obtenait un bon rendement en SWCNTs (

Tableau IV-14) en même temps qu'une température axiale élevée associée à un gradient marqué sur tout le rayon). Les profils sont donc très dissemblables. Corrélativement, comme nous l'avions déjà signalé, cette condition n'a pas permis d'obtenir de SWCNTs, en tout cas en quantités significatives. Le plasma avec 4% B dans l'anode et dans le mélange 50%He-50%$N_2$ est nettement plus froid, avec un profil se situant en dessous de tous les autres cas étudiés expliquant l'absence de SWCNTs dans les dépôts analysés.

**d) Influence de la proportion He/$N_2$**

Nous avons vu que l'utilisation de l'azote gazeux conduit à des températures du plasma plus faibles que celles qu'on obtient avec du BN. Pour cette raison, il nous a paru intéressant de considérer une plus forte proportion d'yttrium (1,2 % Y) et une plus faible proportion d'azote (inférieure à 50% dans le mélange pour favorise la formation de SWCNTs). Nous avons donc procédé à une étude systématique de l'influence de différentes proportions d'azote (10, 20 et 30%). L'ensemble des paramètres opératoires est résumé dans le ***Tableau*** IV-19.

| **Proportion de bore** | **Courant** | **Gaz** %$N_2$-% He | **Pression / volume** | **Catalyseur** |
|---|---|---|---|---|
| 4 % at | 80 A | 30-70<br>20-80<br>10-90 | 60 kPa<br>18 L | 0,6% at Ni<br>1,2% at Y |

*Tableau IV-19 : Conditions de synthèse pour trois mélanges He-$N_2$ à proportions variables pour 4%at de bore.*

**i) Influence sur l'érosion et les zones de dépôt**

Les taux d'érosion de l'anode pour chacune des conditions que nous avons considérées sont présentés dans le ***Tableau IV-20***.

| **Conditions: 80A**<br>**0,6%at Ni/1,2%at Y** | **10 % $N_2$**<br>**90 % He** | **20 % $N_2$**<br>**80 % He** | **30 %$N_2$**<br>**70 % He** |
|---|---|---|---|
| **Taux d'érosion**<br>**(mg/s)** | 17,5 | 20,7 | 23,5 |

*Tableau IV-20 : Taux d'érosion pour trois proportions du mélange He-$N_2$.*

D'une part, la présence d'une forte proportion d'yttrium (1,2% at) dans le mélange conduit à une augmentation de l'érosion de l'anode (ceci confirme les observations de la partie 1 de ce chapitre). D'autre part, on peut constater que le taux d'érosion est d'autant plus élevé que la proportion de l'azote gazeux dans le mélange constituant le gaz plasmagène est grande.

Pour les trois proportions du mélange He-$N_2$, nous avons estimé la quantité de matière dans chaque zone de dépôt (***Figure IV-63***). L'augmentation de la proportion d'azote dans le mélange (du moins jusqu'à 30%) a très peu d'incidence sur la quantité du dépôt à la cathode qui reste quasiment constante pour les trois mélanges. En revanche, on peut clairement noter une augmentation des suies au détriment du webcoll. La plus grande quantité de webcoll est obtenue avec la proportion 10% $N_2$-90% He, dans laquelle nous espérons donc trouver des SWCNTs.

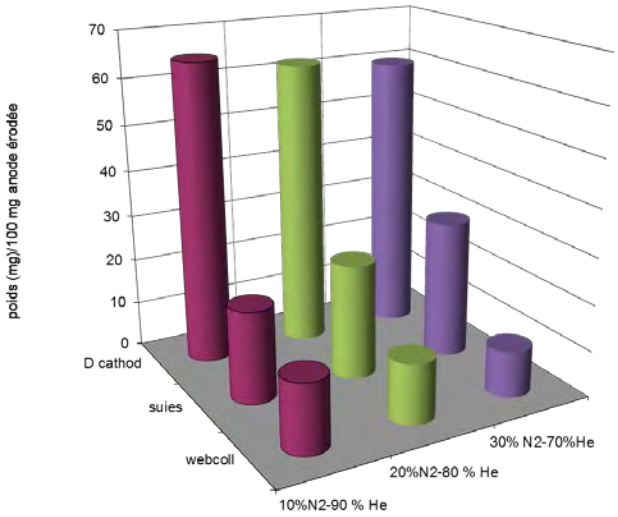



*Figure IV-63 : Evaluation de la quantité des divers produits formés pour différentes proportions du mélange He-$N_2$.*

### ii) Influence sur la morphologie

Nous présentons sur les ***Figure IV-64*** et ***IV-65*** les images MET des phases du webcoll pour les deux proportions (30% $N_2$-70%He) et (10% $N_2$-90%He).

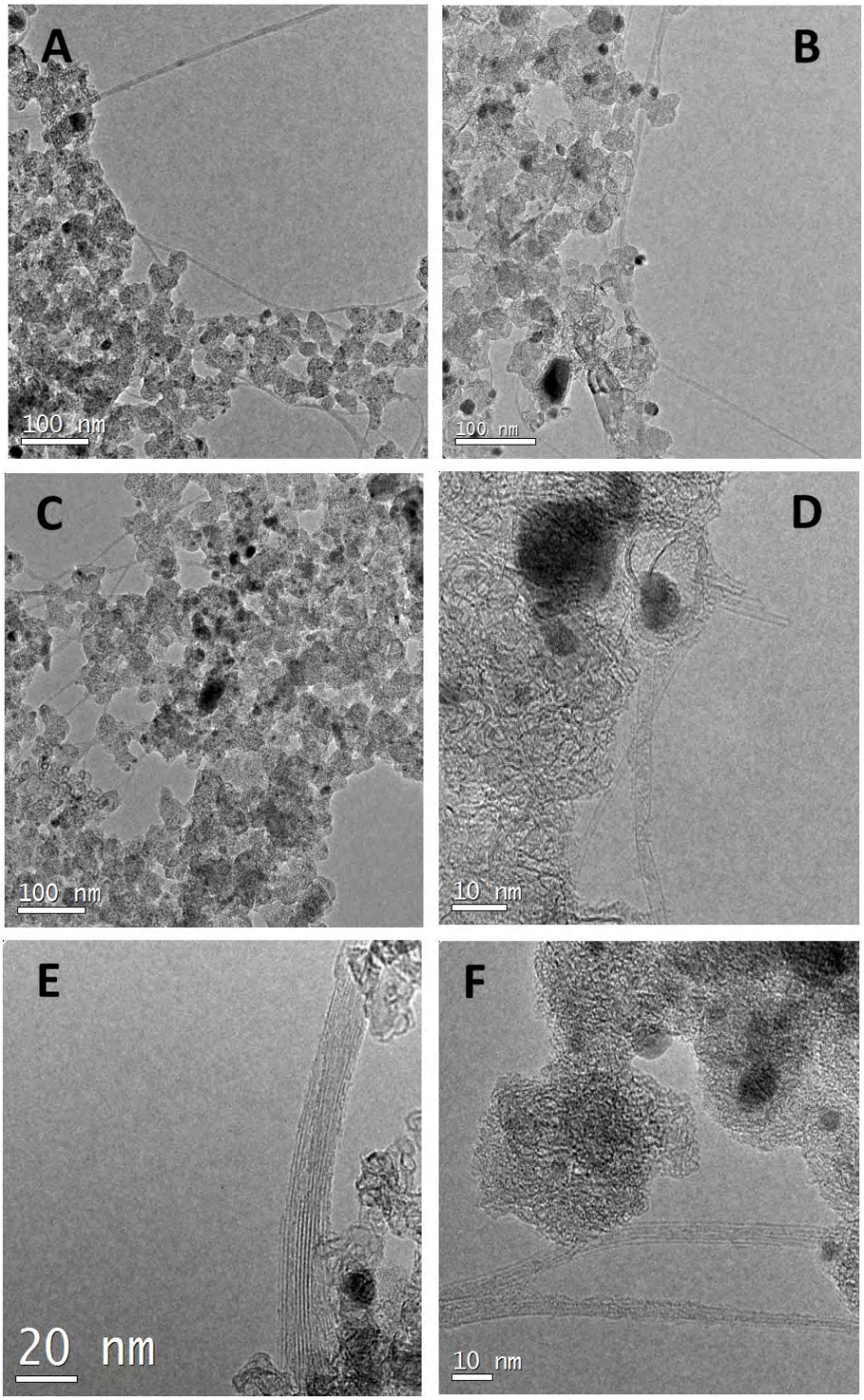



*Figure IV-64* : *Images MET des phases trouvées dans le webcoll avec 10% $N_2$/90% He (conditions du Tableau IV-20).*

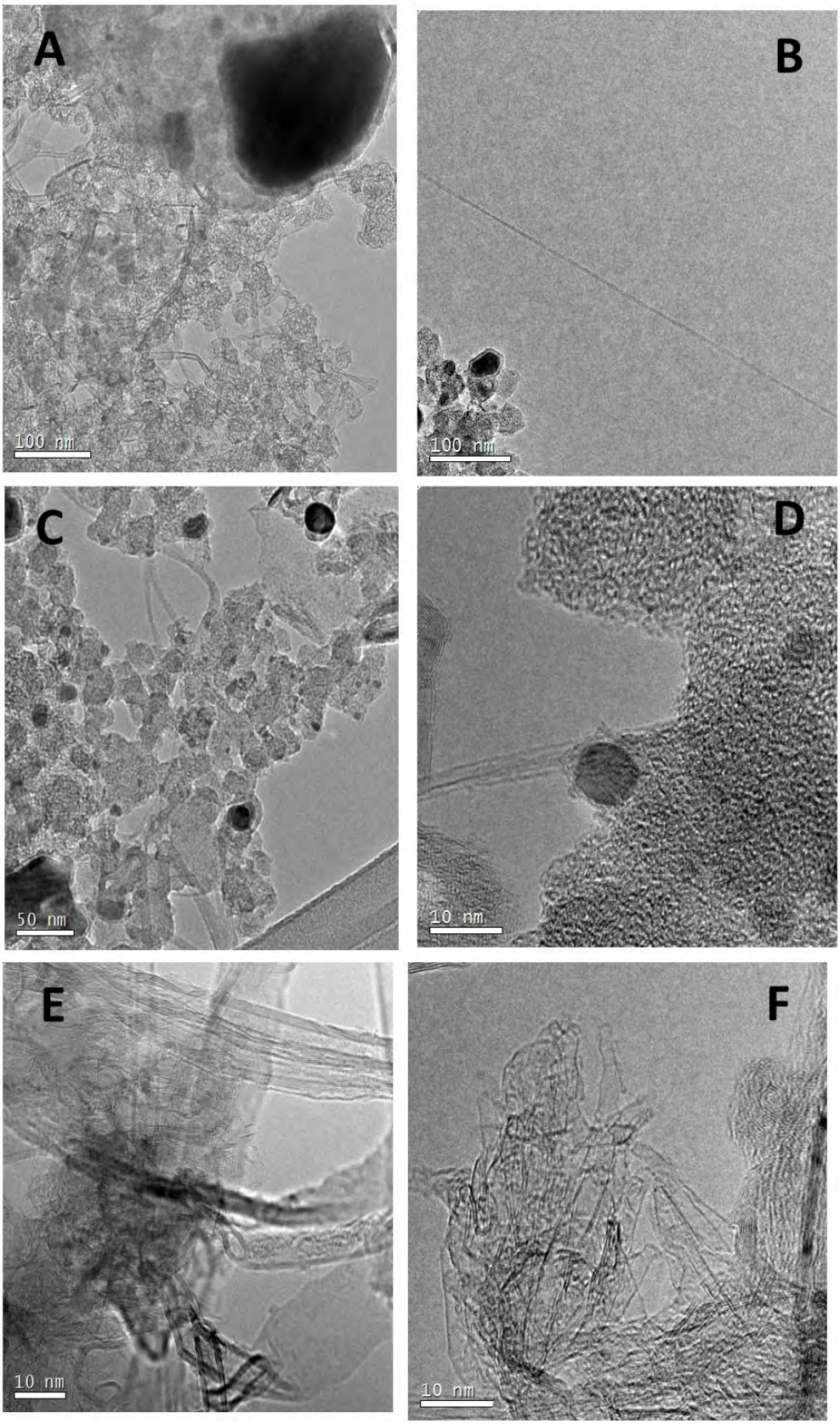



*Figure IV-65 : Images MET des Images MET des phases trouvées dans le webcoll avec 30% $N_2$/70% He (conditions du Tableau IV-20).*

Les observations montrent que seules les synthèses réalisées avec le mélange (10% $N_2$-90% He) produisent des nanotubes avec un rendement élevé par rapport aux autres mélanges. Cependant, le rendement en nanotubes est assez faible devant celui des nanotubes de carbone purs que nous pouvons obtenir, par exemple sous hélium pur. Cependant, comme le montrent les images MET de la ***Figure IV-64***, on peut observer des tubes assez propres. Dans le cas d'un mélange (30% $N_2$-70%He), nous avons remarqué une très faible présence de SWCNTs très courts. Par contre, on constate la formation de MWCNTs et des SWNCs (***Figure IV-65***)

### iii) Influence sur la température du plasma

Une comparaison des profils radiaux de la température du plasma pour les trois proportions du mélange (He-$N_2$) est présentée sur la ***Figure IV-66***.

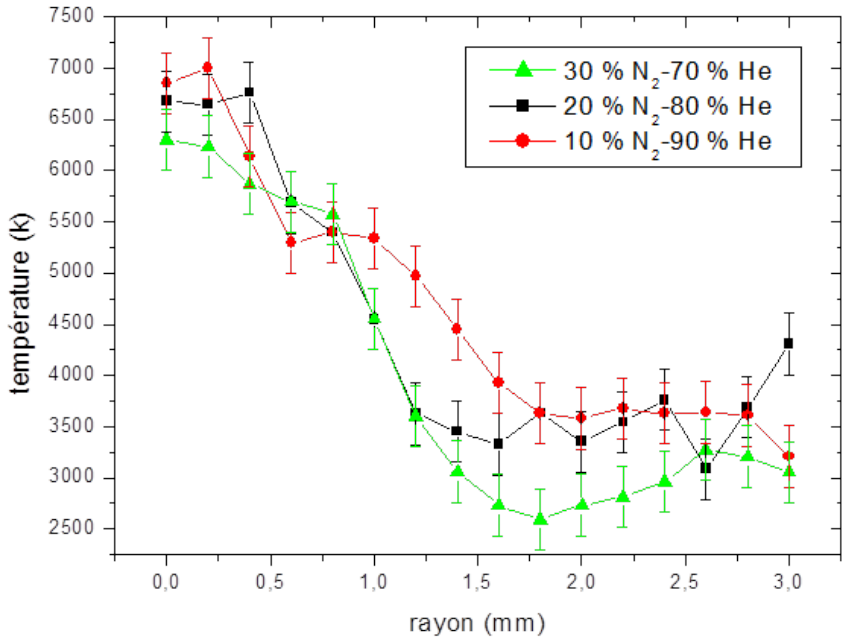



*Figure IV-66 : Profils de température pour trois proportions du mélange He-$N_2$ (conditions du Tableau IV-20).*

On peut constater que les trois profils de température sont analogues. Ils présentent tous deux pentes bien distinctes : un gradient bien marqué jusqu'à environ 2mm de l'axe de la décharge, suivi d'une évolution quasiment plate. Cependant, on peut noter que le profil de température qui correspond à la condition la plus favorable à la formation de SWCNTs (10% de $N_2$) présente le gradient le moins marqué parmi les trois mélanges étudiés à partir de 0,5mm de l'axe. Par ailleurs, on peut également remarquer que la température à la périphérie de la décharge est plus élevée dans

le cas du mélange en présence de 10% d'azote (cas favorable) que dans le cas d'une plus forte proportion d'azote (cas défavorable). Les valeurs de la tension d'arc (et donc la puissance d'arc) présentées dans la ***Figure IV-67*** montrent en effet, que dans le cas du mélange 10% $N_2$/90% He, la tension est légèrement supérieure à celle des deux autres mélanges justifiant ainsi un plasma un peu plus chaud dans cette condition.

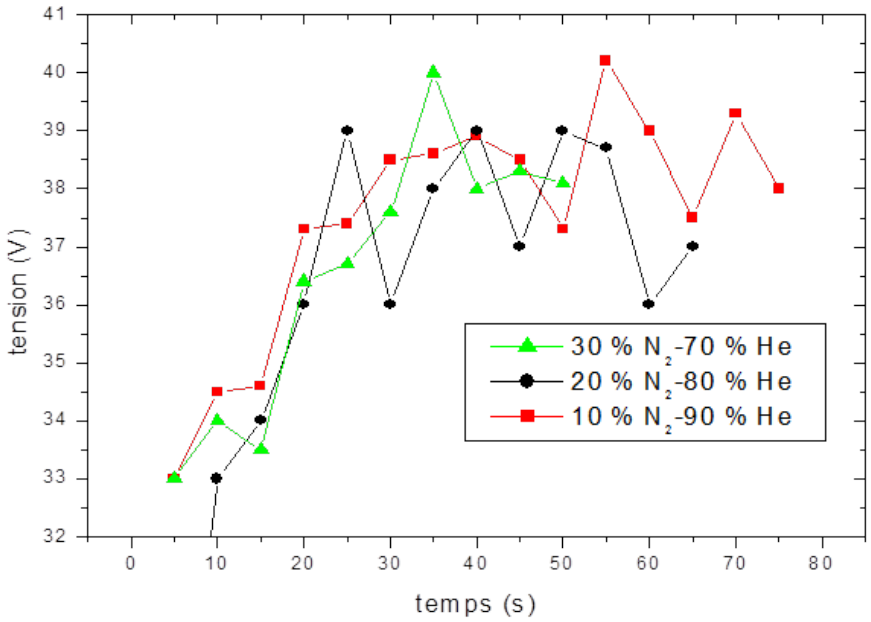



*Figure IV-67 : tensions d'arc pour trois proportions du mélange He-(conditions du Tableau IV-20).*

### IV.2.4. Analyse chimique et discussion concernant le dopage au bore et l'azote

Nous avons mené une étude détaillée par EELS pour le produit webcoll synthétisé avec la proportion 10% $N_2$ -90% He, avec 1,2%at de Y dans l'anode (condition la plus représentative pour la production de SWCNTs)

Nous avons focalisé notre étude sur les SWCNTs que contient cet échantillon. L'exemple que nous discutons ici correspond au faisceau de nanotubes monofeuillets dont l'image HAADF est donnée sur la ***Figure IV-68***

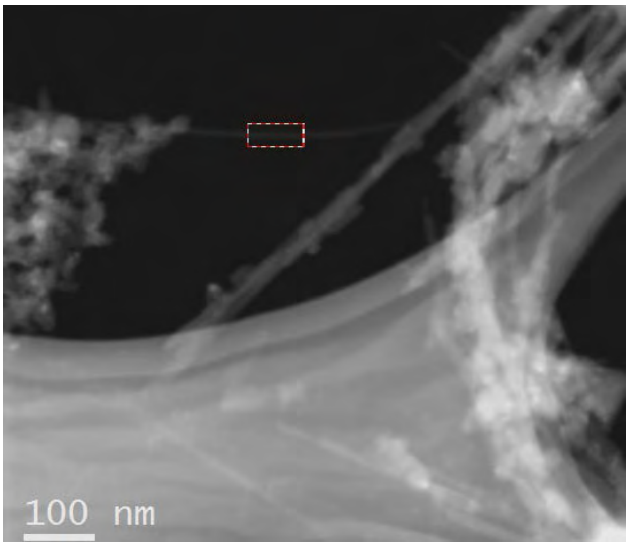



*Figure IV-68 : Image HAADF d'un fagot de nanotubes dopés au bore et à l'azote*

.

La zone sondée du faisceau est indiquée par le rectangle rouge et blanc reporté dans l'image, et le spectre correspondant est présenté sur ***Figure IV-69***. On note la présence des trois seuils K des éléments C, B et N caractéristiques d'un état d'hybridation $sp^2$, avec le pic π* et le pic σ* comme déjà décrit. Ces caractéristiques montrent un état graphénique pour le carbone, de même que pour le bore qui présente une structure très similaire à celle obtenue dans les plaquettes de h-BN, comme vu dans le paragraphe précédent (la position en énergie du pic π* *e*st la même que dans h-BN). Ceci, suggère fortement la substitution du carbone par des atomes de bore et d'azote (l'acquisition du seuil d'azote est cependant difficile, du fait de sa faible section efficace). Une quantification élémentaire dans cette zone donne un rapport atomique B/N =1 et un taux de substitution en bore ou azote égale à 2,5 %.

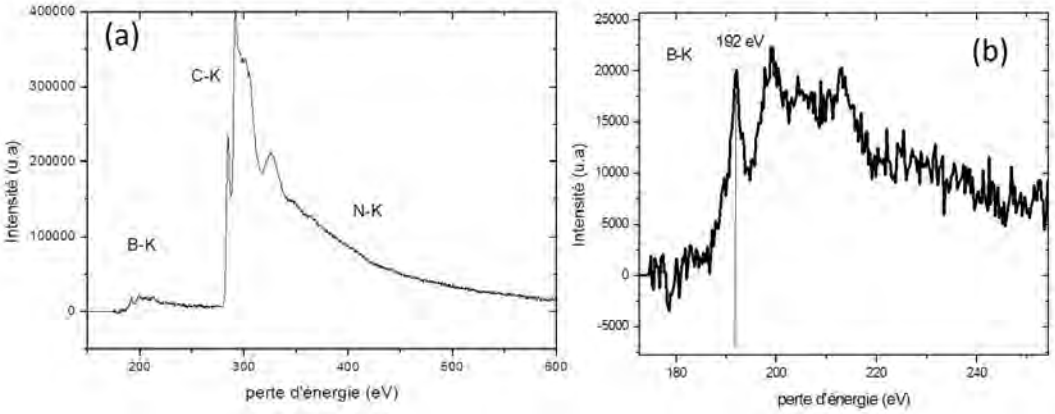



*Figure IV-69 : (a) Spectre EELS sur la partie du faisceau de nanotubes encadrée sur la Figure IV-68; (b) Structure fine pour le bore.*

Nous avons réalisé des spectres-lignes sur d'autres faisceaux de nanotubes (***Figure IV-70***) afin de voir si la substitution est homogène dans l'échantillon et de confirmer l'arrangement et la configuration des atomes de bore et d'azote dans l'échantillon.

Comme on peut voir sur la ***Figure IV-70c***, dans le même échantillon certains faisceaux ne montrent aucun signal de bore (spectre I), mais dans la majorité des cas les faisceaux présentent un signal qui ressemble à un signal de bore dans h-BN (spectre II). Notons aussi que dans certaines analyses, le signal sur un même faisceau peut disparaître entre deux passages en mode spectre-ligne distant de moins de 2 nm. Par assimilation avec un phénomène semblable reporté dans la littérature par Ennouz [Eno-1] dans des nanotubes dopés au bore et à l'azote synthétisé par voie laser ou dans [Ci-1] dans des graphènes mono-couches, ceci nous a incités à penser que la substitution est sous forme d'îlots de BN dans les graphènes constituant les tubes, la ségrégation de (BN –C) ayant été montrée plus favorable.

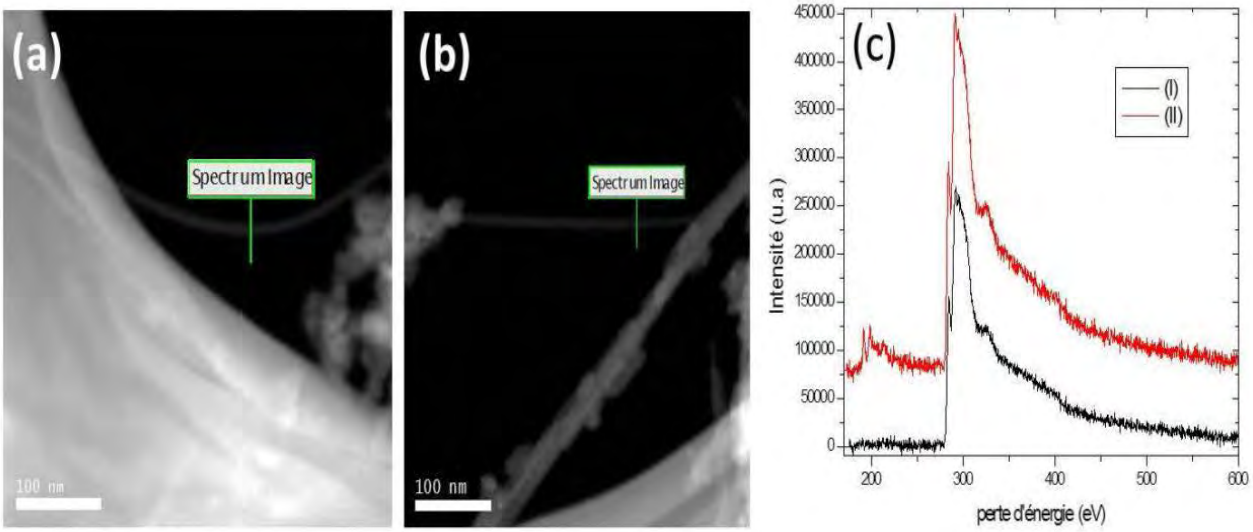



*Figure IV-70 : (a) et (b) deux faisceaux de SWCNTs dans différentes zones de l'échantillon de webcoll de l'expérience 10% $N_2$ -90% He (conditions du Tableau IV-19) ; (c) spectres correspondants aux deux faisceaux des images (a) (spectre I) et (b) (spectre II).*

Les analyses EELS ont été complétées par des analyses XPS pour confirmer ces observations et explorer plus précisément l'environnement chimique autour des atomes de bore et d'azote dans cet échantillon, et nous les avons comparées (***Figure IV-71***) aux mêmes analyses réalisées sur l'échantillon obtenu, dans le cas où l'azote était apporté par un ajout de h-BN dans l'anode, en

présence d'un apport supplémentaire d'yttrium (1,2%at), et pour lequel nous avions aussi identifié une association de B et N avec des SWCNTs (§ IV.2.2.d)).

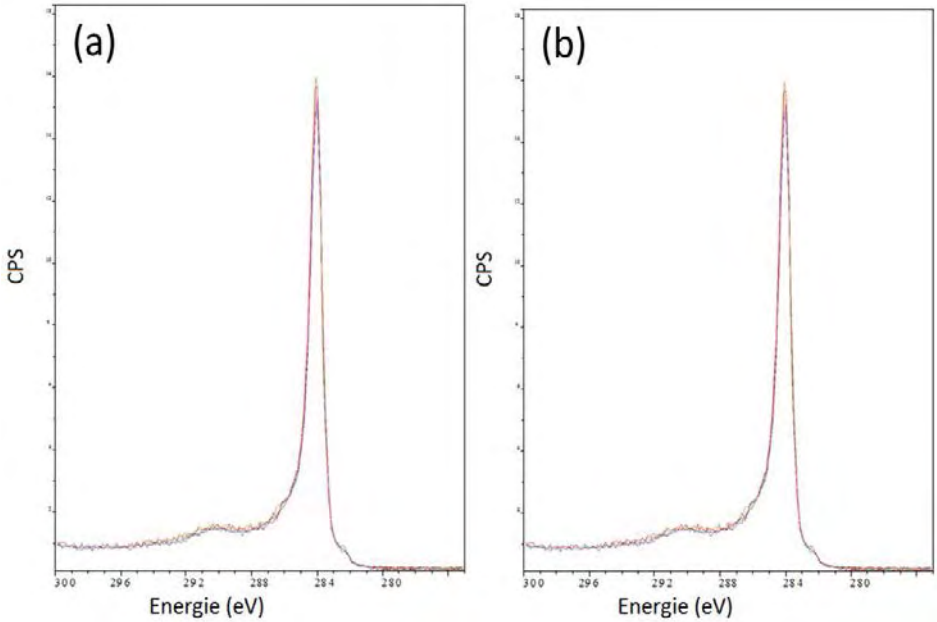



*Figure IV-71 : Spectre XPS focalisé sur le signal C1s pour deux échantillons dans lequel le dopage de SWCNTs est avéré : (a) 4% BN, 1,2%at Y dans l'anode (conditions du Tableau IV-15) ; (b) 10%at $N_2$/90%at He, 1,2 % at Y (conditions du Tableau IV-19).*

Les deux spectres C1s montrent que le carbone dans les deux échantillons est un carbone graphénique avec un pic C1s à 285 eV étroit avec une FWHM à 0,9eV. Nous avons procédé à une étude à haute résolution (0,020 eV) autour des pics de cœur B1s. Les spectres sont donnés dans les ***Figure IV-72*** et ***IV-73*** ci-dessous. Le bore dans les deux échantillons présente plusieurs liaisons. Ceci se traduit par un élargissement de la raie avec une FWHM ≈ 8 eV, qui peut être déconvoluée par plusieurs pics dont les énergies sont autour de **186**, **188**, et **192 eV** qui correspondent bien au bore pur, au carbure de bore, et à un oxyde de bore respectivement, suivant le degré d'électronégativité des éléments attachés avec le bore déjà évoqué [Suz-1, Ayal-1]

Nous focalisons sur les deux contributions à 190,79 et 190,89 eV dans les deux échantillons. Ces valeurs sont très proches de celles reportées dans la littérature pour des liaisons B-N dans les nanotubes [Rai-1],[ Kim-2], mais elles sont également très proches de celles rapportées pour h-BN isolé. On ne peut donc affirmer que le BN est vraiment dans le réseau graphénique.

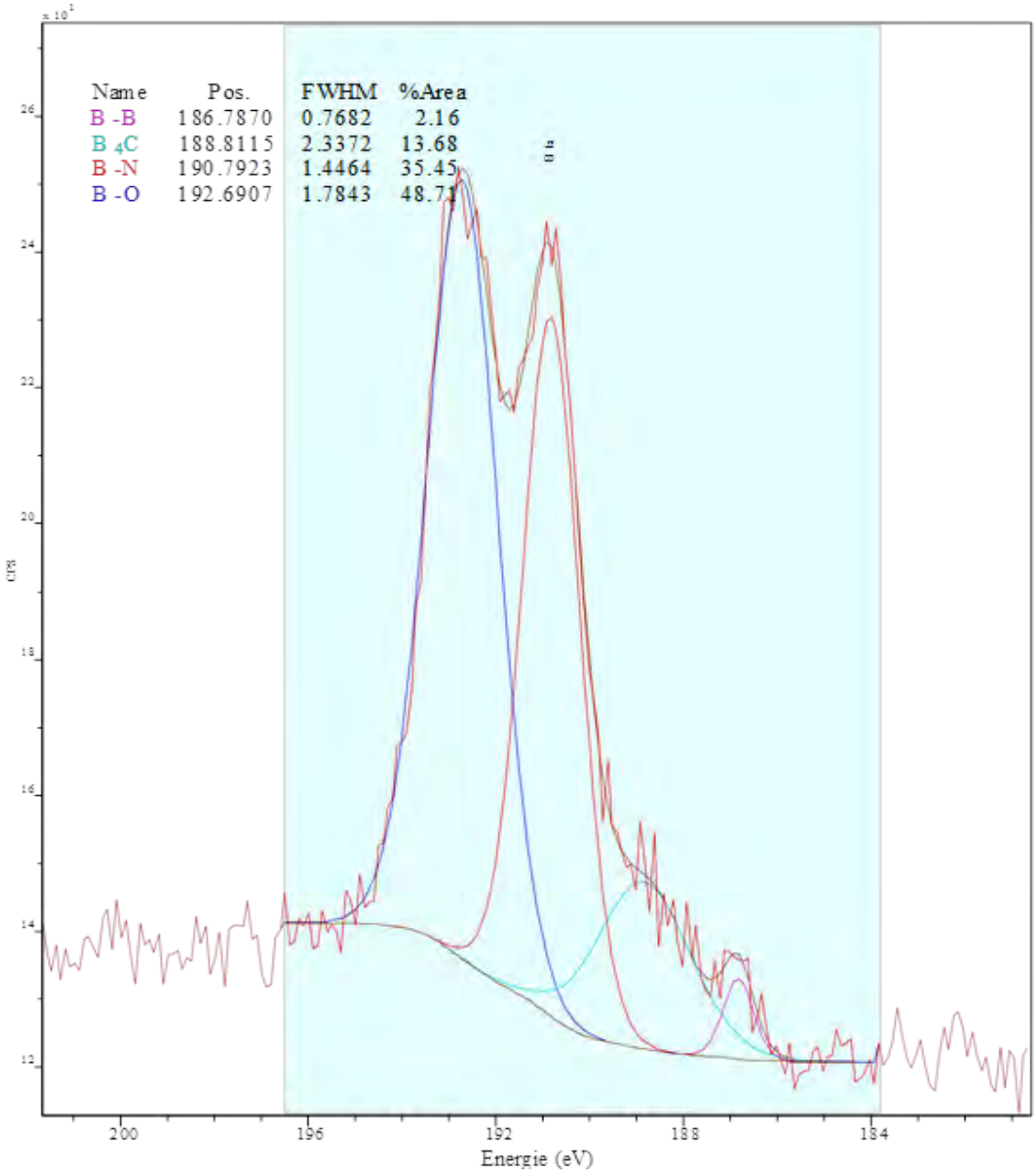



*Figure IV-72 : Signal B1s dans l'échantillon à 4 % BN 1,2 % at Y (conditions du Tableau IV-15)*

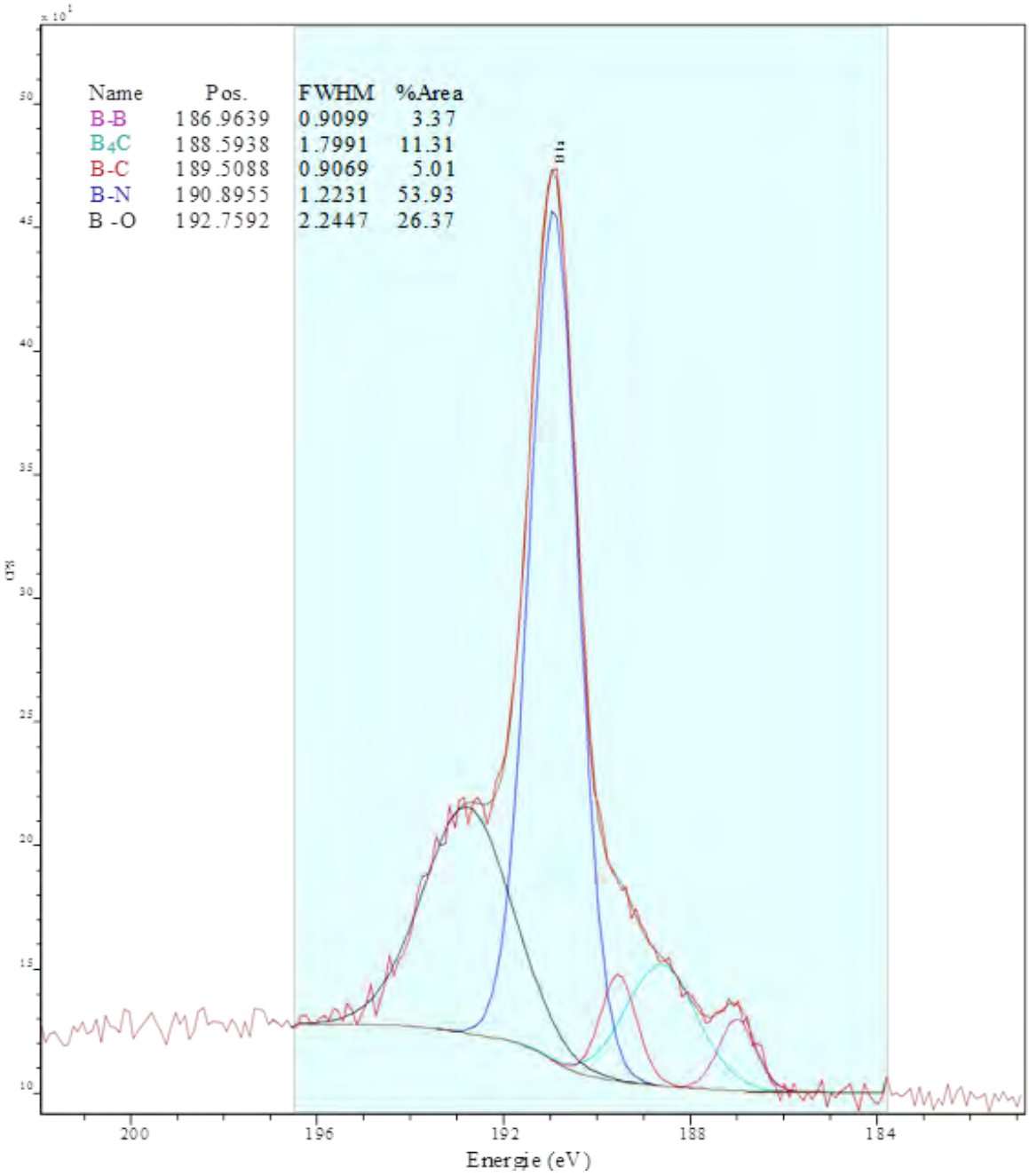



*Figure IV-73 : Signal B1s dans l'échantillon à 10%at $N_2$/90%at He, 1,2 % at Y (conditions du Tableau IV-19)*

Une différence entre les deux spectres est la présence d'un pic dans l'échantillon à 10% $N_2$/90% He (***Figure IV-73***) dont l'énergie est à 189,50 eV, soit très proche de $CB_x$ graphénique, ce qui donne une forte présomption de ce qu'une partie du bore est bien engagée dans un BN graphénique plutôt que dans du h-BN isolé. Dans l'échantillon à 4 % BN 1,2 %at Y (***Figure IV-72***) au contraire, ce caractère est moins affirmé, même si le signal N 1s montre l'existence de liaisons C-N dans les deux échantillons (***Figure IV-74*** et ***IV-74***).

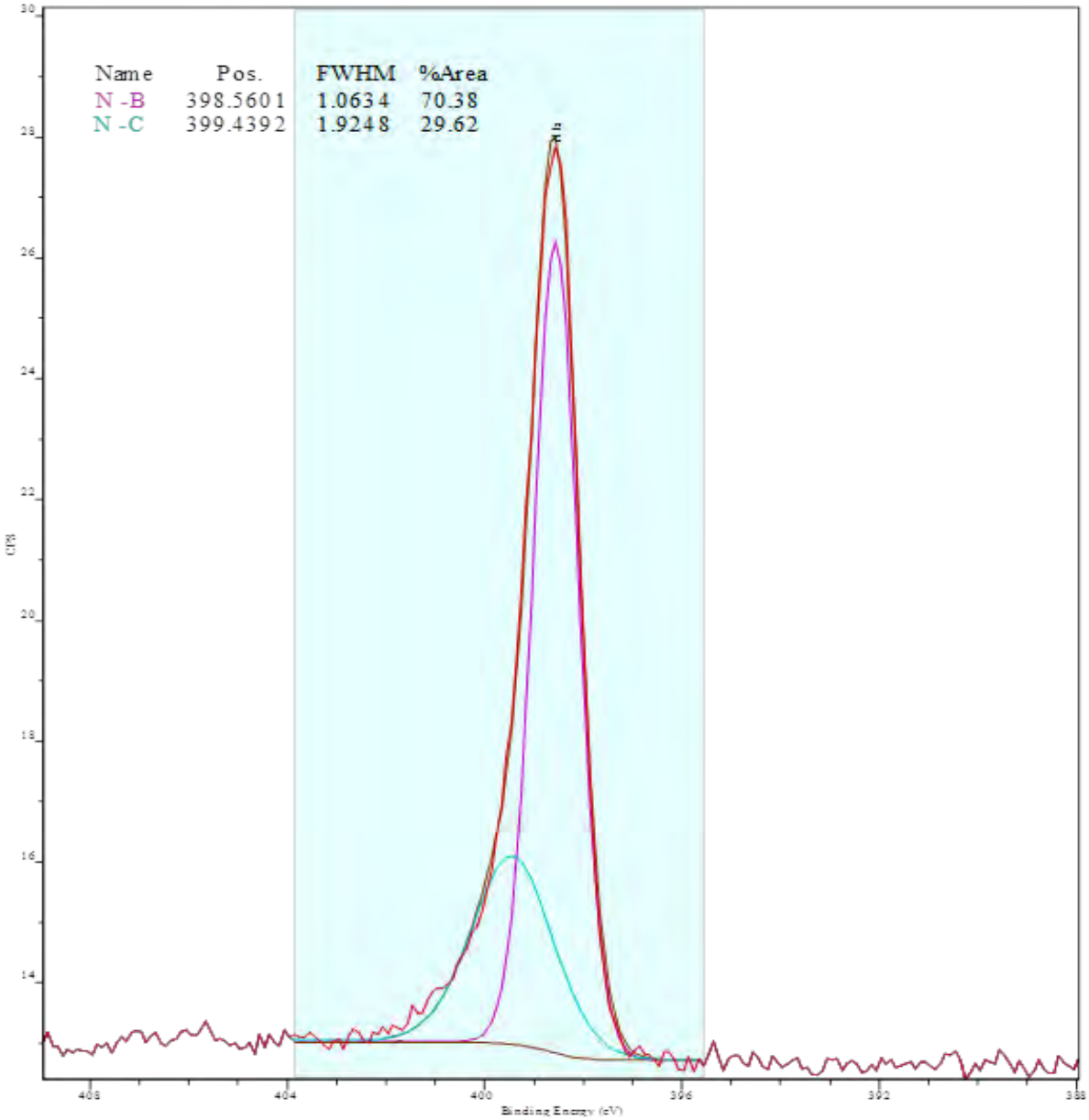



*Figure IV-74 : Signal N1s dans l'échantillon à 4 % BN 1,2 % at Y (conditions du Tableau IV-15)*

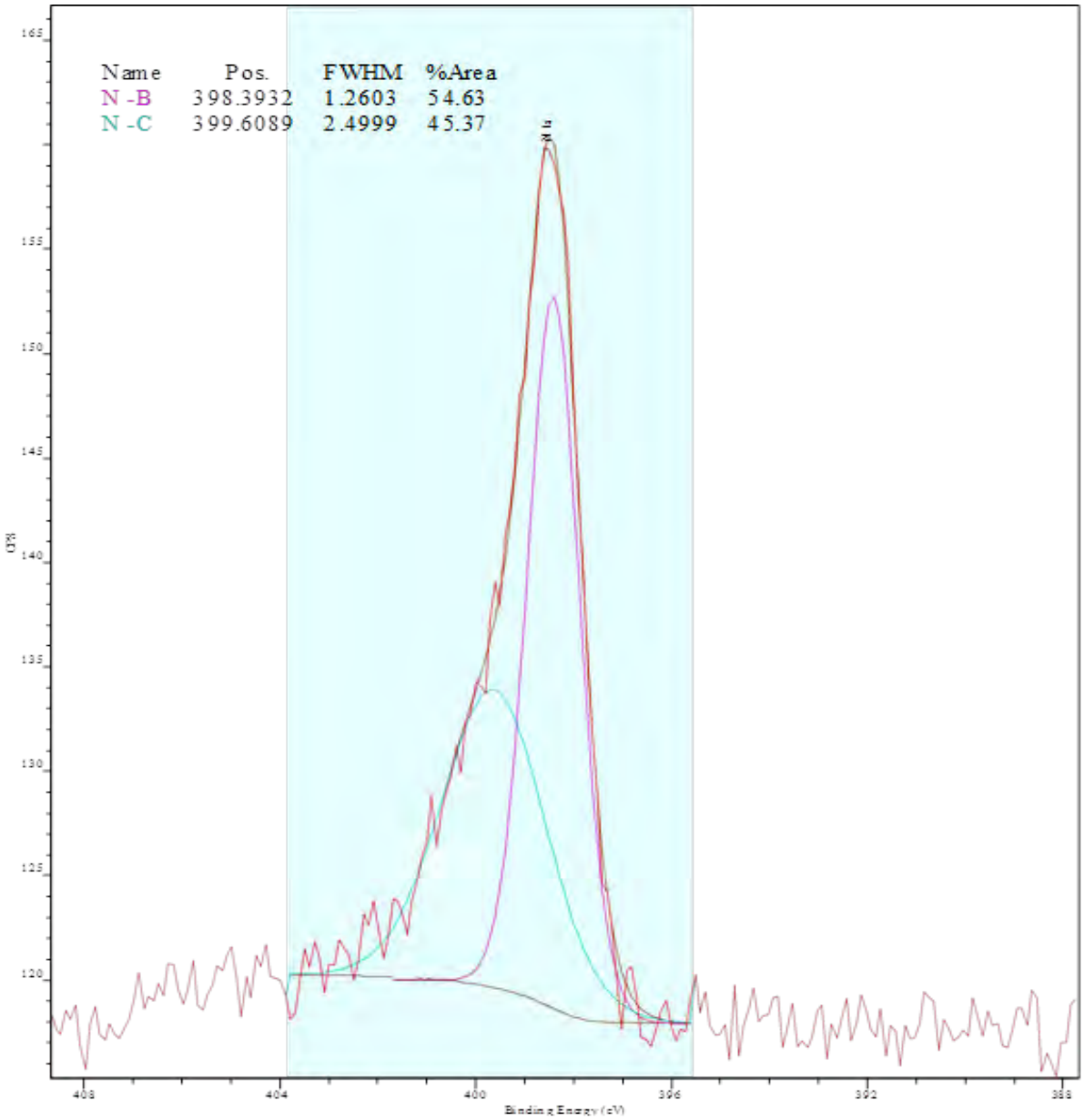



*Figure IV-75 : Signal N1s dans l'échantillon à 10%at N2/90%at He, 1,2 % at Y (conditions du Tableau IV-19).*

Le signal N 1s des ***Figure IV-74*** et ***IV-75*** présente un pic asymétrique et peut être déconvolué par deux contributions à 398 et 400eV respectivement. Le pic dominant à 398eV est attribué aux liaisons N-B, en cohérence avec notre hypothèse que le pic dominant du signal B 1s du bore est sous forme de BN. Le pic centré à 400eV correspond bien aux valeurs reportées dans [Rai-1] et Kim-2] pour des liaisons N-C dont les atomes d'azote sont dans une structure graphénique.

### IV.2.5. Rapport de concentration des espèces

#### a) Rapport de concentration [CI]/[NiI

Nous avons illustré sur la ***Figure IV-76*** les profils radiaux du rapport de concentration [CI]/[NiI] pour différentes conditions. Les deux profils correspondant à l'obtention des SWCNTs purs (1%at. B ; 0,6%at. Y) et des SWCNTs dopés à l'azote et au bore ($C_xB_yN_z$) sont toujours au-dessus de ceux des deux autres conditions jusqu'à environ 1,5 mm de l'axe. Ceci confirme la conclusion sur les résultats de notre étude concernant le dopage des SWCNTs au bore présentée auparavant, dans laquelle nous avons signalé que, si la présence de bore tend à inhiber la croissance des SWCNTs, le dopage des SWCNTs reste cependant possible à condition d'avoir une valeur élevée du rapport de concentration [C I]/[Ni I].

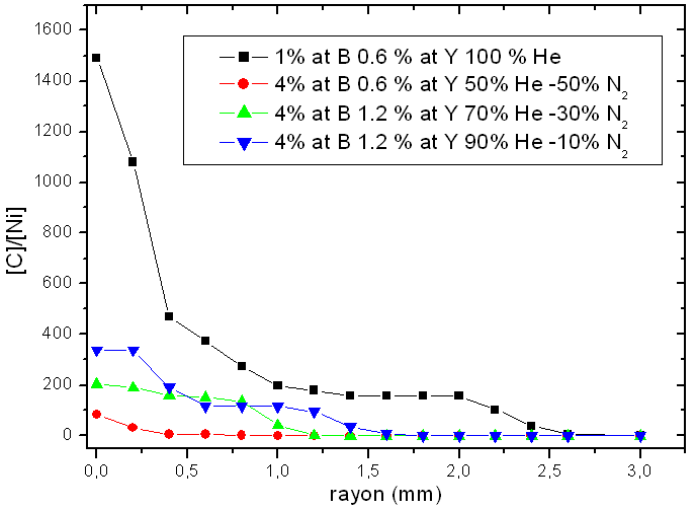



*Figure IV-76 : Profils radiaux du rapport de concentration [C I /[Ni I].*

Le rapport [CI]/[NiI] sur l'axe pour la condition favorable (4% B ; 1,2% Y) dans le mélange 90% He-10 % $N_2$) est presque quatre fois plus faible que celui favorable à la synthèse des SWCNTs purs (1% B ; 0,6 % Y) dans l'hélium. On peut de nouveau noter l'influence de la présence du bore qui tend à diminuer sensiblement le rapport [CI]/[NiI]. Ce rapport est d'autant plus faible que la proportion d'azote dans le mélange (He/$N_2$) est élevée. En outre, avec la même proportion de bore (4%) dans l'anode, pour la condition qui favorise le dopage des SWCNTs, ce rapport reste supérieur à ceux des deux autres conditions jusqu'à 1,5 mm de l'axe de la décharge. Au-delà de cette distance, ce rapport devient très faible et tend vers celui des deux autres conditions. La ***Figure IV-77*** qui représente une comparaison des profils radiaux de la densité de carbone neutre CI pour différentes conditions (deux proportions de bore, deux proportions d'yttrium et quatre mélanges de gaz) montre

bien qu'à partir de 1,5 mm de l'axe, la densité du carbone neutre devient négligeable (du même ordre de grandeur que la densité du nickel neutre), en raison de la recombinaison de ces atomes pour former des molécules de $C_2$. Ce résultat semble donc indiquer que le rapport de concentration [CI]/[NiI] dans le mécanisme de dopage des SWCNTs n'est à considérer que jusqu'à environ 1,5 mm de l'axe de la décharge.

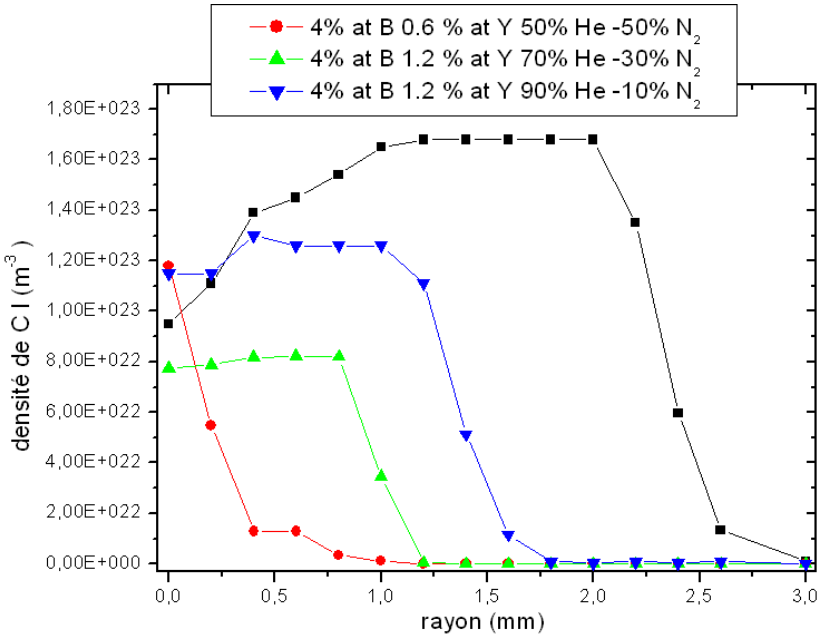



*Figure IV-77 : Profils radiaux de la densité CI de carbone atomique neutre*

Par ailleurs, on peut aussi remarquer que la présence de l'azote dans le plasma conduit à une diminution du rapport [CI]/[NiI]. En effet, la comparaison des deux cas favorables au dopage au bore et dopage au bore et à l'azote (4% B/1,2 % Y ; 100 % He) et (4% B /1,2% Y /90 % He et 10 % $N_2$) respectivement, montre que la valeur axiale de ce rapport diminue nettement (on passe de 700 à moins de 400), ce qui peut expliquer la baisse du rendement en présence d'azote.

### b) Comparaison des profils du rapport de concentration [CI]/[NiI]dans le cas favorable à la synthèse de $C_xB_y$ et $C_xB_yN_z$

- Les comportements des deux courbes favorables au dopage des SWCNTs au bore d'une part, et à l'azote et au bore d'autre part, sont assez similaires et présentent trois parties : une décroissance rapide près de l'axe (jusqu'à environ 0,5 mm de l'axe), un peu plus marquée

pour le $CB_x$ (325 contre 250 pour le $C_xB_yN_z$), suivie d'un plateau plus large pour le $C_xB_yN_z$ et enfin, une décroissance monotone jusqu'à la périphérie de la décharge.

- Au voisinage de l'axe de la décharge, le rapport [CI]/[NiI] favorable au dopage des SWCNTs au bore et à l'azote ($C_xB_yN_z$) est presque deux fois plus faible que celui qui a permis de doper les SWCNTs au bore ($C_xB_y$) ; les valeurs de ce rapport sont d'environ 400 et 700 (***Figure IV-78***) respectivement pour $C_xB_yN_z$ et $C_xB_y$.

- La valeur de [CI]/[NiI] sur l'axe pour la condition favorable au dopage des SWCNTs dopés au bore est presque 2,5 fois plus faible que celle correspondant à l'obtention des SWCNTs purs contre un peu moins d'un facteur 5 dans le cas du dopage des SWCNTs au bore et à l'azote.

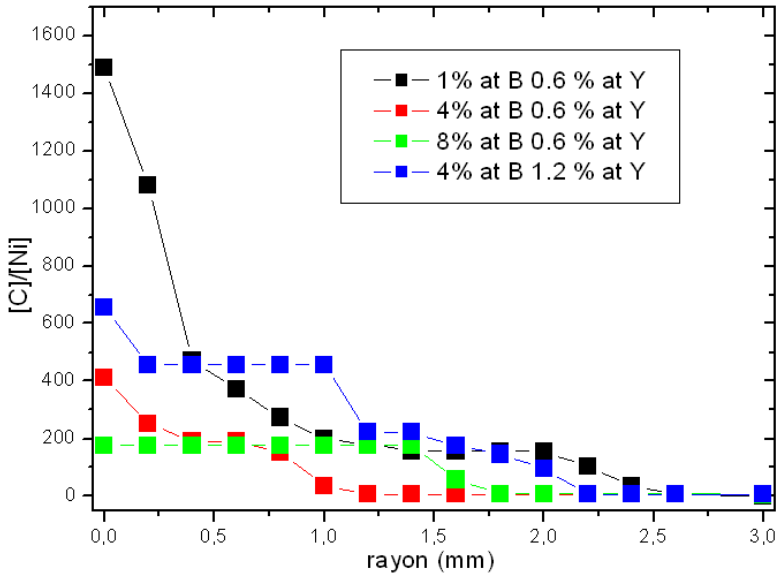



*Figure IV-78 : Profils radiaux du rapport de concentration [C I]/[Ni I] pour le dopage des SWCNTs au bore*

### c) Rapport de concentration [CI]/[BI]

Nous avons reporté sur la ***Figure IV-79*** les profils radiaux du rapport de concentration [CI]/[BI] pour différentes conditions. Même si le rapport [CI]/[BI] dans les mélanges He-$N_2$ qui correspond à la condition favorable au dopage des SWCNTs (4% B, 1,2% Y ; 10%He-90%$N_2$) est légèrement supérieur à ceux des autres conditions, il nous paraît malheureusement difficile d'évoquer un rôle manifeste du rapport [CI]/[BI] à partir de ces résultats.

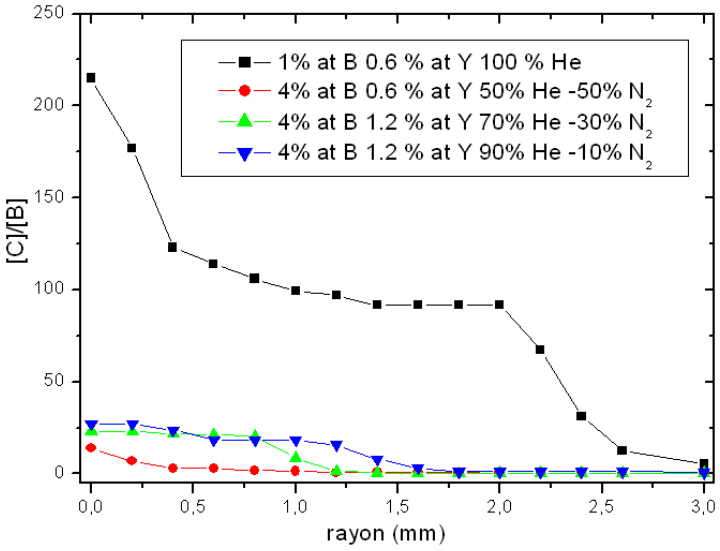



*Figure IV-79 : Profils radiaux du rapport de concentration [C I]/[B I] pour le dopage des SWCNTs au bore et azotes*

### d) Rapport de concentration [CI]/[NI]

On peut constater sur la ***Figure IV-80*** que le rapport [CI]/[NI] diminue au fur et à mesure qu'on augmente la proportion d'azote dans le mélange. La condition favorable au dopage des SWCNTs au bore et à l'azote correspond à la plus faible proportion d'azote dans le mélange et à une valeur du rapport [CI]/[NI] supérieure d'un facteur 10 en moyenne aux autres conditions au-delà de 1,5 mm de l'axe.

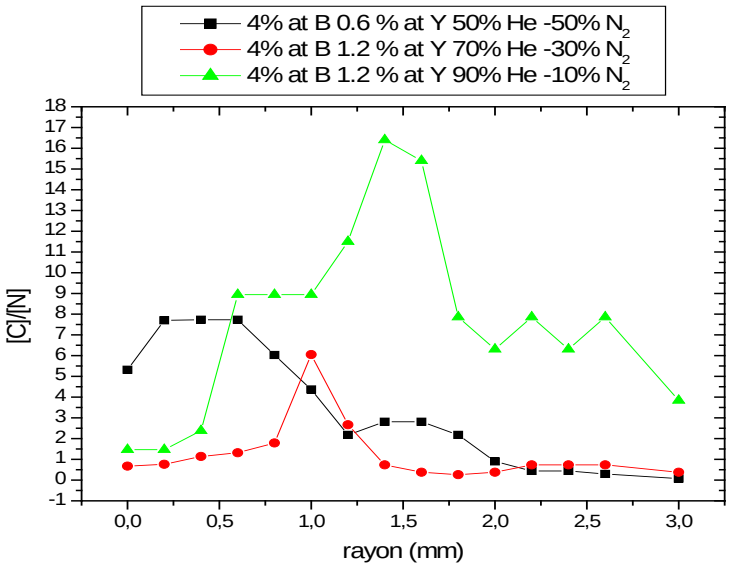



*Figure IV-80 : Profils radiaux du rapport de concentration [CI]/[NI].*

La décroissance de ce rapport vers les bords de l'arc peut s'expliquer par la diminution de la concentration des atomes de carbone neutre (***Figure IV-77***) due à leur recombinaison pour former des radicaux $C_2$ d'une part, et la valeur à peu près constante de NI d'autre part (***Figure IV-81***).

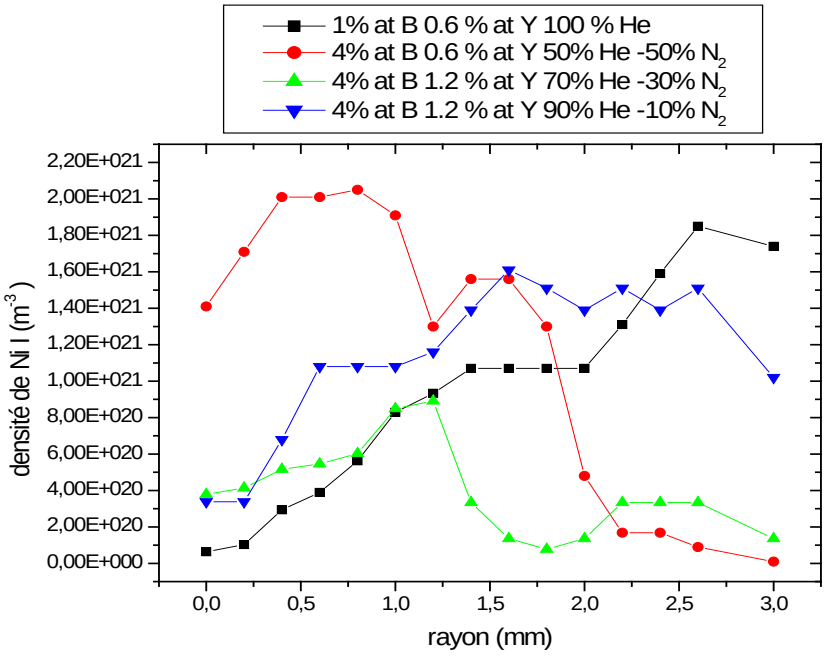



*Figure IV-81 : Profils radiaux de la densité NiI de nickel atomique neutre*

### e) Rapport de concentration des radicaux CN et BN

Pour la condition la plus défavorable au dopage (4% B ;0,6% Y ; 50% He-50% $N_2$), les fortes valeurs de la densité de CN près de l'axe (***Figure IV-82***) semblent confirmer des études dans littérature qui signalent que la présence des radicaux CN peut provoquer l'inhibition de la croissance des nanotubes. En effet, avec cette condition, la recombinaison des atomes de carbone avec des atomes d'azote (dans la partie chaude du plasma) a pour conséquence un appauvrissement en carbone dans le milieu. Par contre, bien que la densité de CN pour le cas favorable au dopage soit presque deux fois plus élevée que celles des autres conditions entre 0,5 mm et 1,5 mm de l'axe, et reste légèrement supérieure mais avec une valeur nettement plus faible au-delà de 1,5 mm, sa présence cependant, ne semble pas affecter la croissance des SWCNTs. Effectivement, compte tenu de la température plus basse en périphérie de la décharge, c'est plutôt la recombinaison entre deux atomes de carbone pour former des radicaux $C_2$ qui sera prépondérante.

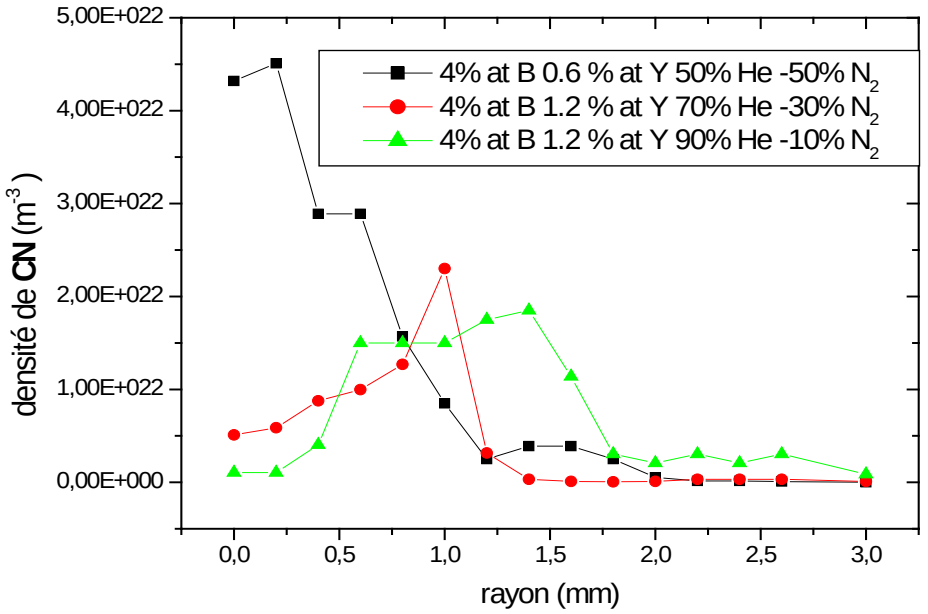



*Figure IV-82 : Profils radiaux de la densité de radicaux CN*

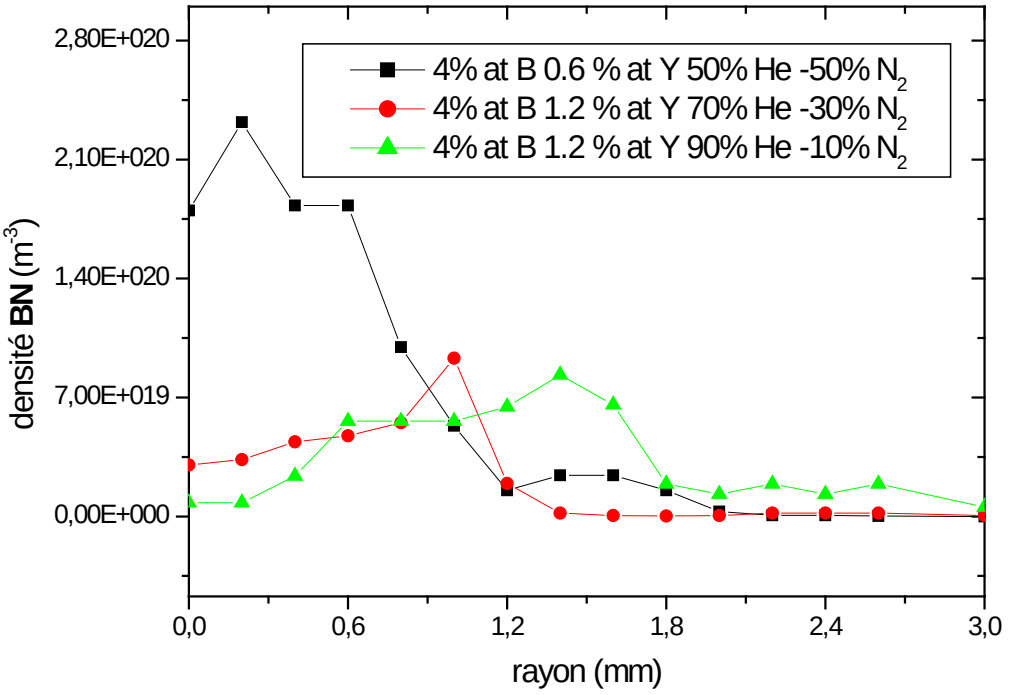



*Figure IV-83 : Profils radiaux de la densité de radicaux BN*

Contrairement au cas du CN que nous venons de voir, pour les radicaux de BN, si on suppose que le mécanisme de substitution s'opère pendant la croissance, on voit sur les ***Figure IV-83*** et ***IV-84*** (la ***Figure IV-84*** représente un « zoom » à la périphérie du plasma), que pour la condition favorable au dopage, la densité de BN est plus importante (environ un ordre de grandeur) que celles des autres cas. Il nous paraît donc légitime de supposer que la forte présence des radicaux BN en périphérie du plasma peut justifier la substitution et favoriser l'insertion de BN dans les nanotubes durant leur croissance.

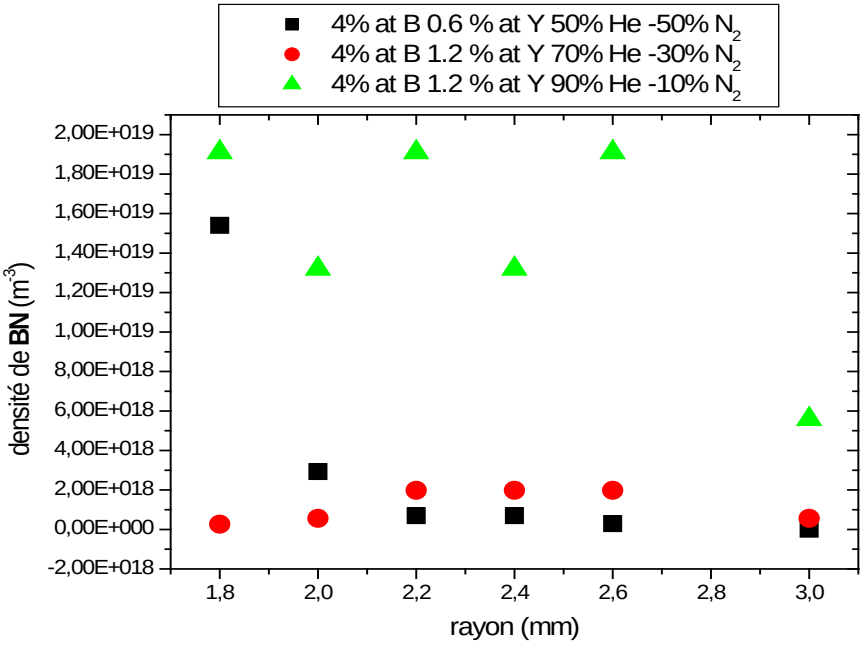



Figure IV-84 : *Profils radiaux de la densité des radicaux BN en périphérie de la décharge*

### IV.2.6. Conclusions (2ème partie)

Nous avons présenté dans cette partie l'ensemble des investigations que nous avons menées sur la synthèse des nanotubes dopés au bore et à l'azote. Nous avons d'abord étudié l'influence de la proportion de h-BN sur la synthèse des SWCNTs. Nous avons vu que l'augmentation de la quantité d'yttrium n'a pas permis d'améliorer le rendement en SWCNTs contrairement au cas où le bore seul est utilisé. Par ailleurs, le profil de température relatif à la condition (0,6%at Ni ; 0,6 Y et 4%at BN) est très proche du cas de référence ;

Nos analyses par microscopie semblent indiquer que l'insertion du bore en présence d'azote est plus facile. Parallèlement, nous avons vu la formation de plaquettes ou coques qui contiennent de nitrure de bore dans sa phase hexagonale; les signaux de bore et d'azote associés aux nanotubes ont été observés. Cependant, ce résultat ne nous a pas paru probant à cause de la faible teneur en azote et bore dans les nanotubes. Pour cette raison, nous avons orienté notre investigation vers l'utilisation de l'azote gazeux.

Avec l'échantillon 4% B ; 1,2% at ; 10% $N_2$, l'environnement chimique autour des atomes de B et N dans les nanotubes a montré l'existence des différentes combinaisons possibles B-C, B-N, N-C associé aux nanotubes. Il peut être difficile de distinguer clairement les liaisons BN dans h-BN de ces mêmes liaisons dans la structure hybride BCN, mais l'évidence des configurations N-B et N-C dans les spectres N 1s, associée à l'évidence d'une configuration B-C en structure $sp^2$ nous fait conclure à l'existence de BN engagé dans une structure BCN graphénique. De plus, grâce aux spectres EELS dans lequel le signal autour de B est un signal de h-BN et aux spectres XPS dans lesquels la majorité des liaisons sont de type B-N, on peut dire que la ségrégation des domaines C et h-BN dans une même structure est la plus probable. Ce phénomène de ségrégation C-BN est attendu d'après le diagramme de phase ternaire C-B-N. De plus, les liaisons C-B (2,59eV) et C-N (2,83eV) sont moins fortes que les liaisons C-C (3,7eV) et B-N (4eV). Il est donc énergétiquement plus favorable, d'avoir des structures qui minimisent le nombre des liaisons C-B et C-N contre les liaisons C-C et B-N ; ceci est bien en accord avec nos analyses XPS [Eno-1].

## IV.3. Troisième partie : Graphène

### IV.3.1. Synthèse

Parmi les sous-produits de synthèse nous avons pu observer dans certaines conditions la formation de flocons de graphènes (**Figure IV-85**). Ceci était surprenant parce que l'arc est plutôt connu pour favoriser la formation de structures graphéniques fermées (fullerènes ; SWCNTs et SWCNTs) à cause de la présence des hétérocycles (pentagones et heptagones) [Mon-1] dans les structures graphéniques, et du cas défavorable que représente la présence de liaisons pendantes dans des conditions de croissance en atmosphère réduite. La qualité et la structure d'empilement des couches de graphène ont été caractérisées par microscopie électronique en mode Franges de Réseau, et quelques images sont présentées dans les **Figure IV-86** ***A*** à ***IV-86 C***. Les plis permettent de visualiser le nombre de graphènes impliqués dans les flocons, allant de ~4 à 8, ainsi que leur nanotexture, de très bonne qualité (autrement dit, les graphènes vus sur la tranche apparaissent raides, comme dans le graphite). La diffraction électronique (**Figure IV-87**) correspond à une structure d'empilement turbostratique puisque, en sus de la périodicité de l'empilement, qui génère la réflexion *002*, seules sont présentes les réflexions à deux indices *hk* émanant des périodicités élémentaires dans le plan de graphène unique, *10* et *11* (c'est l'absence de périodicité autre que celles dans le plan (à part celle de l'empilement) qui fait que ces dernières ne sont référencées que par deux indices seulement) alors qu'un empilement de type Bernal (ABAB) comme dans le graphite aurait généré également les réflexions correspondant à des familles de plan obliques, comme *101* et *112*. En accord avec la nature turbostratique de cette structure, ces réflexions présentent un profil de bande asymétrique (plus intense vers les petits angles, et d'intensité plus graduellement décroissante vers les grands angles), et forment des cercles complets : les graphènes des flocons sont donc empilés les uns sur les autres sans relation d'orientation.

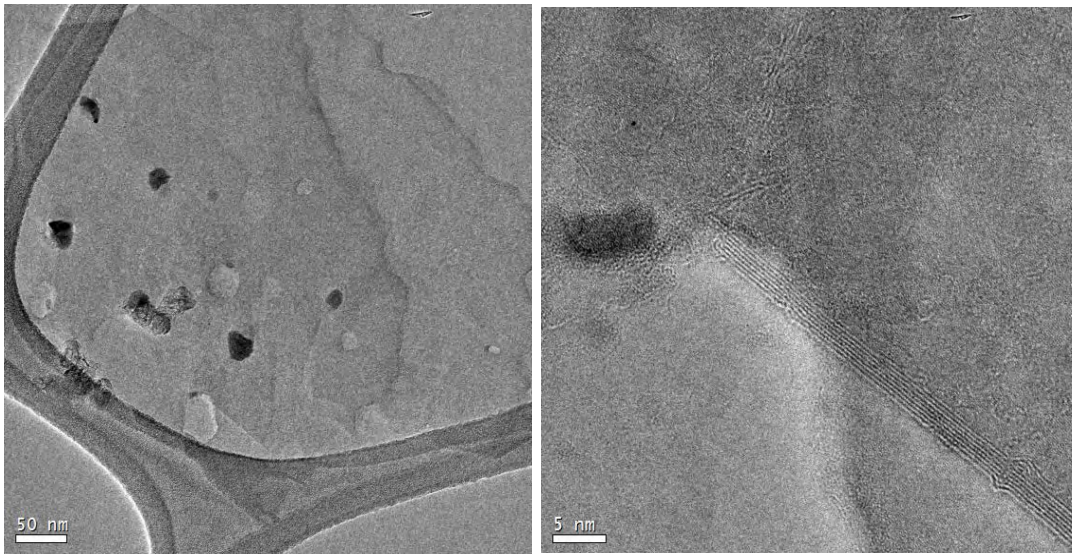



*Figure IV-85 : Images MET de flocons de graphène synthétisés avec une anode à 4%at B ; 0,6%at Ni ; 0,6%at Y (conditions du tableau V-12 (100%He)*

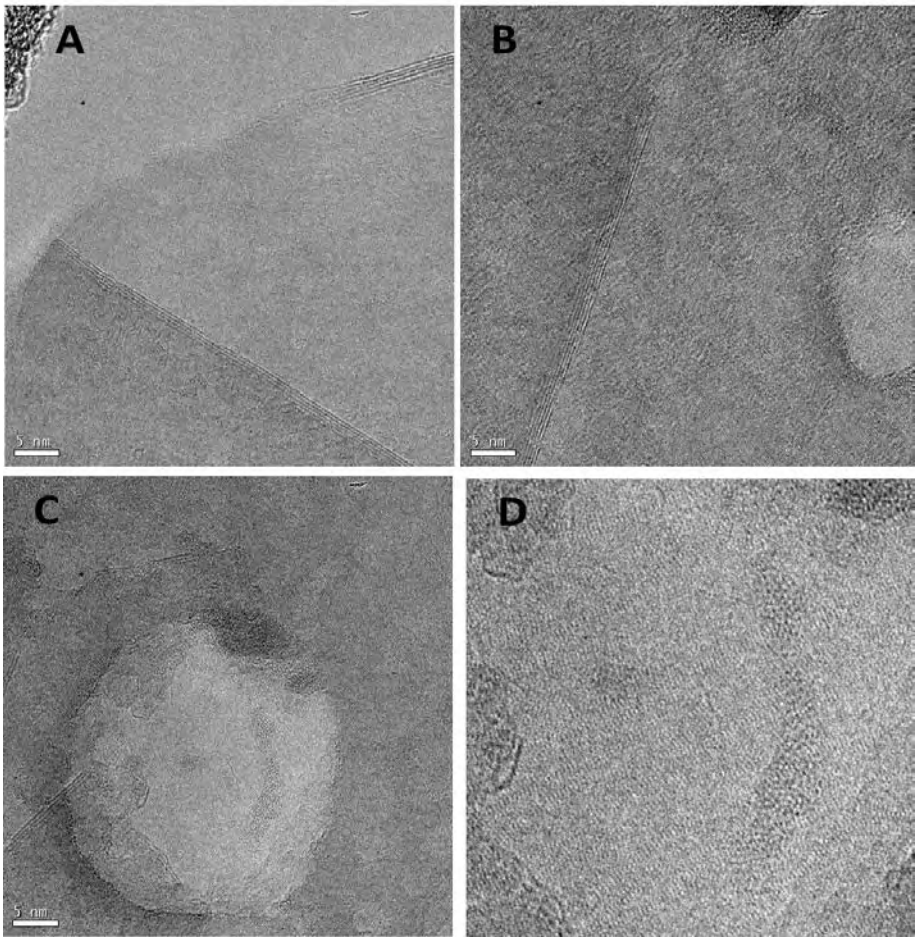



*Figure IV-86* : *A) à C) : Images MET en mode franges de réseau sur des plis de graphènes dans l'échantillon synthétisé avec 4%at B ; 0,6%at Ni ; 0,6 %at Y (conditions du* Tableau IV-3*) ; D) zoom sur la partie centrale de la figure C.*

Cette superposition de réseaux identiques (les graphènes) en désorientation rotationnelle est vraisemblablement responsable des nombreux systèmes de franges courtes visibles à fort grandissement sur des graphènes vus 'à plat' (phénomène de moirés, **Figure IV-86*D***).

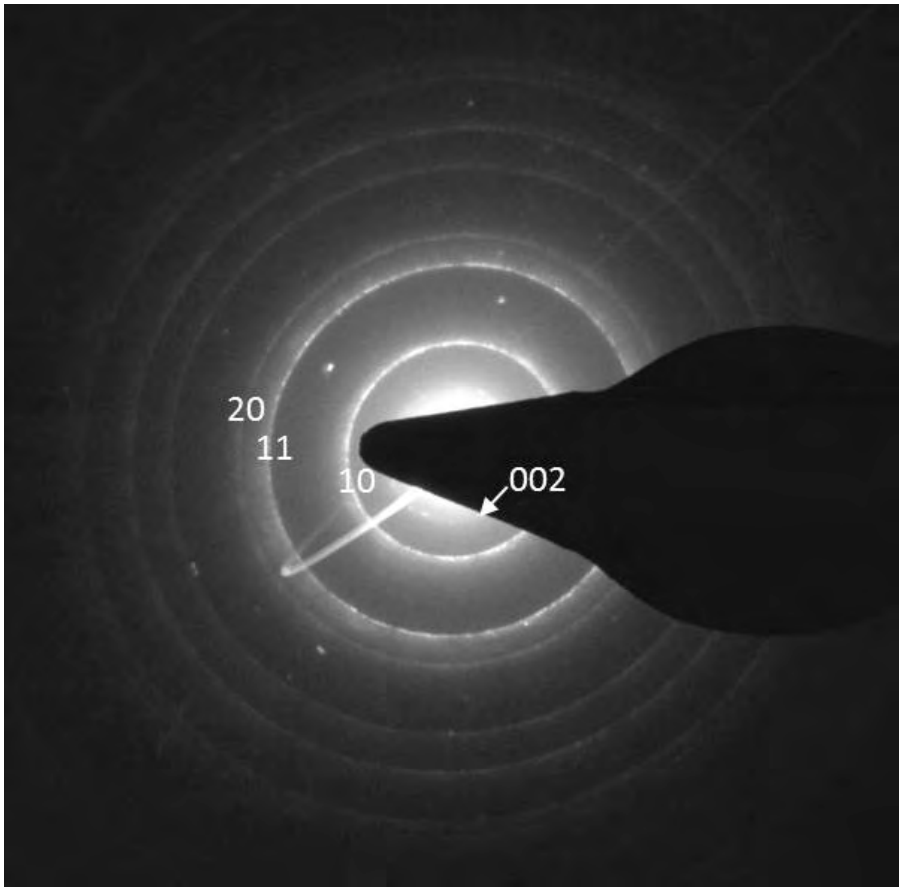



*Figure IV-87 : diagramme de diffraction électronique sur des flocons de graphènes. Les réflexions indexées donnent l'échelle. Les taches ponctuelles isolées ne viennent pas de phases carbonées (mais vraisemblablement de particules de catalyseur, ou du bord d'un barreau de la grille-support en cuivre)*

Le fait que les flocons de graphène aient pu être caractérisés comme étant de structure turbostratique est important car il permet d'exclure que ces feuillets soient simplement arrachés à l'anode ou à la cathode (qui sont à base de graphite) en présence de l'arc. Et puisque les conditions de synthèse incluaient la présence de bore, des études par EELS sur ces échantillons en ciblant les feuillets de graphène. Notons que dans ces conditions la formation de SWCNTs est très limitée, leur présence étant rarement observée.

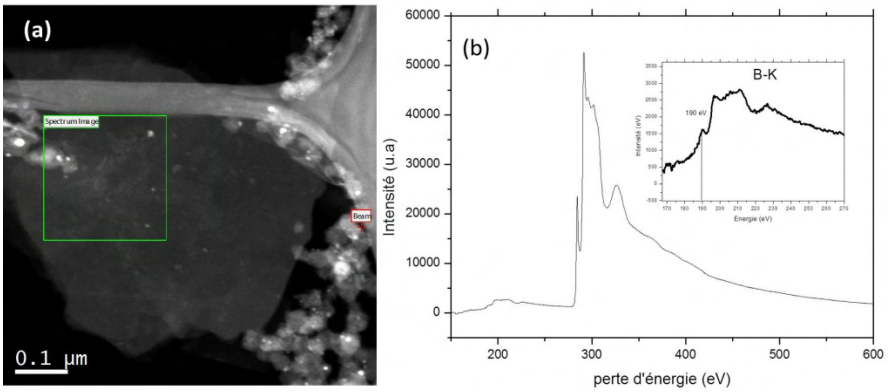



*Figure IV-88*: *(a) Image HAADF d'un flocon de graphènes et (b) spectre EELS correspondant. En encart : zoom sur le seuil K du bore.*

Dans la ***Figure IV-88*** le seuil K du carbone se caractérise par un pic π* très intense à 284,5eV, comparativement plus intense que dans les SWCNTs, ce qui se relie à l'excellente qualité nanotexturale des graphènes et à l'absence de distorsion des angles de liaisons C-C (dans les SWCNTs, les angles C-C ne sont pas coplanaires). Le bore présente aussi un pic π*, moins intense dont la position en énergie est très proche de celle observée dans un $CB_x$ graphénique. Néanmoins la forme du seuil est différente, et présente en fait une forme particulière qui n'a jamais été rapportée dans la littérature. Des analyses à l'aide d'un équipement plus performant ont été réalisées par R. Arenal (INA, Saragosse) sur cet échantillon. Des exemples de spectres obtenus sont présentés dans la ***Figure IV-89***.

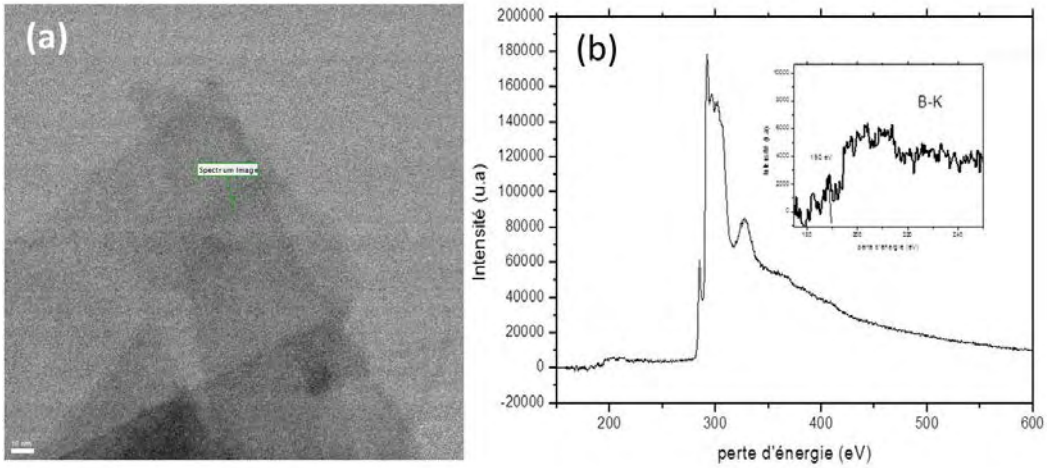



*Figure IV-89 : (a) Image en mode champ clair des flocons de graphènes sur lesquelles a été effectué le spectre EELS correspondant donné en (b). L'encart est un zoom sur le seuil K du bore.*

La même signature a été observée (***Figure IV-89b***) sur ces flocons analysés à l'INA de Saragosse que pour les flocons analysés en **Figure IV-88**. Une possibilité est que l'allure spécifique du seuil du bore résulte d'une superposition des plusieurs signaux, en particulier celui du seuil $M_{4,5}$ de l'yttrium qui trouve aussi dans cette région. En effet, les nanoparticules qui présentent une forte différence de contraste dans l'image HAADF de la ***Figure IV-88*** sont des nanoparticules de $Y_2O_3$, comme les identifient leur spectre EELS (***Figure IV-90***). On peut néanmoins se demander pourquoi les graphènes seraient la seule phase à présenter cette contribution d'yttrium, les nanoparticules de catalyseurs étant partout présentes dans les produits formés et les échantillons analysés alors que cette contribution de l'yttrium au niveau des seuils K du bore n'a jamais été observée dans tous les spectres d'autres phases incluant du bore. De plus, même en cas d'une contribution de l'yttrium, la présence d'une partie du bore en configuration graphénique révélée par la présence du pic π* à 190eV ne semble pas pouvoir être contredite.

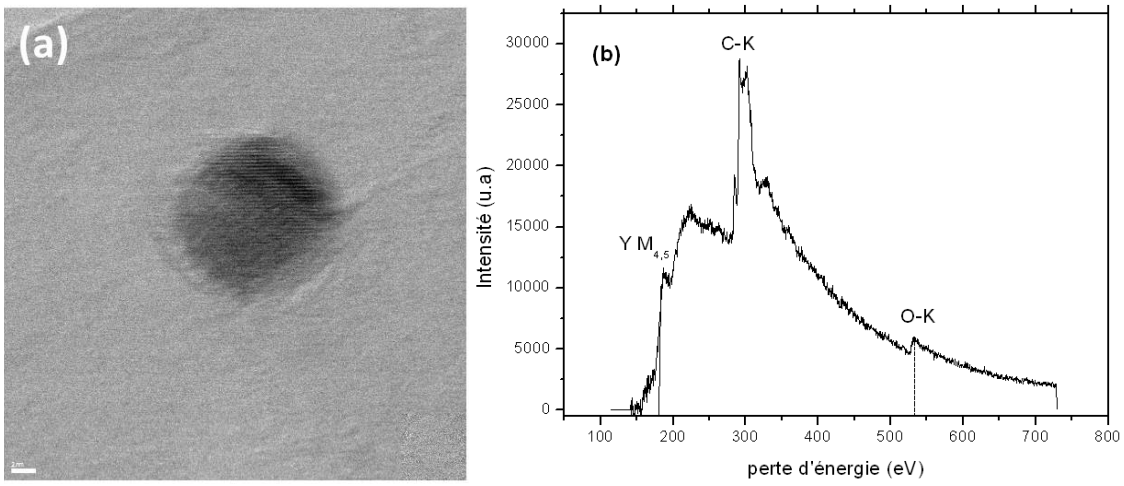



*Figure IV-90 : (a) Image en champ clair d'une nanoparticule de $Y_2O_3$ superposée à un flocon de graphènes ; (b) spectre EELS correspondant.*

Nous avons repris ces même conditions et puisque le Chapitre V-Partie 2 a montré que l'ajout d'une petite quantité d'azote favorise la formation de h-BN et éventuellement le dopage au bore et à l'azote des structures graphéniques, nous avons repris ces conditions favorables à la formation de flocons de graphènes (4%at. B ; 0,6%at. Ni ; 0,6%at. Y, I = 80 A) et ajouté au procédé 10% $N_2$ (+90% He). Bien que l'apport d'azote soit en principe défavorable à la formation de carbones graphéniques (voir les résultats du § IV.2.3), la présence de cette petite quantité d'azote ne semble pas avoir affecté la formation des flocons de graphène. Des images MET sont présentées sur la ***Figure IV-91***.

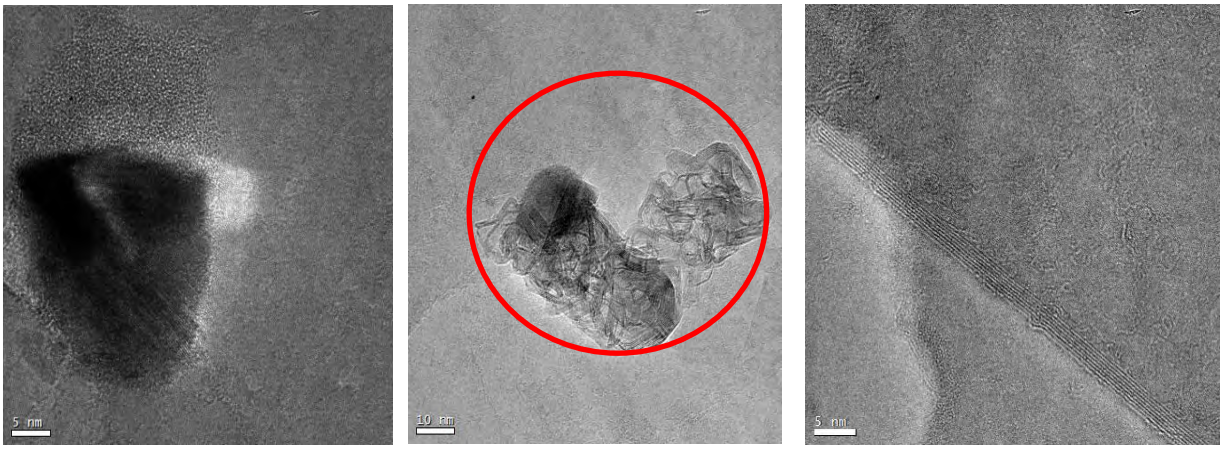



*Figure IV-91 : images MET de flocons de graphène synthétisés dans les conditions (4%at. B ; 0,6%at. Ni ; 0,6%at. Y, I = 80 A, 90%He-/10% $N_2$ ). En (a), deux particules de carbone microporeux sont posées sur un flocon de graphène.*

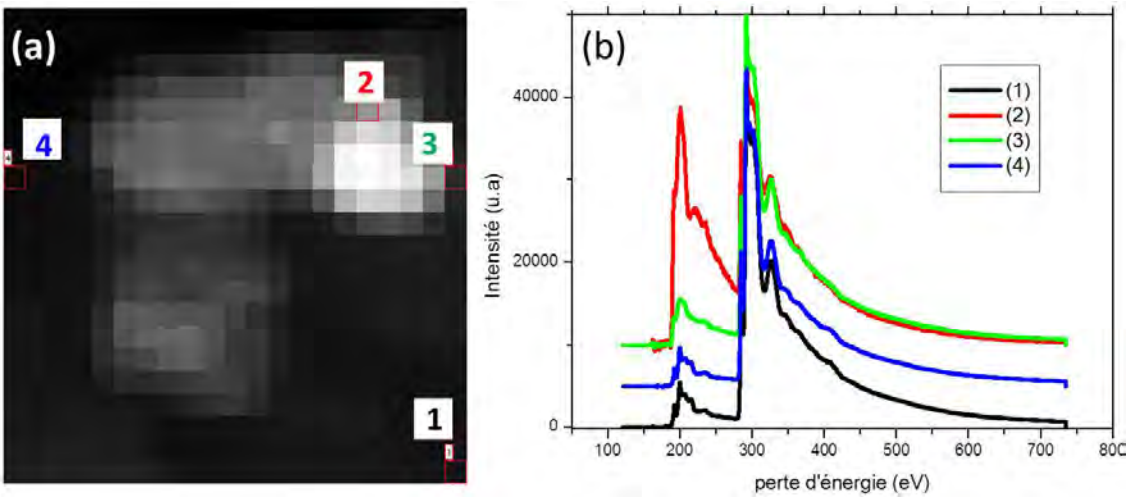



*Figure IV-92 : (a) Image HAADF et (b) spectre image, enregistré sur la zone indiquée par le cercle rouge dans la Figure IV-91(les particules de carbone microporeux disposées en L ont servi de repère de localisation).*

L'analyse EELS de la ***Figure IV-92*** montre une structure très similaire à h-BN en dehors des particules de carbone microporeux disposées en L : les seuils d'absorption du bore (***Figure IV-93***) sont analogues à ceux dans h-BN discuté dans les paragraphes précédents (§IV.2.4).ce qui permet de proposer que les atomes de carbone sont substitués par des atomes de bore et d'azote, possiblement en îlot dans la structure graphénique.

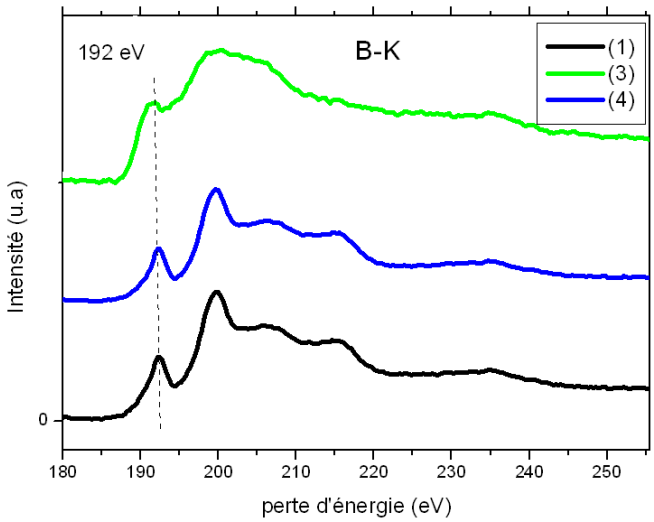



*Figure IV-93 : Structure fine de bore dans les zones numérotées 1, 3 et 4 de la Figure IV-92*

### IV.3.2. Caractéristiques du plasma

Dans la logique de ce travail, nous nous sommes intéressés aux caractéristiques du plasma pour tenter de comprendre les conditions favorables et les mécanismes de croissance associés à la formation de ces graphènes dopés.

#### a) Profils de température

Nous avons reporté sur la ***Figure IV-94*** les profils de températures pour les deux proportions de bore 1 et 4 % B associées à 0,6 % Ni ; 0,6 % Y. (rappelons que 1% B correspond à la condition qui donne un bon rendement en SWCNTs purs et 4 % donne des nanoflocons de graphène).

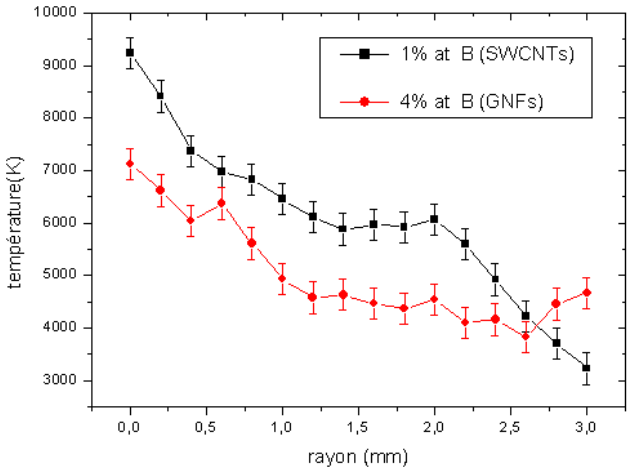



*Figure IV-94 : profils de température pour deux conditions 1% at B (SWCNTs purs) et 4% at B (nanoflocons de graphène)*

Le refroidissement du plasma est clairement plus important dans le cas favorable à la formation de SWCNTs. En outre, la température axiale correspondante est la plus élevée (on observe un écart d'environ 2500 K entre les deux conditions)

Par ailleurs, on peut constater que dans le cas où on assiste à la formation des graphènes, le profil présente un gradient jusqu'à environ 1 mm de l'axe de la décharge suivi d'une décroissance plus lente avec une température moyenne de 4500 K. Cette température est très proche de la température de nucléation homogène des nanoparticules de carbone reportée dans la littérature [Meu-1].

### b) Densité de C2

Nous avons reporté sur la ***Figure IV-95*** les profils de densité de $C_2$ pour les deux conditions étudiées ci-dessus. Ce résultat est surprenant car, bien que le taux d'érosion de l'anode dans cette condition soit quasiment identique à celui en présence de 4%at de bore, dans ce dernier cas nous n'avons cependant pas noté la moindre présence de SWCNTs. On peut noter que sur les bords de la décharge, la densité de $C_2$ avec 4%at de bore est presque trois fois plus faible que celle obtenue avec 1%at de bore. En fait, cet appauvrissement en $C_2$ observé avec 4% at de bore se fait au profit de la formation de flocons de graphène à travers la recombinaison des atomes de carbone (comme nous l'avions déjà évoqué auparavant).

Si on suppose que la nucléation se fait dans la gamme de température 3000 K-5000 K, comme évoqué dans les travaux de J.L. Meunier [Meu-1], ceci correspond à la distance de 1mm de l'axe de décharge, région où on observe le plus important écart entre les densités de $C_2$ dans les deux conditions.

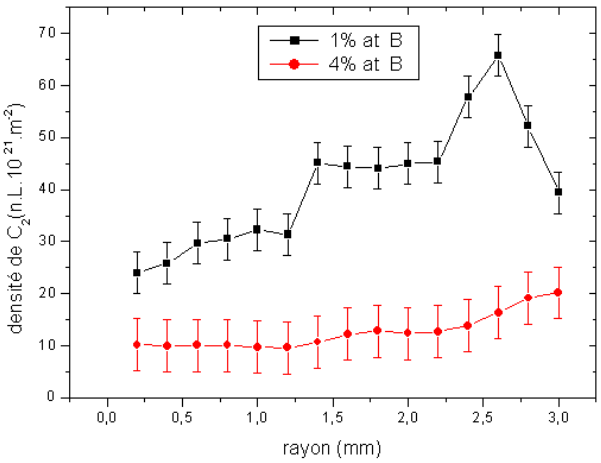



*Figure IV-95: Profils de densités $C_2$ pour les deux conditions 1% at B (SWCNTs purs) et 4% at B (nanoflocons de graphène)*

### IV.3.3. Conclusions (3ème partie)

Nous avons vu que des flocons de graphène peuvent être synthétisés au sein du plasma. Nous avons vu également que le bore et l'azote peuvent être dans le réseau graphénique. Quant au bore seul, en l'absence de référence expérimentale adéquate dans la littérature, il reste à comparer avec des travaux théoriques pour affirmer le dopage.

Les mécanismes de formation de graphènes de telles dimensions dans l'arc restent à déterminer. Il ne semble pas qu'il y ait intervention d'un catalyseur, ni croissance sur un substrat comme dans le cas de processus inhomogènes.

Enfin, on peut penser à une nucléation homogène des nanoparticules de carbone si on se réfère à la littérature qui prévoit ce mécanisme dans la gamme de température 3000K-5000K, étant donné que le profil de température correspondant à cette condition présentait un profil quasiment plat dans cette gamme.

# *Conclusion Générale*

Les travaux présentés dans ce mémoire de thèse ont permis de démontrer la faisabilité de synthétiser des nanotubes de carbone monoparois purs (SWCNTs) ou hétéro-substitués dans des proportions variées ($CB_x$ ou $C_xB_yN_z$) par la technique de l'arc électrique. Celle-ci présente l'avantage sur les techniques CVD d'être facile de mise en œuvre, très versatile dans le choix des précurseurs (solides ou gazeux, en jouant sur la composition de l'anode et/ou sur celle de l'atmosphère), et de permettre de produire, le cas échéant en même temps dans des zones séparées du réacteur, une grande variété de produits en termes de morphologies (nanopoudres, nanocapsules, nanotubes mono-, bi-, ou multi-parois) et de composition. En ce sens, cette technique est une méthode idéale pour synthétiser des matériaux modèles, afin d'ultérieurement guider vers les compositions à rechercher les méthodes de synthèse davantage adaptées à la production de masse, comme la CVD, mais aussi les torches à plasma.

Nous nous sommes appuyés sur les travaux antérieurs développés dans notre équipe avec le même dispositif (chapitre 2) pour la synthèse des nanotubes de carbone purs et des nanotubes hétérogènes dopés à l'azote du type $CN_x$.

L'effet des paramètres agissant sur la synthèse des nanotubes a été étudié afin d'identifier les conditions optimales de synthèse. Ceci a été développé suivant deux directions complémentaires : i) la caractérisation détaillée des nanomatériaux synthétisés par différentes techniques : microscopie électronique en transmission (HRTEM); spectroscopie de pertes d'énergie des électrons (EELS) et spectroscopie des photo-électrons (XPS) et ii) le diagnostic in-situ des propriétés de plasma (température et concentrations des espèces) et la caractérisation en température de la zone de croissance des nanotubes.

L'objectif principal de ce travail était de définir les conditions opératoires permettant cette synthèse en corrélant les propriétés de trois régions d'intérêt : la zone anodique concernée par l'interaction arc-anode, le milieu plasma dont les caractéristiques dépendent de son degré de contamination par les vapeurs des éléments issues de l'érosion de l'anode et enfin, la zone de croissance des NTCs située au proche voisinage de la cathode.

Au cours de nos expériences sur la synthèse des nanotubes de type $CB_x$, nous avons étudié le rôle de différents paramètres (la proportion de bore et la proportion des catalyseurs dans l'anode, les mélanges de gaz et le courant) dans un but d'optimisation.

Parmi les résultats qui méritent d'être soulignés, nous avons mis en évidence que la présence de bore réduit sensiblement le rendement en SWCNTs, ce qui pouvait être surprenant au premier abord puisque le bore est connu comme un promoteur de graphitation, et nous en avons expliqué les raisons. Nous avons en effet pu voir que sa présence a pour conséquence de refroidir le plasma. Avec une faible proportion de bore (1% at.B) dans l'anode, la température du plasma sur l'axe de la décharge est d'environ 9000 K pour décroître ensuite de façon monotone et atteindre 6000 K sur les bords. Avec une forte proportion de bore (8% at B), le profil radial de la température est quasiment plat avec une température moyenne de 5000 K. Le bore peut donc jouer un rôle inhibiteur sur la croissance des SWCNTs, et ce rôle est physique et indirect (car en amont de la zone de croissance) plutôt que chimique et direct (par un empoisonnement du catalyseur par exemple).

Les résultats obtenus à l'issue de nombreuses études systématiques nous ont conduits à la conclusion suivante : un profil de température qui présente un gradient très marqué sur tout le rayon, associé à une température axiale élevée est une condition nécessaire pour la synthèse des SWCNTs. D'autre part, l'ajout de l'yttrium a permis aussi d'obtenir des SWCNTs dopés. Nous avons en effet constaté que l'ajout d'yttrium permet de compenser le refroidissement du milieu plasma dû à la présence du bore. Nous avons expliqué ces deux effets antagonistes sur la température du plasma à partir de la modification notable des propriétés électriques (conductivité) de l'anode en présence de ces deux éléments.

Nous avons mis en évidence le rôle d'une valeur élevée de la densité de $C_2$ et qui tend à croître de façon significative vers les bords pour favoriser la synthèse des SWCNTs purs et aussi des SWCNTs dopés. On peut signaler que, les SWCNTs formés en présence d'une forte proportion de bore dans l'anode sont systématiquement dopés.

Nous avons ensuite montré le rôle d'un rapport élevé de [CI]/[NiI] sur le rendement de la synthèse des SWCNTs (purs ou dopés). Une diminution de ce rapport avec l'augmentation de la proportion de bore peut être compensée par l'augmentation de la proportion d'yttrium.

Les analyses chimiques locales par EELS et globales par XPS ont mis en évidence des signatures du bore dans le réseau graphénique de faisceaux de SWCNTs avec une teneur comprise entre 0,5 et 1% at.

Pour la synthèse des nanotubes hétérogènes du type $C_xB_yN_z$, nous avons effectué des études détaillées en utilisant trois sources d'azote, dont deux sont des gaz (azote gazeux et l'air) et la troisième le nitrure de bore (BN) dans sa forme solide. Pour le bore, nous avons utilisé du bore dans sa forme solide dans deux composés (nitrure et carbure).

Nous avons constaté que l'utilisation de l'air comme gaz plasmagène n'est pas favorable à la synthèse car il conduit à une absence quasi totale des SWCNTs dans les produits de synthèse. En revanche, l'utilisation de 4 % at de bore sous forme de nitrure de bore a permis d'obtenir un bon rendement en SWCNTs sur lesquels nous avons identifié un signal de bore très similaire à celui dans $CB_x$. Par contre, aucune trace d'azote n'a été détectée sur ces fagots de SWCNTs. Avec l'augmentation de la proportion de BN (8% at B sous forme BN), nous avons assisté à la formation de nitrure de bore dans une forme hexagonale, mais malheureusement la croissance des SWCNTs est fortement inhibée. L'ajout de l'yttrium avec 4% BN n'a pas affecté le rendement en SWCNTs comme nous l'avons constaté avec l'utilisation du carbure de bore pour la synthèse des SWCNTs dopés au bore. Nous avons noté que l'utilisation de nitrure de bore est corrélée avec une élévation relative de la température du plasma. Avec l'augmentation de la proportion d'yttrium, nous avons également détecté de l'azote et du bore sur des fagots de SWCNTs malheureusement enrobés d'une gaine d'une phase amorphe en carbone ou riche en carbone. En outre, le signal du bore présente une liaison avec le signal du bore lié à l'oxygène, empêchant de confirmer un succès de la substitution.

Avec cette même proportion d'yttrium et en utilisant de l'azote gazeux, nous avons assisté à la formation de SWCNTs dopés. Les résultats EELS ont montré un signal très similaire à celui de h-BN, ce qui nous a incités à penser que la substitution est sous forme d'ilots 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, ce qui nous a permis de confirmer que les ilots de BN sont en substitution.

Nous avons également montré que le rapport [CI]/[NiI] joue un rôle essentiel dans la formation des SWCNTs, confirmant notre hypothèse dans la synthèse de $CB_x$

Enfin nous avons vu la possibilité de synthétiser des graphènes dopés in-situ par arc électrique. Les mécanismes de formation restent à déterminer mais il ne semble pas qu'il y ait ni intervention d'un catalyseur, ni croissance sur un substrat comme dans le cas des processus inhomogènes.

## Quelques Perspectives

### i) **Matériaux**

*Analyses structurales et chimiques complémentaires :* Pour la synthèse des SWCNTs purs ou dopés par arc électrique, la validation d'un modèle de croissance est soumise aux résultats d'analyses complémentaires qu'il est nécessaire d'effectuer, plus précisement des analyses chimiques des nanoparticules à l'origine de la croissance des nanotubes. Nous avons également fait des synthèses avec différentes proportions des catalyseurs en présence des dopants qui ont permis la synthèse de $SW(C_xB_yN_z)NTs$ à rendement variable. Il sera intéressant à l'avenir d'étudier l'influence de ces proportions - d'abord sans présence des dopants - sur le rendement et la qualité des SWCNTs pour tirer des conclusions concernant (i) l'effet de ces catalyseurs dans la méthode de l'arc électrique ; (ii) la nature chimique des nanoparticules qui sont à l'origine de la croissance (reflète-t-elle toujours celle des mélanges utilisés (Ni/Y ou Ni/Co) et leur proportion ?) ; (iii) la variation de ces proportions avec le rendement de croissance à l'échelle locale.

*Simulations numériques :* En raison de l'absence de références concernant le dopage au bore des SWCNTs, il nous paraît intéressant de confronter les résultats de nos analyses fines obtenues en EELS à des simulations ab-initio de densités d'états locales projetées. A cet égard, un travail visant à simuler les spectres EELS de graphènes dopés par B et/ou N a été initié au CEMES (Toulouse).

*Propriétés :* Il serait intéressant de procéder à des mesures des propriétés de transport et éventuellement de magnéto-transport des SWCNTs substitués obtenus en les intégrant dans des dispositifs à nanotube unique de type FET (transistor à effet de champ). Ceci peut pourra par exemple être mené en collaboration avec le Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses (LNCMI) de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, qui fait partie du Réseau Nanocarbones Toulousain (RNT) dont notre équipe est également membre.

Ce travail de mesures pourrait être avantageusement couplé à une étude des relations entre structure et propriétés électroniques des SWCNTs dopés, surtout si le montage FET des SWCNTs dopés peut être réalisé sur des membranes transparentes aux électrons puis disposé dans un porte-objet instrumenté pour MET (disponible au CEMES). On pourrait étudier de quelle façon la présence d'atomes d'azote ou de petits domaines de BN en substitution au carbone affectent les propriétés électroniques et optiques de ces nanotubes. La localisation des hétéroatomes ou les nanodomaines pourrait être effectuée par des images de résolution atomique des tubes en microscopie à effet tunnel ou par HAADF haute résolution (possible au Centre Raimond Castaing de Toulouse) puis les modifications de la densité d'états locale induite par ces atomes pourraient être étudiées en spectroscopie tunnel (STS). Ces mesures devront également etre corrélées à des analyses en spectroscopie EELS.

ii) **Plasmas**

*Caractérisation du plasma :* L'amélioration du rendement en SWCNTs pourrait passer par la détermination expérimentale des valeurs locales de températures ainsi que de densités et de champs de concentration des espèces, voire par l'exploration du rôle d'autres paramètres non considérés dans ce travail ( anodes homogènes , forts courants …).

Outre l'aspect expérimental prépondérant, afin d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes, cette caractérisation pourrait s'appuyer sur des travaux de calcul notamment (i) le calcul de composition à deux températures pour la prise en compte de l'existence des écarts à l'ETL, (ii) le calcul du rayonnement du plasma pour quantifier son rôle sur la zone de croissance, (iii) le développement d'un calcul de cinétique chimique, enfin (iv) une étude plus approfondie du transfert d'énergie (interaction) entre l'arc et le matériau d'anode pour mieux appréhender le mécanisme d'érosion de ce dernier.

**iii) Nouveaux systèmes**

Il conviendrait d'étudier la faisabilité de la synthèse de SWCNTs ou d'autres nanocarbones incluant d'autres dopants prédits capables de s'insérer dans le réseau graphénique, comme P et S, toujours par la méthode arc électrique. En parallèle, il serait intéressant de développer nos résultats préliminaires et de faire une étude plus approfondie et systématique sur la synthèse de graphènes (dopés ou non) par la méthode de l'arc en relation avec les propriétés du plasma afin de comprendre d'avantage les mécanismes de croissance de ce matériau.

**iv) Procédé**

Certaines expériences préliminaires réalisées dans l'équipe ont montré, en accord avec la litérature, la possibilité de synthétiser des nanotubes de carbone à l'aide d'une torche à plasma DC (~3kW), procédé davantage compatible avec les exigences de rendement et de rentabilité d'une production en masse. Dans une prochaine étape, parmi les perspectives envisagées, nous nous proposons donc d'étudier la synthèse en continue de NTCs dopés en utilisant un dispositif par torche à plasma. L'expérience acquise durant cette thèse et celles qui ont précédé, en particulier la connaissances des relations entre les propriétés des plasmas générés et les caractéristiques des matériaux formés formeront une base solide pour une telle étude.

*Annexe I : spectroscopie d'émission des bandes moléculaires : La bande de Swan.*

L'exploitation de la bande de Swan $C_2(0,0)$ a un double intérêt : d'une part, elle permet de calculer la densité de la molécule $C_2$ qui, selon certains mécanismes de formation serait la source de la synthèse des nanotubes [Gam-1], [Are-2], [Are-3], [Xia-1], [Sco-2] ; d'autre part, elle nous permet d'accéder à la température des particules lourdes, qui couplée à la température d'excitation, pourrait donner une idée du rôle des écarts à l'équilibre dans la croissance des nanotubes.

La bande de Swan correspond aux transitions entre le niveau d $^3\Pi_g$ situé à 2,48 eV et le niveau a $^3\Pi_u$ à 0,09eV représentées sur la ***Figure I-1*** (les énergies étant rapportées au niveau $v$=0, $J$=0 de l'état électronique fondamental). Les états $\Pi$ sont des états pour lesquels le nombre quantique $\Lambda$ associé à la projection du moment angulaire électronique L sur l'axe intermoléculaire est égal à 1. De plus un état $^3\Pi$ est un état électronique triplet. Le nombre quantique S associé à la résultante des spins électroniques satisfait à :

$$2S+1=3 \quad S=1 \qquad \text{(I-1)}$$

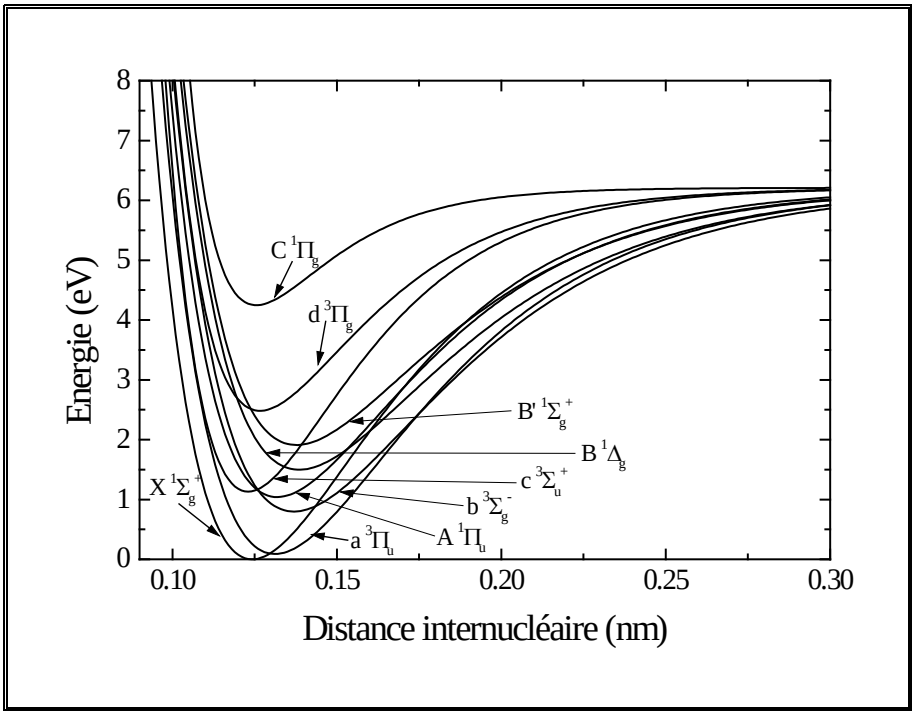



*Figure I-1 : Diagramme énergétique du radical $C_2$.*

## I.1 Modélisation du rayonnement émis par la bande (0-0) du système de Swan.

Dans cette section, nous détaillerons le calcul du rayonnement émis par le système (0-0) de la bande de Swan en présence d'absorption. Le descriptif des termes spectraux utilisés dans la reconstitution du spectre des molécules diatomiques ($C_2$) est détaillé en *annexe B*.

### I.1.1 Transfert radiatif.

L'évolution de la luminance spectrique est régie par l'équation du transfert radiatif qui s'écrit dans le cas stationnaire et, en négligeant la diffusion du rayonnement sous la forme :

$$\frac{dL_\nu(y)}{dy} = \varepsilon_\nu(y) - k'_\nu(y)L_\nu(y) \qquad \text{(I-2)}$$

où $\varepsilon_\nu(y)$ correspond à l'émission propre du milieu et $k'_\nu(y)$ est le coefficient d'absorption corrigé de l'émission induite :

$$k'_\nu(y) = k_\nu(y)\left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right)\right] \qquad \text{(I-3)}$$

La solution de l'équation précédente, suivant une direction donnée, après avoir intégré les deux termes entre -*L/2* et *L/2* (*Erreur ! Source du renvoi introuvable.*), est :

$$L_\nu\left(\frac{L}{2}\right) = L_\nu\left(-\frac{L}{2}\right)\exp\left[-\int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} k'_\nu(\xi)\, d\xi\right] + \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \varepsilon_\nu(\xi)\exp\left[-\int_{\xi}^{\frac{L}{2}} k'_\nu(\eta)\, d\eta\right] d\xi \qquad \text{(I-4)}$$

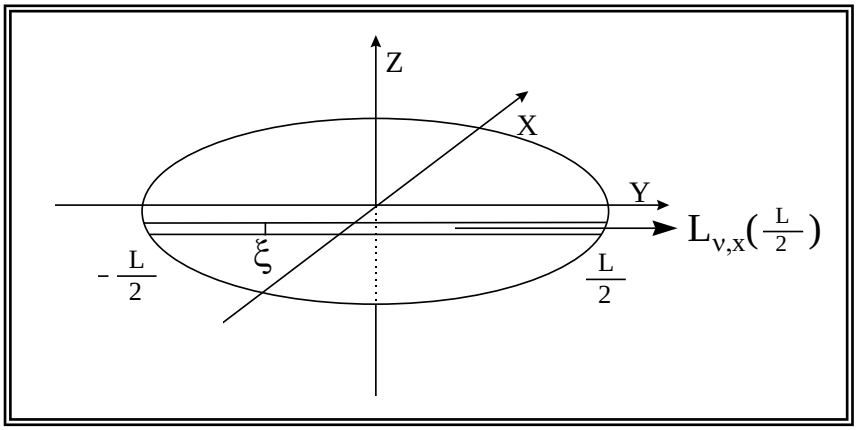



*Figure I-2 : Emission radiative suivant une corde à la distance x du centre de la décharge.*

Le premier terme correspond à la luminance initiale en -*L/2* (provenant de l'extérieur de la corde dans la direction considérée), et qui est absorbée dans le milieu d'épaisseur *L* ; le second terme correspond à l'émission propre du milieu et détermine le rayonnement émis en ξ et absorbé par le milieu d'épaisseur L-ξ.

Dans la suite, on suppose qu'il n'y a aucune énergie radiative venant de l'extérieur vers le milieu et on ne s'intéresse qu'à l'émission propre d'une raie rotationnelle du système (0-0) de la bande de Swan du milieu qui a pour expression :

$$L_{raie}\left(\frac{L}{2}\right) = \int_{raie}\int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \varepsilon(\nu, \xi)\exp\left[-\int_{\xi}^{\frac{L}{2}} k'(\nu, \eta)\, d\eta\right] d\xi\, d\nu \qquad \textit{(I-5)}$$

Si on considère que le milieu est homogène et si on néglige l'émission induite, l'expression précédente devient alors :

$$L_{raie}\left(\frac{L}{2}\right) = \int_{raie} \frac{\varepsilon(\nu)\ L}{k(\nu)\ L}\left[1-\exp\left(-k(\nu)\ \ L\right)\right] d\nu \qquad (I\text{-}6)$$

L'absorption spectrale inclue les contributions de toutes les transitions rotationnelles possibles entre les deux états électroniques pour une fréquence ν:

$$k(\nu) \ = \sum \kappa_{J'J''}(\nu) \qquad (I\text{-}7)$$

où $\kappa_\nu$ représente le coefficient d'absorption pour une raie de rotation de la bande.

**I.1.2 Elargissement Doppler**

La simulation a été effectuée en considérant un profil Doppler en émission et en absorption pour les raies rotationnelles, étant donné la faible valeur de la pression du gaz et la température relativement élevée :

$$P(\nu) = \frac{2}{\Delta\nu}\sqrt{\frac{Ln2}{\pi}}\exp\left[-4\ln 2\left(\frac{\nu-\nu_0}{\Delta\nu}\right)^2\right] \qquad (I\text{-}8)$$

où :

$$\int_{raie} P(\nu) d\nu = 1 \qquad (I\text{-}9)$$

On peut donc écrire :

$$\varepsilon_\nu = \varepsilon_0 \exp\left[-4\ln 2\left(\frac{\nu-\nu_0}{\Delta\nu}\right)^2\right] \qquad (I\text{-}10)$$

et

$$\kappa_\nu = \kappa_0 \exp\left[-4\ln 2\left(\frac{\nu-\nu_0}{\Delta\nu}\right)^2\right] \qquad (I\text{-}11)$$

où $\varepsilon_0$ et $\kappa_0$ représentent respectivement le coefficient d'émission volumique et d'absorption au centre de la raie et $\Delta\nu$ la largeur à mi-hauteur définie par :

$$\Delta\nu = \nu_0\sqrt{\frac{2k_B T}{Mc^2}} \qquad \textit{(I-12)}$$

T est la température du plasma et M la masse de l'atome émetteur. La mi-largeur à mi-hauteur a pour expression :

$$\delta = \Delta\nu\sqrt{\ln 2} \qquad \textit{(I-13)}$$

### I.1.3 Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption est donné pour chacune des raies de rotation par:

$$\kappa_\nu = \frac{\pi e^2}{m_e c} N(n', v'', K'', J'')\, f^{n',v',K',J'}_{n'',v'',K'',J''}$$

*(A-14)*

avec :

$$f^{n',v',K',J'}_{n'',v'',K'',J''} = f^{n',v'}_{n'',v''}\, f^{K',J'}_{K'',J''} \qquad \textit{(I-15)}$$

où [Sha-2]:

$$f^{n',v'}_{n'',v''} = \frac{8\pi^2\sigma^2 e^2\left(2-\delta_{0,\Lambda'}\right)}{m_e c^2\left(2-\delta_{0,\Lambda''}\right)} A^{n',v'}_{n'',v''} \qquad \textit{(I-16)}$$

et où [Bre-1] :

$$f^{K',J'}_{K'',J''} = \frac{S^{K',J'}_{K'',J''}}{2J''+1} \qquad \textit{(I-17)}$$

En considérant une répartition de Boltzmann pour les niveaux rotationnels du niveau électro-vibrationnel bas, on peut écrire :

$$\kappa_\nu = \frac{\pi e^2}{m_e c}\frac{\exp\left[-\frac{hc}{k_B}\frac{F_\nu(J)}{T}\right]}{Q_{rot}(T)} N(n'', v'')\, f^{n',v'}_{n'',v'}\, S^{K',J'}_{K'',J''} \qquad \text{(I-18)}$$

Les valeurs des probabilités de transition électro-vibrationnelle sont données par *Herzberg* [Dan-1]. En raison de la température élevée dans l'arc (supérieures à 4000 K) et à la faible masse de la molécule $C_2$, les raies d'émission et d'absorption sont élargies par effet Doppler. Les profils peuvent être donc décrits par une fonction de Gauss. La largeur de cette fonction dépend de la racine carrée de la température, alors, un gradient modéré de température ne changera pas sensiblement les résultats de l'intégration.

Les coefficients d'émission et d'absorption sont fonction de la densité et de la température de la façon suivante :

$$\varepsilon_{J'J''}L = \frac{2\pi h e^2}{m}\frac{\nu^4_{J'J''}}{\bar{\nu}} f_{mn} q_{v'v''} S^{K',J'}_{K'',J''} \times \exp\left(\frac{E_n + E_{J'}}{kT}\right) Q_r^{'-1} N_{mv''} L \qquad [Wcm^{-2}sr^{-1}] \qquad \textit{(I-19)}$$

$$\kappa_{J'J''}L = \frac{\pi e^2}{mc^2} S^{K',J'}_{K'',J''} f_{mn} q_{v'v''} \times \exp\left(\frac{E_{J''}}{kT}\right) Q_r^{''-1} N_{mv''} L \qquad [cm^{-1}] \qquad \textit{(I-20)}$$

où :

$N_{mv''}L$ : densité de $C_2$(a $^3\Pi_{u,v''=0}$),

$f_{mn}$ : force d'oscillateur égale à 0,033 pour la transition $C_2(d \rightarrow a)$ [Dan-1],

$q_{v'v''}$ : facteur de Franck-Condon égal à 0,722 pour la bande (0,0) [Bud-1]

$\bar{\nu}$ : nombre d'onde moyen, pour la bande de Swan égal à $\nu_{0,0}$

$E_{J'}$ et $E_{J''}$ : énergies des niveaux rotationnels supérieur et du fondamental respectivement.

$S^{K',J'}_{K'',J''}$ : facteur de Höln-London calculé d'après Kovacs [Kov-1]

$J'(J'')$ : nombre quantique rotationnel du moment angulaire total en incluant le spin

$Q_r^{'}$ et $Q_r^{''}$ : sommes statistiques rotationnelles des états d $^3\Pi_g$ et a $^3\Pi_u$ respectivement.

Les termes rotationnels ont été calculés selon Budo [Bud-1] en utilisant les constantes moléculaires obtenues par Phillips [Phi-1].

### I.1.4 Simulation de la bande de Swan

Le système $C_2$(0-0) de la bande de Swan a été simulé en tenant compte la « fonction d'appareil » et l'élargissement Doppler. Si on considère une fente infiniment étroite éclairée par une lumière monochromatique, son image dans le plan de sortie sera représentée par une image de diffraction classique. En réalité cette situation ne se présente jamais car une fente présente toujours une certaine largeur. Si on note cette largeur $\omega_e$, son image dans le plan de sortie est représentée par le profil $A_p(\lambda)$ que l'on appelle alors « 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 :

$$E(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(t) A_p(\lambda - t) dt \qquad \textit{(I-21)}$$

La réponse sera donc représentée par la convolution de $\varepsilon(\lambda)$ et de la fonction d'appareil $A_p(\lambda)$.

Afin de prendre en compte cette fonction dans la simulation de la bande moléculaire, il convient de lui donner un profil approchant au mieux le vrai profil. Ainsi, on ne peut pas prendre en toute rigueur une fonction créneau ni même trapézoïdale. En revanche, on peut montrer que l'utilisation d'un profil Gaussien comme représentation de la fente permet d'obtenir de bons résultats pour des largeurs inférieures à 100 μm.

Nous avons représenté la fonction d'appareil à l'aide d'un profil Gaussien dont l'expression est donnée par:

$$A_p(\lambda) = \frac{2}{\Delta\lambda}\sqrt{\frac{Ln2}{\pi}} \exp\left[-4Ln2\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda}\right)^2\right] \qquad \textit{(I-22)}$$

$\Delta\lambda$ représente la largeur de la fente ramenée dans l'espace des longueurs d'ondes par la relation :

$$\Delta\lambda = D_\lambda . \omega_e \qquad \textit{(I-23)}$$

$D_\lambda$ est la dispersion du monochromateur en fonction de la longueur d'onde.

La fonction d'appareil de notre dispositif a été mesurée en utilisant une lampe de mercure basse pression. Sa valeur est de 0,03nm.

## Méthodes de mesure de la température rotationnelle.

### 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. Ainsi, par simple superposition du spectre numérique avec le spectre expérimental, il est possible de remonter aux températures de rotation (***Figure I-3***).

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

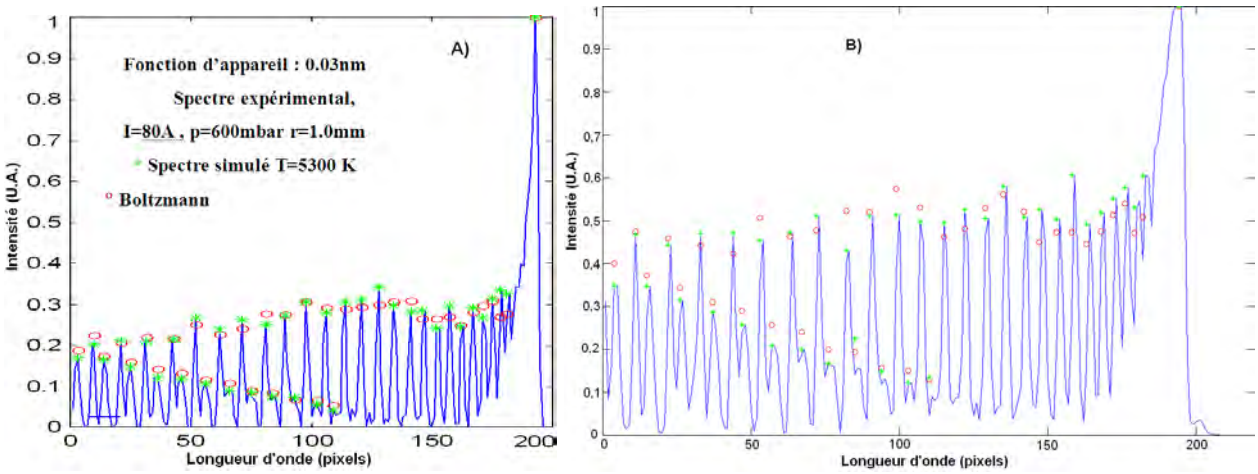



*Figure I-3 : Exemple de superposition de la bande de Swan avec un spectre expérimental : A) qui ne présente pratiquement pas d'auto absorption ; B) cas où la tête de bande est auto-absorbée.*

### Méthode du diagramme de Boltzmann

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

$$\ln \frac{\varepsilon}{\sigma^4 \Sigma S_{K'',J''}^{K',J'}} = -\frac{hc F_v(J)}{k_B T} + \ln C \qquad \textit{(I-24)}$$

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 l'intervalle de longueur d'ondes concerné pour une séquence relativement faible (environ 3,71nm pour $C_2(0,0)$).

Nous avons appliqué cette technique uniquement aux raies qui sont les mieux résolues dans le spectre enregistré de la bande de Swan. Le schéma de principe est représenté sur la ***Figure I-4***.

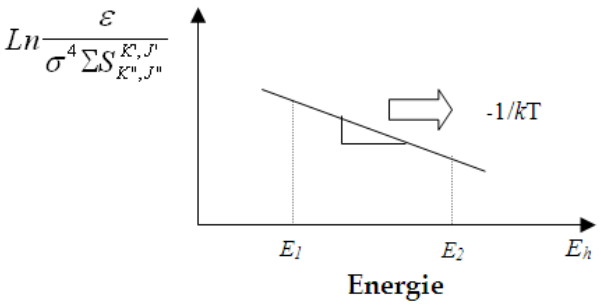



*Figure I-4 : Diagramme de Boltzmann appliqué aux raies rotationnelles.*

Il est intéressant de souligner que contrairement à la méthode de l'intensité relative des raies atomiques, il n'est pas nécessaire dans le cas décrit ci-dessus d'avoir un écart énergétique important pour réduire l'incertitude sur la mesure de la température car l'intensité des raies de rotation est indépendante des coefficients d'Einstein qui sont généralement connus avec très peu de précision. En revanche, les coefficients de Höln London sont connus avec une très bonne précision.

## Détermination de la densité de C2

Une des méthodes pour la détermination de la densité de $C_2$ est la méthode de l'intensité absolue de la bande, qui malheureusement ne peut pas être appliquée dans notre cas en raison d'une très forte absorption de la tête de bande comme évoqué plus haut. Cette méthode nous aurait permis, connaissant la température et en supposant une distribution de Boltzmann pour la population des niveaux de rotation, de remonter à la densité du niveau a $^3\Pi_{u\,(v=0)}$ après étalonnage.

Nous utiliserons donc la méthode décrite par Lange [Lan-1] qui consiste premièrement à établir l'évolution de la surface de la bande normalisée par rapport à sa tête de bande en fonction de l'épaisseur optique de la branche $P_1(J=1)$ pour différentes températures, comme le montre la Figure I-5. On peut, en outre, observer que la surface de la bande normalisée par rapport à sa tête est d'autant plus grande que l'absorption est grande.

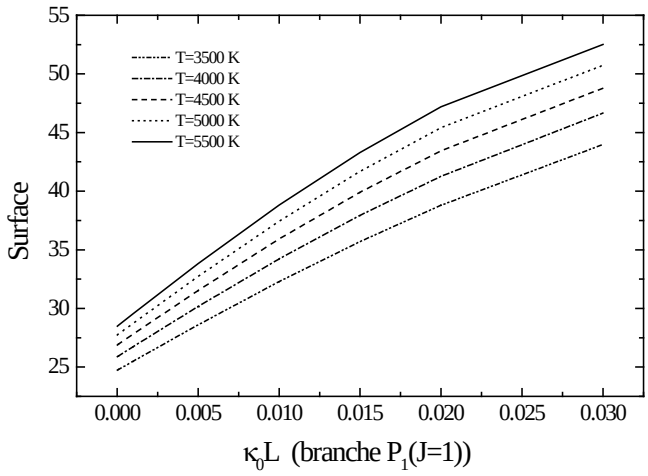



*Figure I-5 : Evolution du rapport de l'intensité du système (0,0) de $C_2$ à l'intensité de la tête de bande en fonction de l'épaisseur optique.*

Ensuite, moyennant l'intensité mesurée de la bande suivant une corde x ainsi que la température moyenne suivant cette direction, à l'aide de la figure précédente, nous pouvons accéder à l'épaisseur optique $\kappa_0 L$ au centre de la branche $P_1(J=1)$. On peut ensuite remonter à la densité N(n'',v'') du niveau a $^3\Pi_{u(v=0)}$ à partir de l'équation suivante:

$$\kappa_0 L = \frac{\pi e^2}{m_e c} \frac{\exp\left[-\frac{hc}{k_B}\frac{F_v(J)}{T}\right]}{Q_{rot}(T)} \frac{2}{\Delta v} N(n'',v'') L f_{n'',v''}^{n',v'}, S_{K'',J''}^{K',J'} \qquad (I\text{-}25)$$

## Prise en compte de l'auto-absorption.

### Problématique

Dans la quasi-totalité de nos conditions expérimentales, la bande de Swan est auto-absorbée, particulièrement dans les conditions qui favorisent la formation des nanotubes, c'est à dire en présence des vapeurs de carbone très denses qui résultent des fortes érosions de l'anode. L'intensité des raies rotationnelles est calculée à partir de l'équation suivante :

$$I(NL,T) = \int_0^\infty \frac{\varepsilon(\nu)L}{\kappa(\nu)L}(1-\exp(-\kappa(\nu)L)d\nu \qquad (I\text{-}26)$$

où :

L : représente la longueur moyenne de la section droite du plasma.

$\varepsilon(\nu)\mathrm{L}$ et $\kappa(\nu)\mathrm{L}$, sont respectivement l'intensité spectrale d'une raie non perturbée par auto absorption et la densité optique de la colonne de plasma.

Le spectre calculé est superposé à celui obtenu expérimentalement pour ainsi obtenir la température et la densité de $C_2$. Naturellement cette approche ne donne que des valeurs approximatives de température et de densité de $C_2$ du niveau excité, du fait qu'on utilise des intensités intégrées le long de la corde de visée. Afin d'évaluer les incertitudes commises avec cette méthode, nous avons d'abord simulé l'émission de la bande de Swan en considérant l'auto-absorption, en prenant en compte les distributions radiales de la pression de vapeur de carbone et de température du plasma. La méthode est ensuite appliquée aux spectres d'émission simulés sans auto-absorption. L'incertitude résultera donc directement des différences entre les résultats obtenus avec et sans auto-absorption. Nous illustrerons cette méthode en considérant un cas simple, en l'occurrence un plasma constitué de mélange hélium-carbone en l'absence de catalyseurs.

**Méthode de Calcul.**

L'intensité intégrée d'une raie spectrale émise par toute source présentant une symétrie axiale, en présence d'auto absorption est décrite par l'équation générale suivante :

$$I(y) = \int_0^{\infty} \left( \int_y^R \varepsilon(\nu, r) \cosh\left( \int_y^r d\tau' \right) d\tau \, e^{-\int_y^R d\tau} \right) d\nu, \quad d\tau = \frac{\kappa(\nu, r)\, r\, dr}{\sqrt{r^2 - y^2}} \qquad \textit{(I-27)}$$

où :

$\varepsilon(\nu, \mathrm{r})$ et $\kappa(\nu, \mathrm{r})$ sont les fonctions de distribution des coefficients d'émission et absorption respectivement.

$R$ : rayon du plasma

$y$ : cordonnée d'une corde de l'arc dans le sens de l'observation.

En réarrangeant *l'équation III-31* pour une utilisation numérique on obtient l'équation suivante :

$$I_{y_j}^{\nu} = 2e^{-\tau_{N-1,j}^{\nu}} \sum_{k=j}^{N-1} \frac{\varepsilon_k^{\nu}}{\kappa_k^{\nu}} (\sinh \tau_{k+1,j}^{\nu} - \sinh \tau_{k,j}^{\nu})$$

$$\tau_{k,j}^{\nu} = \frac{R}{N} \sum_{n=j}^{k-1} \kappa_p^{\nu} (((n+1)^2 - j^2)^{\frac{1}{2}} - ((n^2 - j^2)^{\frac{1}{2}}) \qquad \textit{(I-28)}$$

où :

N représente le nombre de cordes du plasma de rayon *R*

$\varepsilon_k^{\nu}$ et $\kappa_k^{\nu}$ sont les coefficients d'émission et absorption locaux

Le coefficient d'absorption d'une seule raie prend en compte les contributions de toutes les transitions de rotation possibles entre les deux états électroniques à une certaine fréquence ν donnée. Ces notations sont illustrées sur la *Figure I-6.*

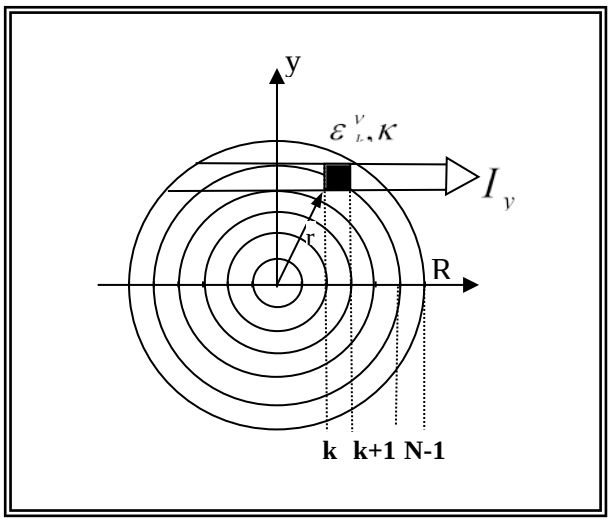



*Figure I-6 : Section du plasma divisée en N cordes.*

Dans ce qui suit, nous ne prendrons en compte que la pression de vapeur de carbone, celle des catalyseurs pouvant être négligée. Nous avons considéré deux valeurs de pression partielle de vapeur de carbone, élevée et faible (Figure I-7 : courbes en pointillé et en trait plein, respectivement), avec un faible gradient de pression *(*A, à gauche*)* et avec un gradient plus important (B, à droite).

En supposant l'équilibre thermodynamique local (E.T.L., voir paragraphe suivant II.5.2.a)), en utilisant un profil de température obtenu expérimentalement moyenné sur plusieurs acquisitions (Figure I-9, courbe en trait plein) et les pressions de vapeur de carbone indiquées sur la Figure I-7, nous avons calculé la composition du plasma avec les espèces C, $C_2$, $C_3$, $C_4$ et $C_5$. Les concentrations de $C_2$ ainsi obtenues sont présentées sur la Figure I-7. Les courbes avec des symboles vides « ○ » correspondent à des hautes pressions de vapeur de carbone, les courbes avec des symboles pleins « ● » à des pressions faibles.

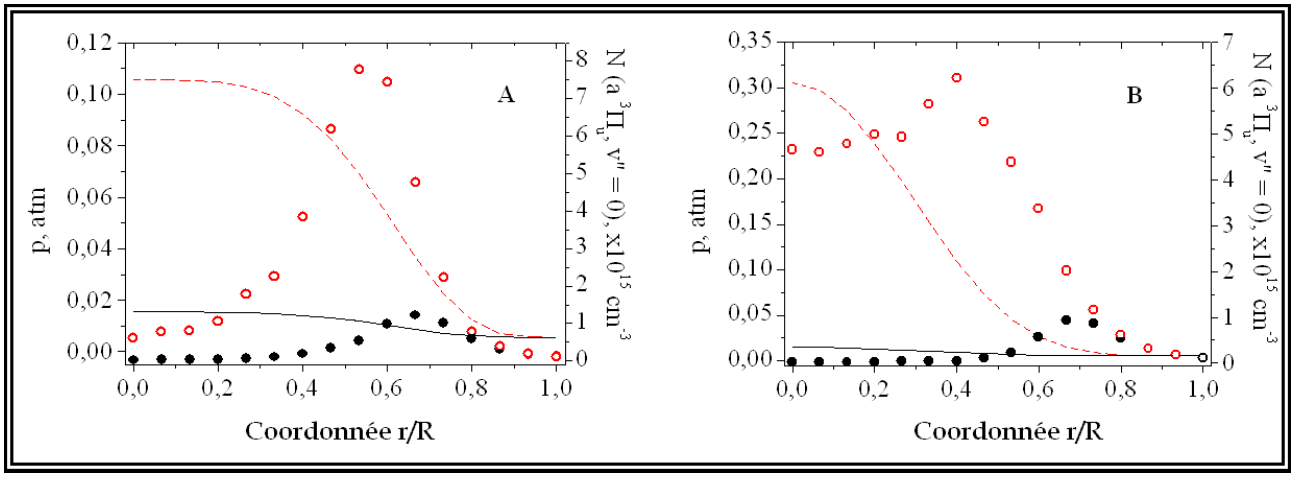



*Figure I-7 : Distributions radiales de pressions de vapeur de carbone (courbes en pointillé : pression élevée, courbes en trait plein : pression faible, ordonnée de gauche) et densités des radicaux $C_2$ (a $^3\Pi_u$, v'' = 0) correspondantes (symboles vides «○ » : pression élevée, symboles pleins « ● » : pression faible, ordonnée de droite) ; A : faible gradient de pression, B : fort gradient de pression.*

L'influence de l'autoabsorption sur la distribution d'intensités de la structure rotationnelle est clairement mise en évidence sur la Figure I-8 où on peut voir la bande de Swan simulée pour des densités optiques faibles (faible auto- absorption : courbe en trait plein) et importantes (auto absorption importante : courbe en pointillé). L'intensité représentée correspond à la coordonnée y=0 (voir ***Figure** I-6)*.

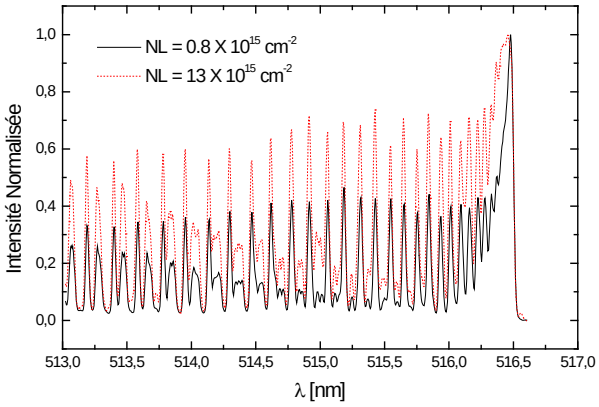



*Figure I-8 : Simulation de la bande de Swan avec des densités optiques hautes (courbe en pointillé) et faibles (courbe en train plein).*

Le spectre d'émission simulé a été superposé à celui calculé selon l'approche décrite par l'équation III-31. La superposition a été basée sur la méthode des moindres carrées en comparant l'intensité de 45 pics des branches *P* et *R*. L'erreur sur la superposition est estimée à 0,05%.

Les températures ont été également déterminées par la méthode de Boltzmann en utilisant des raies rotationnelles bien résolues de la branche *P*. L'écart relatif entre les valeurs de température obtenues avec les deux méthodes (superposition et Boltzmann) est estimée à 10%.

Les résultats de l'évaluation de la température en utilisant la méthode de Boltzmann, pour les deux gradients de pression de vapeur (courbes *A et B* de la ***Figure I-7***) sont présentées sur la Figure I-9. Les courbes en trait plein correspondent aux températures obtenues expérimentalement utilisées dans la simulation.

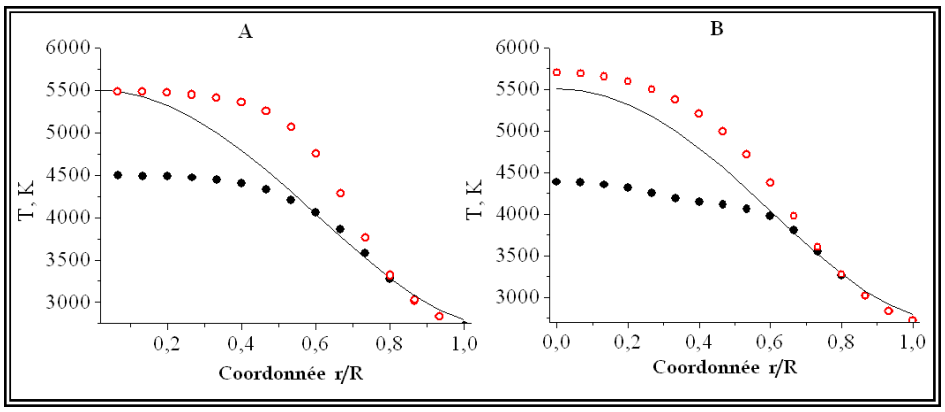



*Figure I-9 : Profil radial de température utilisé pour la simulation de l'émission (trait plein) et températures obtenues par la simulation (symbole « ○ » : pression élevée, symbole «● » : pression faible ;. A : faible gradient de pression, B : fort gradient de pression.*

Comme prévu, les températures obtenues dans le cas des faibles pressions de vapeur de carbone (faible auto-absorption), représentées par les courbes en symboles pleins «● » sont plus faibles que celles utilisées dans la simulation. Ceci est évidemment lié au fait que les profils de concentration du radical $C_2$ présentent un maximum en dehors de l'axe (voir les courbes en symboles vides « ○ » et pleins « ● » de la Figure I-7). Par ailleurs, il est important de noter que dans le cas de pressions de vapeur de carbone plus élevées, l'incertitude est beaucoup moindre (courbe tracée en symboles vides « ○ » de la Figure I-9).

Les distributions de la densité de $C_2$ obtenues à partir de la méthode de superposition sont indiquées sur la Figure I-10 par les courbes en pointillé et en traits pleins. Pour faciliter la comparaison, les distributions calculées à partir des concentrations radiales (déjà présentées sur la Figure I-7) sont également reportées (courbes en symboles vides « ○ » et pleins « ● »).

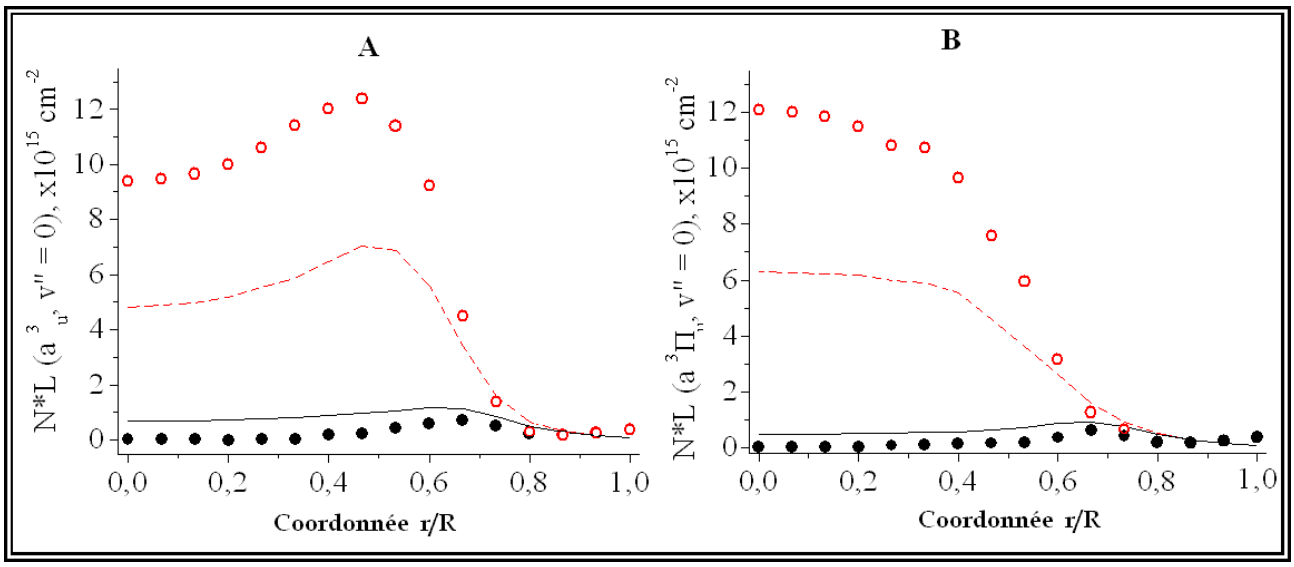



*Figure I-10 : Distributions de densité correspondant aux distributions radiales de concentration (courbes en trait plein et en pointillé, voir Figure I-7) et calculées à partir des spectres simulés (courbes en symboles vides « ○ » et pleins « ● ») ; A : faible gradient de pression, B : fort gradient de pression.*

Dans le cas d'un plasma fortement contaminé par le carbone, cette approche donne des densités presque deux fois supérieures au centre de l'arc (courbes en symboles vides «○») par rapport à celles obtenues à partir de la pression de vapeur (courbes en pointillé). En revanche, dans le cas d'un plasma faiblement contaminé par du carbone, les densités de $C_2$ trouvées (courbes en symbole pleins «● ») sont plus faibles que celles que nous avions supposées (courbes en trait plein).

Quelques exemples de résultats expérimentaux sont montrés sur la Figure I-11.

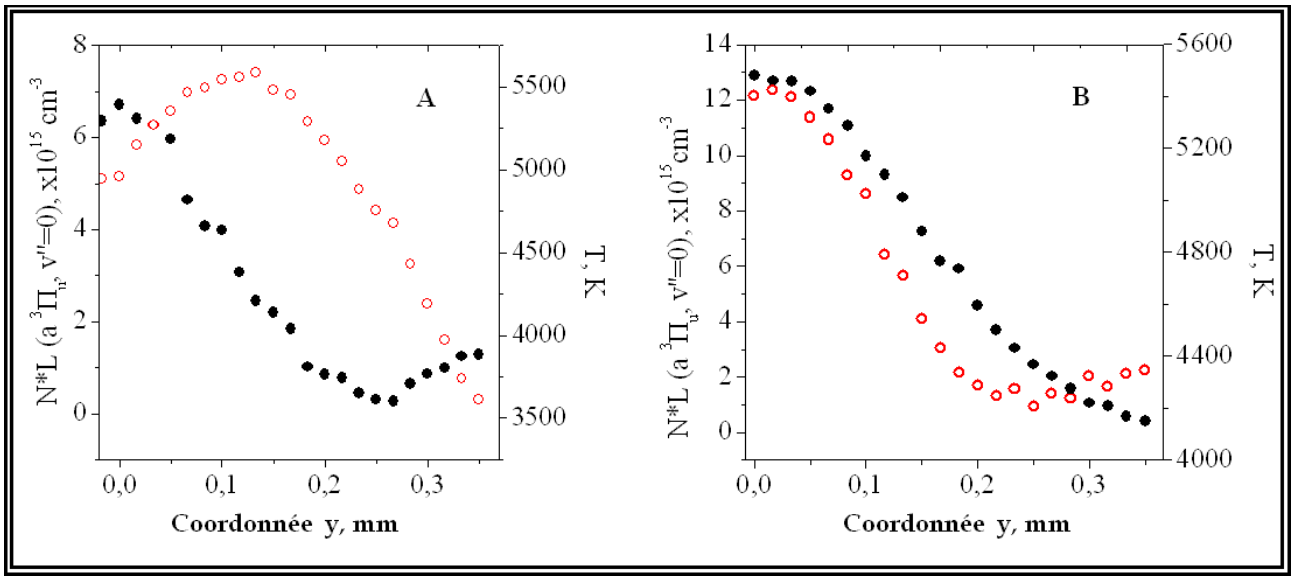



*Figure I-11 : Distributions de température (courbes en symboles vides «○», ordonnée de droite) et densité de $C_2$ dans une décharge He-C (courbes en symboles pleins «●», ordonnée de gauche). [Intensité : 70A, Pression partielle d'hélium : 0,133atm (A) et 0,7atm (B)]*

Nous pouvons voir que les températures et les densités de $C_2$ sont proches de celles trouvées avec des considérations théoriques. Cependant comme on l'avait déjà expliqué précédemment on peut s'attendre à ce que dans la région du centre de l'arc les densités de $C_2$ réelles soient deux fois plus faibles que celles obtenues tandis que les températures pourraient être assez proches des températures réelles.

# Annexe II : Spectre des molécules diatomiques

## Résolution de l'équation de Shrödinger et des termes spectraux.

Pour trouver les états propres du système composé de la molécule diatomique $C_2$ il faut résoudre l'équation de Schrödinger:

$$H\Psi = E\Psi \qquad (0\text{-}1)$$

où $H$ est l'hamiltonien du système.

Si on suppose cette équation résolue, on peut alors connaître les fonctions d'ondes propres $\psi$ et les énergie propres E. Cependant, la résolution de cette équation est très complexe. Il est par conséquent nécessaire de faire un certain nombre d'approximations dans lesquelles on trouve : l'approximation de Born-Oppenheimer, l'approximation du rotateur rigide, approximation harmonique, etc.

On notera respectivement par ' et " les nombres quantiques associés aux niveaux d'énergie initial (supérieur) et final (inférieur).

On définit un niveau d'énergie moléculaire par ses nombres quantiques $n$, $v$, $K$, $J$ et par la parité $p$ du niveau considéré.

Le nombre quantique n indique la nature de l'état électronique qui est caractérisé par le terme spectral électronique $T_e$.

Le nombre quantique de vibration v indique l'état de vibration de la molécule, dans l'état électronique considéré. Cet état est caractérisé par le terme spectral de vibration $G(v)$.

Le nombre quantique de rotation $J$ indique l'état de rotation de la molécule dans l'état électronique et vibrationnel considéré. Il caractérise le terme spectral de rotation $F_v(J)$.

Une molécule possède un plus grand nombre de niveau d'énergie qu'un atome. L'énergie

totale de la molécule sera donnée par la somme de l'énergie électronique, de l'énergie de vibration et de l'énergie de rotation.

Le terme spectral d'un niveau s'exprime par:

$$T = T_e + G(v) + F_v(J) \qquad \textit{(II-2)}$$

où:

$T_e$ : est le terme spectral électronique,

G($v$) : est le terme spectral de vibration s'exprimant par:

$$G(v) = \omega_e\left(v+\frac{1}{2}\right) + \omega_e x_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e\left(v+\frac{1}{2}\right)^3 \qquad \textit{(II-3)}$$

où $\omega_e$, $\omega_e x_e$ et $\omega_e y_e$ sont des constantes répertoriées,

$F_v(J)$ est le terme spectral de rotation. Son expression est spécifique de chaque état électronique étudié. $F_v(J)$ est fonction des constantes $B_v$ et $D_v$ qui sont fonction du niveau vibrationnel v considéré, du nombre quantique associé à la projection du moment angulaire électronique sur l'axe intermoléculaire, de la force de couplage ente le spin $S$ et le moment angulaire de rotation des électrons $L$, du couplage de Hund envisagé

On appelle σ le nombre d'onde de la transition défini par la différence entre les termes spectraux initial et final:

$$\sigma = T' - T'' \qquad \textit{(II-4)}$$

## Fonctions de partition

On considère que le mouvement des électrons, la vibration et la rotation de la molécule sont indépendants et on peut écrire:

$$Q_{int.} = Q_{élec.}\, Q_{vib.}\, Q_{rot.} \qquad \textit{(II-5)}$$

La fonction de partition rotationnelle est donnée par:

$$Q_{rot.}(T) = \sum_J g_J \exp\left[-\frac{hc}{k_B}\frac{F_V(J)}{T}\right] \qquad \textit{(II-6)}$$

où $g_J$ représente le poids statistique de rotation qui s'exprime comme suit:

$$g_J = \frac{1}{\sigma_h}(2J+1) \qquad \textit{(II-7)}$$

où $\sigma_h$ est le facteur d'homonucléarité valant 2 si la molécule est homonucléaire et 1 si elle est hétéronucléaire.

La fonction de partition vibration s'écrit:

$$Q_{vib}(T) = \left[\sum_v g_V \exp\left[-\frac{hc}{k_B}\frac{G(v)}{T}\right]\right] \qquad \textit{(II-8)}$$

où $g_v$=1 représente le poids statistique de vibration.

La fonction de partition électronique s'écrit:

$$Q_{elec.}(T) = \sum_e g_e\left[\exp\left[-\frac{hc}{k_B}\frac{Te}{T}\right]\right] \qquad \textit{(II-9)}$$

où $g_e$ représente le poids statistique électronique s'écrivant:

$$g_e = \left(2-\delta_{0,\Lambda}\right)(2S+1) \qquad \textit{(II-10)}$$

Dans ce cas on s'intéresse essentiellement aux niveaux quantiques de rotation et de vibration.

La méthode que l'on utilise généralement dans le cas des molécules diatomiques est celle

dite « de minimisation du potentiel de Morse ». Dans ce cas, le nombre quantique limite de rotation est celui correspondant au dernier niveau de rotation-vibration stable. De même le nombre limite de vibration correspond au dernier niveau électronique stable.

La méthode consiste à calculer une valeur de la distance inter-nucléaire permettant de minimiser la solution de l'équation du potentiel. On obtient alors un niveau moléculaire stable.
Les données concernant les calculs des fonctions de partition proviennent du "Berkley analyses of molecular spectra" [Phi-2] pour la molécule $C_2$.
Les états électroniques pris en compte pour le radical $C_2$ sont les niveaux: $X^1\Sigma^+_g$, $a^3\Pi_u$, $b^3\Sigma^-_g$, $A^1\Pi_u$, $c^3\Sigma^+_u$ $B^1\Delta_g$, $B'^1\Sigma^+_g$, $d^3\Pi_g$ et $C^1\Pi_g$.

## Population des niveaux

**Relation entre $N(n,v,K,J,\overline{p})$ et $N(T)$**

La population d'un niveau rotationnel s'écrit :

$$N(n,v,K,J,\overline{p}) = \frac{N(T)}{Q_{\text{int.}}(T)}\Phi(2J+1)\exp\left[-\frac{hc}{k_B}\frac{T_e+G(v)+F_V(J)}{T}\right] \quad \textbf{(II-11)}$$

où $N$(T) représente la densité de molécules et $\Phi$ est la dégénérescence du spin nucléaire tenant compte de la parité $\overline{p}$ du niveau:

$$\Phi_s = \frac{I+1}{2I+1} et \Phi_a = \frac{I}{2I+1} \quad \textbf{(II-12)}$$

On néglige le dédoublement $\Lambda$. Les deux sous niveaux de rotation symétrique et antisymétrique sont alors confondus en un seul niveau. Ce dernier a pour densité la somme des densités des deux sous niveaux:

$$N(n,v,K,J) = N(n,v,K,J,\overline{p}=a) + N(n,v,K,J,\overline{p}=s) \quad \textbf{(II-13)}$$

**Relation entre** $N(n,v,K,J)$ **et** $N(n,v)$

La relation entre *N*(*n, v, K, J*) population du sous niveau *J* du niveau de rotation *K* du niveau de vibration *v* de l'état électronique *n* et *N*(*n, v*) population du niveau de vibration *v* de l'état électronique n s'écrit:

$$\frac{N(n,v,K,J)}{N(n,v)} = \frac{(2J+1)\exp\left[-\frac{hc}{k_B}\frac{F_v(J)}{T}\right]}{Q_{rot.}} \qquad \textbf{(II-14)}$$

**Relation entre** $N(n,v,K,J)$ **et** $N(n,v,K)$

La relation entre *N*(*n, v, K, J*) population du sous niveau *J* du niveau de rotation *K* du niveau de vibration *v* de l'état électronique *n* et *N*(*n, v, K*) population du niveau rotationnel *K* du niveau de vibration *v* de l'état électronique *n* s'écrit :

$$\frac{N(n,v,K,J)}{N(n,v,K)} = \frac{(2J+1)}{\sum_{J=|K-S|}^{J=|K+S|}(2J+1)} \qquad \textbf{(II-15)}$$

d'où :

$$\frac{N(n,v,K,J)}{N(n,v,K)} = \frac{(2J+1)}{(2S+1)(2K+1)} \qquad \textbf{(II-16)}$$

**Relation entre** $N(T)$ **et** $N(n,v)$

La relation entre *N* population totale et *N*(*n, v*) population du niveau de vibration *v* de l'état électronique *n* s'écrit:

$$\frac{N(n,v)}{N} = \left(\frac{(2S+1)(2-\delta_{0,\Lambda})}{Q_{elec.}Q_{vib.}}\right) \exp\left[-\frac{hc}{k_B}\frac{T_e+G(v)}{T}\right] \qquad \textbf{(II-17)}$$

## Emissivité de la bande moléculaire

Dans le cas d'une raie moléculaire, l'émissivité s'écrit :

$$\varepsilon = \frac{hc}{4\pi} N(n', v', K', J') A_{n'',v'',K'',J''}^{n',v',K',J'} \sigma \qquad \textbf{(II-18)}$$

$A_{n'',v'',K'',J''}^{n',v',K',J'}$ représente la probabilité de transition et peut s'écrire comme le produit suivant :

$$A_{n'',v'',K'',J''}^{n',v',K',J'} = A_{n'',v''}^{n',v'} \cdot A_{K'',J''}^{K',J'} \qquad \textbf{(II-19)}$$

avec :

$$A_{n'',v''}^{n',v'} = \frac{64\pi^4}{3h} \sigma^3 \frac{S_{n'',v''}^{n',v'}}{(2-\delta_{0,\Lambda})(2S'+1)} \qquad \textbf{(II-20)}$$

et

$$A_{K'',J''}^{K',J'} = \frac{S_{K'',J''}^{K',J'}}{(2J'+1)} \qquad \textbf{(II-21)}$$

où $S_{K'',J''}^{K',J'}$ est le facteur de Höln-London et $S_{n'',v''}^{n',v'}$ la force de bande qui s'exprime en fonction du facteur de Franck-Condon $q_{v'v''}$ et du "rayon centroïde" $\bar{r}_{v'v''}$ :

$$S_{n'',v''}^{n',v'} = q_{v'v''} R_e^2 (\bar{r}_{v'v''}) \qquad \textbf{(II-22)}$$

où :

$$\bar{r}_{v'v''} = \frac{\int \psi_{v'} \psi_{v''} r dr}{\int \psi_{v'} \psi_{v''} dr} \qquad \textbf{(II-23)}$$

$S^{n',v'}_{n'',v''}$ a la dimension du carré d'un moment dipolaire.

La force de bande agit sur l'intensité des différentes bandes moléculaires. Le facteur de Höln-London n'agit que sur l'intensité des raies de rotation d'une même bande. En regroupant toutes ces données, l'émissivité totale d'une raie de rotation de la bande moléculaire s'écrit :

$$\varepsilon = \frac{16\pi^3 c}{3} \sigma^4 \frac{N(T)}{Q_{\text{int}}(T)} \Phi \frac{S^{n',v'}_{n'',v''} S^{K',J'}_{K'',J''}}{\left(2-\delta_{0,\Lambda}\right)\left(2S'+1\right)} \exp\left[-\frac{hc}{k_B}\frac{T_e + G(v) + F_V(J)}{T}\right] \qquad \textbf{(II-24)}$$

Posons :

$$C(\Lambda', S', T) = \frac{16\pi^3 c}{3} \frac{N(T)}{Q_{\text{int}}(T)} \frac{1}{\left(2-\delta_{0,\Lambda'}\right)(2S'+1)} \exp\left[-\frac{hc}{k_B}\frac{T_e}{T}\right] \qquad \textbf{(II-25)}$$

On a alors :

$$\varepsilon = C(\Lambda', S', T)\sigma^4 S^{n',v'}_{n'',v''} S^{K',J'}_{K'',J''} \exp\left[-\frac{hc}{k_B}\frac{+G(v) + F_V(J)}{T}\right] \qquad \textbf{(II-26)}$$

Pour une transition électronique donnée et une température fixée l'intensité relative des différentes raies de la bande n'est fonction que des facteurs de Höln-London $S^{K',J'}_{K'',J''}$, des forces de bande $S^{n',v'}_{n'',v''}$ et du nombre d'onde σ de la transition.

Si on travaille sur des raies d'une même bande (v'-v") nous avons alors:

$$\varepsilon = C(\Lambda', S', n', n'', v', v'', T)\sigma^4 S^{K',J'}_{K'',J''} \exp\left[-\frac{hc}{k_B}\frac{F_V(J)}{T}\right] \qquad \textbf{(II-27)}$$

où :

$$C(\Lambda', S', n', n'', v', v'', T) = C(\Lambda', S', T) S_{n'',v''}^{n',v'} \exp\left[-\frac{hc}{k_B}\frac{G(v)}{T}\right] \qquad \textbf{(II-28)}$$

Kovacs ([Kov-1], [Kov-2]) a donné des valeurs des forces des raies rotationnelles pour chaque type de couples et transitions.

## Couplage de type (b) de Hund

C'est le cas où la rotation de la molécule est grande. Le champ magnétique associé à Λ est si faible que l'interaction entre Λ et S est petite comparée à l'effet de rotation de la molécule sur le spin. *S* n'est plus couplé avec l'axe.

Λ et le moment angulaire nucléaire *N* respectivement parallèle et perpendiculaire à l'axe internucléaire, forment un moment angulaire résultant *K*, *K*=Λ + *N* autour duquel ils sont en précession (Figure II-1)

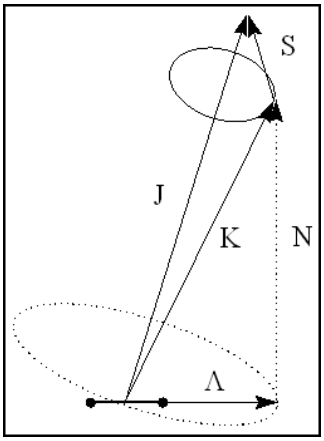



*Figure II-1 : Couplage de type b de Hund*

Le nombre quantique K prend les valeurs entières:

$$K=\Lambda\ ,\ \Lambda+1,\ \Lambda+2$$

K et la résultante de spin S forment le moment angulaire total J:

$$J=K+S$$

Pour un K donné, J prend les valeurs:

$$J=K+S,...K-S$$

Ainsi, chaque niveau K est composé de 2S+1 sous niveaux. Chaque niveau de rotation est "détriplé" en trois sous niveaux $J=K-1$, $J=K$, $J=K+1$.

En outre, Λ étant différent de zéro, il y a interaction entre le mouvement de rotation des noyaux et le mouvement de rotation des électrons. Cette interaction produit un dédoublement de chaque niveau J en deux sous niveaux.

Les règles de transition sont les suivantes:

$$\Delta J = 0,\pm 1 \quad \text{et} \quad \Delta K = 0,\pm 1$$

Il y a alors 19 branches. Néanmoins seules les trois branches *P* et les trois branches *R* présentent des forces de raie appréciables (Figure II-2).

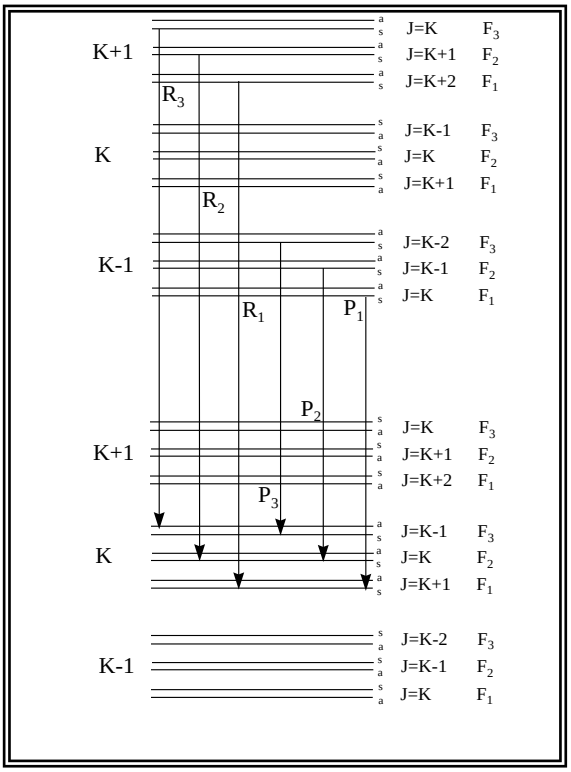



*Figure II-2 : Transitions dans le cas b de Hund.*

| *Raie* | $^3\Pi(b)$ - $^3\Pi(b)$ |
|---|---|
| $P_1(J)$ | J(J-2)(2J+1)/(J-1)(2J-1) |
| $Q_1(J)$ | $(J+1)(2J+1)/J^3$ |
| $R_1(J)$ | (J+1)(J-1)(2J+3)/J(2J+1) |
| $P_2(J)$ | $(J+1)^2(J-1)^2/J^3$ |
| $Q_2(J)$ | $(2J+1)(J^2+J-1)^2/J^3(J+1)^3$ |
| $R_2(J)$ | J2(J+2)2/(J+1)3 |
| $P_3(J)$ | J(J+2)(2J-1)/(J+1)(2J+1) |
| $Q_3(J)$ | $J(2J+1)/(J+1)^3$ |
| $R_3(J)$ | (J+3)(J+1)(2J+1)/(J+2)(2J+3) |

*Tableau II-1 : Facteurs de Höln-London d'une transition 3Π - 3Π lorsque les états appartiennent au cas (b) de Hund.*

A chaque *J* correspond trois niveaux rotationnels *J-1* et *J+1* (notés *i= 1, 2* et 3 respectivement, voir ***Tableau II-1***). Pour les deux cas, Λ=1. Selon Phillips [Phi-3], le Λ-doublet doit être pris en compte en introduisant deux groupes de constantes moléculaires, un pour des nombres quantiques pairs, et un autre pour des nombres quantiques impairs (voir **Tableau II-2** et **II-3**). Pour cette raison on ferait omission du terme *p* pour les différents états quantiques. Le doublet constant Y

[Kov-1] est négatif et l'état électronique est inversé. Philips ([Phi-1], [Phi-2]) a donné la formule pour les niveaux d'énergie rotationnels correspondant aux trois nombres quantiques rotationnels, *J-1*, *J* et *J+1 :*

$$T_{v1}(J) \equiv T_{vJ-1}(J) = B_v\left( J(J+1) - \left[Y_1 + 4J(J+1)\right]^{1/2} - \frac{2}{3}\frac{Y_2 - 2J(J+1)}{Y_1 + 4J(J+1)} - \ldots \right) \qquad (J \geq 2)$$

$$T_{v2}(J) \equiv T_{vJ}(J) = B_v\left( J(J+1) + \frac{4}{3}\frac{Y_2 - 2J(J+1)}{Y_1 + 4J(J+1)} - \ldots \right) \qquad (J \geq 1)$$

**(II-29)**

$$T_{v3}(J) \equiv T_{vJ+1}(J) = B_v\left( J(J+1) + \left[Y_1 + 4J(J+1)\right]^{1/2} - \frac{2Y_2 - 2J(J+1)}{3Y_1 + 4J(J+1)} - \ldots \right) \qquad (J \geq 0)$$

où :

$$Y = A / B_v \qquad \Lambda = 1$$
$$Y_1 = \Lambda^2 Y(Y-4) + \frac{4}{3} \qquad \textbf{(II-30)}$$
$$Y_2 = \Lambda^2 Y(Y-1) + \frac{4}{9}$$

La correction la plus importante est l'effet centrifuge :

$$H_{v1}^{c}(J) = -D_v\left( J - \frac{1}{2} \right)^4$$
$$H_{v2}^{c}(J) = -D_v\left( J + \frac{1}{2} \right)^4 \qquad \textbf{(II-31)}$$
$$H_{v3}^{c}(J) = -D_v\left( J - \frac{3}{2} \right)^4$$

Finalement en prenant en compte cet effet, on obtient les relations utilisées par Phillips ([Phi-1], [Phi-2])

$$F_{v1}(J) \approx B_v\left( J(J+1) + \left[Y_1 + 4J(J+1)\right]^{1/2} - \frac{2}{3}\frac{Y_2 - 2J(J+1)}{Y_1 + 4J(J+1)} \right) - D_v\left(J - \frac{1}{2}\right)^4 \quad (J \geq 0)$$

$$F_{v2}(J) \approx B_v\left( J(J+1) + \frac{4}{3}\frac{Y_2 - 2J(J+1)}{Y_1 + 4J(J+1)} \right) - D_v\left(J - \frac{1}{2}\right)^4 \quad (J \geq 1)$$

$$F_{v3}(J) \approx B_v\left( J(J+1) + \left[Y_1 + 4J(J+1)\right]^{1/2} - \frac{2}{3}\frac{Y_2 - 2J(J+1)}{Y_1 + 4J(J+1)} \right) - D_v\left(J - \frac{3}{4}\right)^4 \quad (J \geq 2) \qquad \textbf{(II-32)}$$

Pour la bande (0,0), en simplifiant les notations, les composants des raies sont données pour la branche principale par :

$$\begin{aligned} P_i(J'') &= \sigma_0 + F_i^{'}(J^{''} - 1) - F_i^{''}(J'') \\ Q_i(J'') &= \sigma_0 + F_i^{'}(J^{''}) - F_i^{''}(J'') \qquad i = 1,2,3 \qquad \textbf{(II-33)} \\ R_i(J'') &= \sigma_0 + F_i^{'}(J^{''} + 1) - F_i^{''}(J'') \end{aligned}$$

Et pour les branches secondaires :

$$\begin{aligned} P_{ij}(J'') &= \sigma_0 + F_i^{'}(J^{''} - 1) - F_i^{''}(J'') \\ Q_{ij}(J'') &= \sigma_0 + F_i^{'}(J^{''}) - F_i^{''}(J'') \qquad i, j = 1,2,3; i \neq j \qquad \textbf{(II-34)} \\ R_i j(J'') &= \sigma_0 + F_i^{'}(J^{''} + 1) - F_i^{''}(J'') \end{aligned}$$

Dans ces expressions *J”* est le nombre quantique rotationnel du niveau bas, et le nombre d’onde $\sigma$ est remplacée par le numéro de la branche (*P, Q* ou *R*). $\sigma_0$ est la position initiale du système de la bande de Swan.

En utilisant les Tableau II-2 et II-3 et les expressions pour $\sigma_e$ et $\sigma_0$ de l’*équation II-29* on a *:*

$$\sigma_e = T_e^{'} - T_e^{''} \approx 19308.26 cm^{-1} \Rightarrow \lambda_e \approx 517.913 nm$$
$$\sigma_0 = \sigma_{00} \approx 19308.5025 cm^{-1} \Rightarrow \lambda_0 \approx 515.982 nm$$

avec

$$\sigma_{00} \approx \sigma_e + \frac{1}{2}\left(\omega_e^{'} - \omega_e^{''}\right) - \frac{1}{4}\left(\chi_e^{'}\omega_e^{'} - \chi_e^{''}\omega_e^{''}\right) + \frac{1}{8}\left(\gamma_e^{'}\omega_e^{'} - \gamma_e^{''}\omega_e^{''}\right)$$

| *Consta* | $d^3\Pi_g$ | $a^3\Pi_u$ |
|---|---|---|
| $T_e$ (cm$^-$ | 20022 | 714,24 |
| $\omega_e$ | 1788,2 | 1641,3 |
| $x_e\omega_e$ | 16,44 | 11,67 |
| $y_e\omega_e$ | - | |
| $B_e$ | 1,7527 | 1,6324 |
| $D_e$ | | 6,44x1 |
| $\alpha_e$ | 0,0160 | 0,0166 |
| $\gamma_e$ | - | |
| $r_e$ | 1,2660 | 1,3119 |

*Tableau II-2 : Constantes [Bal-1], [Bal-2] relatives à la bande (0-0) de Swan de la molécule $C_2$.*

| | *Constantes* | *J Pair* | *J Impair* |
|---|---|---|---|
| $d^3\Pi_g$ | $J_{max}$ | 100 | 100 |
| | $B_v$ (cm$^{-1}$) | 1,74557 | 1,74544 |
| | $D_v$ (cm$^{-1}$) | 6,85x10-6 | 6,856x10$^{-6}$ |
| | $Y_1$ | 127,29 | 137,29 |
| | $Y_2$ | 97,32 | 97,32 |
| | Y | -9,399854 | -9,399854 |
| $a^3\Pi_u$ | $J_{max}$ | 100 | 100 |
| | $B_v$ (cm$^{-1}$) | 1,6237 | 1,62370 |
| | $D_v$ (cm$^{-1}$) | 6,40x10-6 | 6,40x10$^{-6}$ |
| | $Y_1$ | 158,6981 | 156,8223 |
| | $Y_2$ | 124,7987 | 123,1407 |
| | Y | -10,70294 | -10,62889 |

*Tableau II-3 : Constantes moléculaires d'après Ballick [Bal-1], [Bal-2].*

# *Liste des Figures*

Figure I-1 : Repères associés à la structure atomique du graphène pour la construction d'un nanotube monoparoi ..... 12
**Figure I-2** : Les différentes possibilités d'insertion de l'azote dans un graphène plan. Pour un nanotube, seules les configurations pyridine et graphitique sont observées. ..... 19
Figure II-1 : Schéma du réacteur à arc. ..... 36
Figure II-3 : Schéma de l'anode. ..... 37
Figure II-2 : Schéma de l'alimentation électrique. ..... 41
Figure II-4 : *Schéma de positionnement du thermocouple au point P dans la zone de croissance.* ..... 42
Figure II-5 : Schéma bloc du dispositif expérimental. ..... 43
Figure II-6 : Dispersion du monochromateur en fonction de la longueur d'onde. ..... 45
Figure II-7 : Résolution du monochromateur en fonction de la longueur d'onde. ..... 46
Figure II-8 : Coefficient d'émissivité du tungstène de De Vos [Dev-1]. ..... 47
Figure II-9 : Protocole d'expérimentation. ..... 48
Figure II-10 : Diagramme de Boltzmann pour deux raies atomiques. ..... 51
Figure II-11 : Exemple de raies du NiI observées entre 346 et 352 nm dans un plasma de He/Ni/Y/Graphite. ..... 53
Figure II-12 : Composition du plasma - 1%at B ;0,6 %Ni ;0,6%Y 60 kPa He. ..... 56
Figure II-13 : Composition du plasma - 4%at B ; 0,6 % at Ni ; 0,6% at Ni, 60 kPa He. ..... 56
Figure II-14 : Composition du plasma -4%at B ; 0,6at %Ni ; 0,6% at Y(50% He -50% $N_2$) 60 kPa. ..... 57
Figure III-2 : Images MET des SWCNTs bruts synthétisés avec 0,6 %at Ni ; 0,6%at Y; I = 50 A. ..... 64
Figure III-3 : Images HAADF (a)et(b) des flocons de graphène dopés, (c) des faisceaux de SWCNTs. ..... 65
Figure III-4 : Spectres EDX acquis sur des échantillons contenant des NTCs synthétisés avec 2%at. B (a) et 4% at. B (b) dans l'anode. En plus du carbone, on peut distinguer les pics provenant des niveaux d'énergie ..... 67
Figure III-5 : Spectre de perte d'énergie EELS sur un nanotube monoparoi de BN [Are-1]. ..... 68
Figure III-6 : Seuils K du bore, du carbone et de l'azote, et processus d'extraction de leur signal caractéristique (S : en vert) ; le fond continu extrapolé sur les seuils en rouge est soustrait, et les sections efficaces calculées sur une fenêtre en énergie correspondant à celle sur laquelle S est intégré (en noir) sont également visibles. ..... 70
Figure III-7 : (a) image en METHR et (b) en champ sombre (HAADF) sur une même zone de l'échantillon ; (c) à (d) cartes chimiques obtenues à partir d'un spectre-image acquis sur la région de l'échantillon correspondant aux seuils K de N, C et B. ..... 71
Figure III-8 : Différents seuils d'absorption du bore dans différents composés [Are-1]. ..... 72
Figure III-9 : Schéma de principe de l'XPS. ..... 74
Figure III-10 : Spectromètre de Photoélectrons (XPS) ; Kratos AXIS Ultra DLD X-Ray. ..... 75
Figure III-11 : Spectres XPS haute résolution de C-1s pour deux échantillons ..... 76
Figure III-12 : Spectres XPS de type Survey Scans à faible résolution en énergie montrant la présence des différents éléments chimiques dans des échantillons issus de la synthèse par arc et contenant des nanotubes dopés. ..... 77
Figure III-13 : Spectres XPS haute résolution pour des différents échantillons de synthèse montrant la forme des quatre pics de C1s, B1s, N1s et O1s. ..... 78
*Figure IV-1 : Evaluation de la quantité des divers produits formés pour différentes proportions de bore dans l'anode (0,6 % at Ni ; 0,6 % at Y ; 80A).* ..... 84
Figure IV-2 : Images des dépôts à la cathode avec 1%at et 4%at de bore dans l'anode (à gauche : vue de dessus, à droite : vue de côté avec la position de la cathode K) ; l'empilement des disques creux est indiqué par les flèches rouge et jaunes. (0,6 %at Ni ; 0,6 %at Y ; 80A). ..... 86
Figure IV-3 : Images HR-TEM des SWCNTs obtenus pour trois proportions de bore : ..... 89
Figure IV-4 : Profils de température pour les différentes proportions de bore dans l'anode ..... 90

Figure IV-5 : Comparaison des tensions d'arc pour les différentes proportions de bore ..... 92
Figure IV-6 : Influence du courant sur les quantités des divers produits formés ..... 94
Figure IV-7 : Différentes formes de web : A) travaux de Pacheco, avec anode pur graphite (+ catalyseurs) [Pac-1] ; B) présent travail avec 1%at de B dans l'anode ; C) présent travail avec 4% at de B dans l'anode.. ..... 95
Figure IV-8 : Images HRTEM du contenu des "webcoll" pour obtenus pour courants : ..... 96
Figure IV-9 : Profils de température pour les différents courants..... 99
Figure IV-10 : a) Puissance de l'arc et b) Taux d'érosion de l'anode, en fonction du courant (voir les conditions en encart)..... 100
Figure IV-11 : Images MET de SWCNTs purs : A) dans [Man-1] avec I = 80A ; B) dans [Ram-1] avec I = 80A ; C) le présent travail avec I = 50A 101
Figure IV-12 : Influence de la quantité de bore sur la quantité des divers produits formés avec 50A, 0,6 % at. Ni ; 0,6 % at. Y. ..... 101
Figure IV-13 : Spectre de perte d'énergie du seuil du carbone..... 103
Figure IV-14 : Evolution des spectres EELS au seuil K du carbone en fonction du courant (spectres acquis sur des faisceaux de SWCNTs synthétisés avec1 %at B ; 0,6%at Ni ; 0,6 %at Y. Les spectres sont décalés volontairement pour une meilleure visualisation. ..... 104
Figure IV-15 : Image HAADF de faisceaux de SWCNTs synthétisés avec un courant de 50A. Les zones affectées par le faisceau électronique sont délimitées par les cercles rouges. (a) et (b) le même faisceau avant et après l'analyse ; (c) image d'un autre faisceau après analyse..... 104
Figure IV-16 : Spectres XPS du signal des électrons de cœur du carbone acquis sur des différentes zones de dépôt synthétisés dans les mêmes conditions. A) webcoll ; B) suies ; C) dépôt à la cathode..... 106
Figure IV-17 : Déconvolution du signal des électrons de cœur B 1s acquis dans les suies. ..... 107
Figure IV-18 : Déconvolution du signal des électrons de cœur B 1s acquis dans les produits du dépôt cathodique. (0,6%at Ni ; 0,6 %at Y ; 2 %at B ; I=80A) ..... 108
Figure IV-19 **:** Déconvolution du signal des électrons de cœur B 1s dans les produits du webcoll..... 108
Figure IV-20 : Images HAADF des nanoparticules d'oxyde de bore et spectre EELS correspondant ; en encart : image RGB des seuils d'absorption (carbone, oxygène et bore ("Rouge = bore ; vert = carbone ; bleu = oxygène ; la couleur magenta indique un mélange de bore et d'oxygène, identifiant la phase comme un oxyde de bore). ..... 109
Figure IV-21 : Influence de la proportion (Ni-Y ) associée à 4% at B sur la quantité des divers produits formés ; I=80A.....112
Figure IV-22 : Images MET à divers grandissements de SWCNTs et autres phases associées pour la condition (c) du Tableau IV-8 (0,6%at Ni ; 1,2%at Y).....114
Figure IV-23 : Images MET de SWCNTs et autres phases associées pour la condition (d) du Tableau IV-8 (2%at Ni ; 2%at Y).....115
Figure IV-24 : Images MET des produits pour la condition (b) du Tableau IV-8(1.2%at Ni ; 0,6%at Y). A) exemple de multi-wall shells (MWS) ; B) exemple de mélange de single-wall nanocapsules et de poorly-organised polyaromatic carbon (SWNCs/POPAC). .....116
Figure IV-25 : Image HAADF contenant des faisceaux de SWCNTs issus de la condition (c) du Tableau IV-8(4%at B ; 0,6%at Ni ; 1,2%at Y) .....117
Figure IV-26 : Spectre EELS enregistré sur un faisceau de nanotubes de type $CB_x$ obtenu dans les conditions (c) du Tableau IV-8 (4%at B ; 0,6%at Ni : 1.2%at Y ; 60 kPa He ; I= 80A). Le spectre de droite est un agrandissement du spectre de gauche au niveau du seuil B-K.....117
Figure IV-27 : (a) et (b) Images par microscopie électronique en transmission et (c) Spectre EELS de SWCNTs dopés au bore par substitution [Bor-1].....118
Figure IV-28 : Spectres EELS des structures fines du seuil K de l'azote pour différentes localisations sur les nanotubes de type $CB_x$ acquis avec des temps de comptage variant entre 1 s et 30 s. Du fait de la présence d'azote associée à la présence de bore, et de la différence d'aspect par rapport au seuil de B seul ou d'une phase BN, la courbe rouge traduit vraisemblablement la présence de liaisons B-N.....118
Figure IV-29 : Exemple de pic C1s obtenu par XPS dans le matériau "web" formé dans la condition (c) du Tableau IV-8 (4%at B ; 0,6%at Ni : 0,6%at Y ; 60 kPa He ; I= 80A). .....119
Figure IV-30 : Spectre de B1s obtenus par XPS dans le matériau "web" formé dans la condition (c) du Tableau IV-8 (4%at B ; 0,6%at Ni : 0,6%at Y ; 60 kPa He ; I= 80A)..... 121
Figure IV-31 : Profils de température pour les différentes proportions de catalyseurs (conditions du Tableau IV-8 : 4%at B, I=80A). ..... 122
Figure IV-32: Profils de température pour les différentes proportions de bore dans les conditions du Tableau IV-9 (0,6%at Ni ; 1,2%at Y)..... 123
Figure IV-33 : Profils de température pour les différentes conditions du Tableau IV-10. ..... 125
Figure IV-34 : Comparaison de la température d'excitation et de la température des particules lourdes pour les trois conditions différentes suivantes, toutes choses étant égales par ailleurs : a) : 1%at B ; 0,6%at Y ; b) 4%at B ; 1,2%atY ; c) 8%at B ; 0,6 %at Y..... 126
Figure IV-35 : Profils des concentrations en $C_2$ pour les trois proportions de bore (0,6%at Ni : 0,6%at Y)..... 128
Figure IV-36 : Profils des concentrations en $C_2$ pour la condition favorable au dopage (ajout de bore dans le système jusqu'à 4% dans l'anode et compensation par un ajout d'yttrium), et la condition non favorable (ajout de bore dans le système jusqu'à 8%at). ..... 129

Figure IV-37 : Profils radiaux du rapport de concentration [CI]/[NiI]. ..... 130
Figure IV-38 : Profils radiaux de concentration [C I]. ..... 131
Figure IV-39 : Evolution du rapport [C I] / [B I]. ..... 132
Figure IV-40 : Rapport [C]/[B] pour 4%at. B et différentes proportions d'yttrium dans l'anode. ..... 132
Figure IV-41 : Densité de BI pour différentes proportions de bore et d'yttrium. ..... 133
Figure IV-42 : Evolution temporelle de la température dans la zone de croissance des nanotubes pour différents courants (1% at B ; 0,6Ni ; /0,6% at Y) ; à droite : détail du plateau en température. ..... 134
Figure IV-43 : Evolution temporelle de la température dans la zone de croissance des nanotubespour différents courants et taux de bore. ..... 135
Figure IV-44 : Quantification des dépôts dans les différentes zones en fonction du taux de bore (source d'azote = air, conditions du Tableau IV-11) 138
Figure IV-45 : Images MET de l'échantillon à 1%at B dans l'anode (source d'azote = air, conditions du Tableau IV-11) ..... 138
Figure IV-46 : Evaluation de la quantité des divers produits formés pour différentes proportions de BN dans l'anode (source d'azote = h-BN, conditions du Tableau IV-12). ..... 140
Figure IV-47 : Images MET des SWCNTs et autres produits obtenus avec 1%at BN. ..... 143
Figure IV-48 : Images MET des SWCNTs et autres produits obtenus avec 4%at BN. ..... 143
Figure IV-49 : Images MET des SWCNTs et autres produits obtenus avec 8%at BN: A) coques multiparois (MWS) ; B) : un petit faisceau de SWCNTs au milieu de POPAC et autres phases mal structurées ; C) plusieurs MWCNTs superposés ; D) un MWCNT isolé. ..... 144
Figure IV-50 : Profils de température pour les différentes proportions de nitrure de bore (conditions du Tableau IV-12). ..... 145
Figure IV-51 : Tension d'arc pour deux proportions de nitrure de bore et deux proportions d'yttrium (les autres conditions sont celles du Tableau IV-12). ..... 147
Figure IV-52 : Evaluation de la quantité des divers produits formés pour deux proportions d'yttrium (source d'azote = 4%at h-BN, conditions du Tableau IV-15). ..... 148
Figure IV-53 : Images MET des SWCNTs obtenus avec 4%at BN ; 1,2%at Y ..... 150
Figure IV-54 : Influence de la concentration d'yttrium dans l'anode sur la température électronique. ..... 151
Figure IV-55 : (a) Image HAADF de faisceaux de SWCNTs obtenus dans les conditions 4%at BN ; 1,2%at Y. (b) spectres EELS correspondants . 152
Figure IV-56 : seuil K du bore pour les différentes zones d'analyse délimitées dans la Figure IV-55 ..... 153
Figure IV-57 : Seuils d'azote et d'oxygène dans les zones I et II. ..... 154
Figure IV-58 : (a) Image HAADF des coques dans l'échantillon à 8%at BN ; 0,6%at Y ; (b) Spectre EELS total dans toute la zone encadrée en vert. ..... 154
Figure IV-59 : Structures fines au niveau du seuil K du (a) bore et (b) de l'azote. ..... 155
Figure IV-60 : Evaluation de la quantité des divers produits formés pour deux proportions de bore pour un mélange gazeux 50% He / 50% $N_2$. ..... 157
Figure IV-61 : Images MET de différentes phases formées dans la collerette pour la condition (4%at B ;0,6% Ni ; 0,6%at Y et la proportion 50% He/50% $N_2$) : A) Multi-wall carbon shell (MWS, au milieu et à droite) et poorly organised graphenic carbon (POPAC, à gauche) ; B) MWCNT de type bambou, et faisceau de SWCNTs ; C) particules de catalyseurs entourées soit d'une coque de carbone graphénique (MWS) soit de POPAC ; Single-wall carbon nanocapsules (SWNC, au milieu) et POPAC. ..... 158
Figure IV-62 : Profils de température comparés pour différentes conditions de synthèse, incluant une atmosphère réduite de 50%He/50%$N_2$. ..... 159
Figure IV-63 : Evaluation de la quantité des divers produits formés pour différentes proportions du mélange He-$N_2$. ..... 161
Figure IV-64 : Images MET des phases trouvées dans le webcoll avec 10% $N_2$/90% He (conditions du Tableau IV-20). ..... 162
Figure IV-65 : Images MET des Images MET des phases trouvées dans le webcoll avec 30% $N_2$/70% He (conditions du Tableau IV-20). ..... 163
Figure IV-66 : Profils de température pour trois proportions du mélange He-$N_2$ (conditions du Tableau IV-20). ..... 164
Figure IV-67 : tensions d'arc pour trois proportions du mélange He-(conditions du Tableau IV-20). ..... 165
Figure IV-68 : Image HAADF d'un fagot de nanotubes dopés au bore et à l'azote ..... 166
Figure IV-69 : (a) Spectre EELS sur la partie du faisceau de nanotubes encadrée sur la Figure IV-68; (b) Structure fine pour le bore. ..... 166
Figure IV-70 : (a) et (b) deux faisceaux de SWCNTs dans différentes zones de l'échantillon de webcoll de l'expérience 10% $N_2$ -90% He (conditions du Tableau IV-19) ; (c) spectres correspondants aux deux faisceaux des images (a) (spectre I) et (b) (spectre II). ..... 167
Figure IV-71 : Spectre XPS focalisé sur le signal C1s pour deux échantillons dans lequel le dopage de SWCNTs est avéré : (a) 4% BN, 1,2%at Y dans l'anode (conditions du Tableau IV-15) ; (b) 10%at $N_2$/90%at He, 1,2 % at Y (conditions du Tableau IV-19). ..... 168
Figure IV-72 : Signal B1s dans l'échantillon à 4 % BN 1,2 % at Y (conditions du Tableau IV-15). ..... 169
Figure IV-73 : Signal B1s dans l'échantillon à 10%at $N_2$/90%at He, 1,2 % at Y (conditions du Tableau IV-19). ..... 170
Figure IV-74 : Signal N1s dans l'échantillon à 4 % BN 1,2 % at Y (conditions du Tableau IV-15). ..... 171

Figure IV-75 : Signal N1s dans l'échantillon à 10%at N2/90%at He, 1,2 % at Y (conditions du Tableau IV-19). 172
Figure IV-76 : Profils radiaux du rapport de concentration [C I /[Ni I]. 173
Figure IV-77 : Profils radiaux de la densité CI de carbone atomique neutre 174
Figure IV-78 : Profils radiaux du rapport de concentration [C I]/[Ni I] pour le dopage des SWCNTs au bore 175
Figure IV-79 : Profils radiaux du rapport de concentration [C I]/[B I] pour le dopage des SWCNTs au bore et azotes 176
Figure IV-80 : Profils radiaux du rapport de concentration [CI]/[NI]. 176
Figure IV-81 : Profils radiaux de la densité NiI de nickel atomique neutre 177
Figure IV-82 : Profils radiaux de la densité de radicaux CN 178
Figure IV-83 : Profils radiaux de la densité de radicaux BN 178
Figure IV-84 : *Profils radiaux de la densité des radicaux BN en périphérie de la décharge* 179
*Figure IV-85 : Images MET de flocons de graphène synthétisés avec une anode à 4%at B ; 0,6%at Ni ; 0,6%at Y (conditions du tableau V-12 (100%He)* 182
*Figure IV-86* : *A) à C) : Images MET en mode franges de réseau sur des plis de graphènes dans l'échantillon synthétisé avec 4%at B ; 0,6%at Ni ; 0,6 %at Y (conditions du* Tableau IV-3*) ; D) zoom sur la partie centrale de la figure C.* 182
*Figure IV-87 : diagramme de diffraction électronique sur des flocons de graphènes. Les réflexions indexées donnent l'échelle. Les taches ponctuelles isolées ne viennent pas de phases carbonées (mais vraisemblablement de particules de catalyseur, ou du bord d'un barreau de la grille-support en cuivre)* 183
*Figure IV-88*: *(a) Image HAADF d'un flocon de graphènes et (b) spectre EELS correspondant. En encart : zoom sur le seuil K du bore.* 184
Figure IV-89 : (a) Image en mode champ clair des flocons de graphènes sur lesquelles a été effectué le spectre EELS correspondant donné en (b). L'encart est un zoom sur le seuil K du bore. 184
Figure IV-90 : (a) Image en champ clair d'une nanoparticule de $Y_2O_3$ superposée à un flocon de graphènes ; (b) spectre EELS correspondant. 185
Figure IV-91 : images MET de flocons de graphène synthétisés dans les conditions (4%at. B ; 0,6%at. Ni ; 0,6%at. Y, I = 80 A, 90%He-/10% $N_2$ ). En (a), deux particules de carbone microporeux sont posées sur un flocon de graphène. 186
Figure IV-92 : (a) Image HAADF et (b) spectre image, enregistré sur la zone indiquée par le cercle rouge dans la Figure IV-91(les particules de carbone microporeux disposées en L ont servi de repère de localisation). 186
Figure IV-93 : Structure fine de bore dans les zones numérotées 1, 3 et 4 de la Figure IV-92 187
*Figure IV-94 : profils de température pour deux conditions 1% at B (SWCNTs purs) et 4% at B (nanoflocons de graphène)* 187
*Figure IV-95: Profils de densités $C_2$ pour les deux conditions 1% at B (SWCNTs purs) et 4% at B (nanoflocons de graphène)* 188
Figure A-1 : Diagramme énergétique du radical $C_2$ 198
Figure A-2 : Emission radiative suivant une corde à la distance x du centre de la décharge. 199
Figure I-3 : Exemple de superposition de la bande de Swan avec un spectre expérimental : A) qui ne présente pratiquement pas d'auto absorption ; B) cas où la tête de bande est auto-absorbée. 204
Figure I-4 : Diagramme de Boltzmann appliqué aux raies rotationnelles. 205
Figure I-5 : Evolution du rapport de l'intensité du système (0,0) de $C_2$ à l'intensité de la tête de bande en fonction de l'épaisseur optique. 206
Figure I-6 : Section du plasma divisée en N cordes. 208
Figure I-7 : Distributions radiales de pressions de vapeur de carbone (courbes en pointillé : pression élevée, courbes en trait plein : pression faible, ordonnée de gauche) et densités des radicaux $C_2$ (a $^3\Pi_u$, v'' = 0) correspondantes (symboles vides «○ » : pression élevée, symboles pleins « ● » : pression faible, ordonnée de droite) ; A : faible gradient de pression, B : fort gradient de pression. 209
Figure I-8 : Simulation de la bande de Swan avec des densités optiques hautes (courbe en pointillé) et faibles (courbe en train plein). 210
Figure I-9 : Profil radial de température utilisé pour la simulation de l'émission (trait plein) et températures obtenues par la simulation (symbole « ○ » : pression élevée, symbole «● » : pression faible ;. A : faible gradient de pression, B : fort gradient de pression. 210
Figure I-10 : Distributions de densité correspondant aux distributions radiales de concentration 211
Figure I-11 : Distributions de température (courbes en symboles vides «○», ordonnée de droite) et densité de $C_2$ dans une décharge He-C (courbes en symboles pleins «●», ordonnée de gauche). [Intensité : 70A, Pression partielle d'hélium : 0,133atm (A) et 0,7atm (B)] 212
Figure II-1 : Couplage de type b de Hund 220
Figure II-2 : Transitions dans le cas b de Hund. 222

# *Liste des tableaux*

Tableau II-1 : Constantes des raies du NiI utilisées. 52
Tableau III-1 : Conditions opératoires d'acquisitions des spectres XPS. 75
Tableau IV-1 : Conditions et paramètres de synthèse pour l'obtention de nanotubes de type $CB_x$. 83
Tableau IV-2 : Taux d'érosion pour différentes proportions de bore. 85
Tableau IV-3 : Les différentes morphologies des produits obtenus avec les différentes proportions de bore. 88
Tableau IV-4 : Conductivités électriques des différents éléments. 91
Tableau IV-5 : Conditions de synthèse avec 1%at B dans l'anode pour différents courants. 94
Tableau IV-6 : Caractéristiques morphologiques des produits obtenus en fonction du courant. 97
Tableau IV-7 : Récapitulatif de l'analyse chimique élémentaire issue de l'XPS dans les différentes zones de dépôt. 106
Tableau IV-8 : Morphologies des produits obtenus avec les différentes proportions de catalyseurs. 113
Tableau IV-9 : Liste des conditions opératoires. 123
Tableau IV-10 : Résultats des analyses obtenus avec les différentes conditions. 124
Tableau IV-11 : Conditions de synthèse avec l'air comme source d'azote 137
Tableau IV-12 : Conditions de synthèse avec h-BN comme source d'azote 139
Tableau IV-13 : Taux d'érosion pour différentes proportions de nitrure de bore dans l'anode. 140
Tableau IV-14 : Récapitulatif de la présence et du contenu des différents types de dépôts obtenus avec trois proportions (1, 4, et 8%) de nitrure de bore dans l'anode. 142
Tableau IV-15 : Conditions de synthèse avec h-BN comme source d'azote et deux proportions d'yttrium. 147
Tableau IV-16 : Taux d'érosion de l'anode à 4%at de BN pour deux proportions d'yttrium. 148
Tableau IV-17 : Conditions de synthèse avec deux proportions de bore et un plasma constitué de mélange 50% He/50% $N_2$. 156
Tableau IV-18 : Taux d'érosion pour des mélanges 50% He-50% $N_2$, en présence de différentes proportions de bore. 156
Tableau IV-19 : Conditions de synthèse pour trois mélanges He-$N_2$ à proportions variables pour 4%at de bore. 160
Tableau IV-20 : Taux d'érosion pour trois proportions du mélange He-$N_2$. 160
Tableau VII-1 : Facteurs de Höln-London d'une transition 3Π - 3Π lorsque les états appartiennent au cas (b) de Hund. 222
Tableau VII-2 : Constantes [Bal-1], [Bal-2] relatives à la bande (0-0) de Swan de la molécule $C_2$. 225
Tableau VII-3 : Constantes moléculaires d'après Ballick [Bal-1], [Bal-2]. 225

## *Références bibliographiques*


[Aja-1] P.M. Ajayan and J.M. Tour, Materials science – nanotube composites, *Nature*, **447**, 1066–1068 (2007).

[Ald-1] S. Aldajah et Y. Haik, Materials and Design, **34**, 379-83 (2012).

[App-1] J. Appenzeller, J. Knoch, R. Martel, V. Derycke, S. Wind et P. Avouris “Electron Devices Meeting” IEDM '02. Digest. International (2002).

[Are-1] R. Arenal, “Synthèse de nanotubes de nitrure de bore : étude de la structure et des proprétés virbationnelles et électriques, Thèse de l’Université d’Orsay Paris Sud –Paris XI (2005)

[Are-2] S. Arepalli, C.D. Scott, *Chem. Phys. Lett. 302*, 139-145 (1999).

[Are-3] *S. Arepalli, C.D.Scott, P.Nikolaev, R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. 320, 26*-34 (2000).

[Avo-1] P. Avouris, R. Martel, V. Derycke, J. Appenzeller, Carbon nanotube transistors and logic circuits, Physica B-Condensed Matter. **323** (1-4) 6-14 (2002).

[Aya-1] P. Ayala, J. Reppert, M. Grobosch, M. Knupfer, T. Pichler and A. M. Rao "Evidence for substitutional boron in doped single-walled carbon nanotubes" Appl. Phys. Lett. 96 (18) 183110_1-3 (2010)

[Aya-2] P. Ayala, W. Plank, A. Grüneis, E. I. Kauppinen, H. Rümmeli, H. Kuzmany and T. Pichler "A one step approach to B-doped single-walled carbon nanotubes" J. Mater. Chem. **18**, 5676–81 (2008).

[Aya-3] P. Ayala, H. Rümmeli, T. Gemming, E. Kauppinen, H. Kuzmany and T. Pichler “CVD growth of single-walled B-doped carbon nanotubes” Phys. Stat. Sol (b) **245** (10) 1935-38 (2008)

[Bac-1] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, Logic circuits with carbon nanotube transistors, Science. **294** (5545) 1317-20 (2001).

[Bal-1] E. A Ballick, D.A.Ramsay, *Astrophys.J.USA, 137*,61-83 (1963)

[Bal-2] E. A Ballick, D.A.Ramsay, *Astrophys.J.USA, 137*,84-101 (1963)

[Ban-1] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A. M. Rao, L. Grigorian, E. Ritcher, P. C. Eklund, Phys. Rev. Lett, **80**, 3779 (1998).

[Bet-1] D.S. Bethune; C. H. Kiang, M.S. de Vries; G. GOrman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers Nature 363 605-607(1993).

[Bir-1] L. P. Biro, Z. E. Horvath, G. I. Mark, Z. Osváth, A. A. Koos, A. M. Benito, W. Maser et Ph. Lambin, Proceedings of Symposium L, E-MRS Spring Meeting (2003).

[Bla-1] X. Blase, J.-C. Charlier, A. De Vita, R. Car, P. Redlich, M. Terrones, W.K. Hsu, H. Terrones, D.L. Carroll and P.M. Ajayan, Boron-mediated growth of long helicity-selected carbon nanotubes, Phys. Rev. Lett., **83**, 5078–5081 (1999).

[Bla-2] J. L. Blackburn, Y. Yan, C. Engtrakul, P. A. Parilla, K. Jones, Th. Gennett, A. C. Dillon, M. J. Heben, Chem. Mater., 18, (10) 2558-66 (2006).

[Bol-1] K.I. Bolotin, K.J. Sikes; Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H.L. Stormer "Ultralight electron mobility in suspended graphene" Solid Stat Commun **146** 351 (2008)

[Bon-1] J. M. Bonard, J. P. Salvetat, T Stockli, L. Forro et A. Chatelain, Applied Physics A (Material science processing) (Germany), **A69**, 245 (1999).

[Bon-2] J. M. Bonard, Le Vide ISSN 1266-0167, **56,** 251 (2001).

[Bor-1] E. Borowiak-Palen, T. Pichler, G.G. Fuentes et al., Chemical Physics Letters, **378**, (5-6) 516-20 (2003).

[Bre-1] L. Brewer, L. Hagan, *High. Temp.Sci., 11*, 233, (1979).

[Bri-1] T.R.O'Brian,M.E.Wickliffe, J.E. Lawler, W.Whaling, J.W. Braul : *J.Opt.Soc.Am.B, 8,* 1185,(1991).

[Bud-1] A. Budo, *Z.Phys.96*, 219, (1935).

[Bul-1] K. Bullis, High-Definition Carbon Nanotube TVs, Technology review (nov 2006).

[Car-1]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. 81(11) 2332-5 (1998).

[Car-2] J.L. Carrero-Sánchez, A.L. Elías, R. Mancilla, G. Arellín, H. Terrones, J.P. Laclette and M. Terrones, Nano Lett., **6**, 1609–1616 (2006).

[Cha-1] J.C. Charlier, J.P. Michenaud, Phys. Rev.Lett., **70**, 1858 (1993).

[Cha-2] Y. Chan, R.K.F Lee et J.M. Hill, IEEE Transactions on nanotechnology **10** (5), 947-52 (2011).

[Cha-3] J.-C. Charlier, M. Terrones, M. Baxendale, V. Meunier, T. Aacharia, N.L. Rupesinghe, W.K. Hsu, N. Grobert, H. Terrones and G.A. J Araratunga, Nano Lee., **2**, 1191-5 (2002).

[Cho-1] N.G. Chopra, R.J. Luyken, K. Cherrey, V.H. Crespi, M. L. Cohen, S.G. Louie and A. Zettl, Boron nitride nanotubes, Science, **269**, 966–967 (1995).

[Ci-1] L. Ci, L. Song, C. Jin, D. Jariwala, D. Wu, Y. Li, A. Srivastava, Z. F. Wang, K. Storr, L. Balicas, F. Liu & P. M. Ajayan "Atomic layers of hybridized boron nitride and graphene

domains" Nature Materials 9, 430–35 (2010).

[Col-1] P.G. Collins, K. Bradley, M. Ishigami and A. Zettl, Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes, *Science*, **287**, 1801–1804 (2000).

[Col-2] C. Colliex, M. Tencé, M. Lefèvre, C. Mory, H. Gu, D. Bouchet, and C. Jeanguillaume. Mikrochim.Acta, **71** :114 (1994).

[Cze-1] R. Czerw, M. Terrones, J.-C. Charlier, X. Blasé, B. Foley, R. Kamalakaran, N. Grobert, H. Terrones, D. Tekleab, P. Ajayan, W. Blau, M. Rühle, et D. Carroll: Nano Lett., 1, 457-460 (2001).

[Dan-1] L.L.Danylewych, R.W.Nicholls, *Comm.Proc.R.Soc.Lond*., *339*, 197-212, (1974).

[Deh-1] M. Dehonor, K. Masenelli-Varlot, A. González-Montiel, C. Gauthier, J.Y. Cavaillé, H. Terronesand M. Terrones, , Chem. Comm., 5349–5351 (2005).

[Dlu-1] B. Dlubak, M.-B. Martin, C. Deranlot et al., Nature Physics, **8**, 557 (2012).

[Doy-1] 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., **396**, 126–30 (2004).

[Dre-1] M.S. Dresselhaus, Graphite fibers and filaments. Berlin, New York: Springer-Verlag (1988).

[Dre-2] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, Science of fullerenes and carbon nanotubes, San Diego: Academic Press (1996).

[Dro-1] R. Droppa, P. Hammer, A.C.M. Carvalho et al., Journal of Non-Crystalline Solids, **299**, 874-79 (2002).

[Ebe-1] J. P. Eberhardt Analyse structurale et chimique des matériaux, Ed. Dunod Paris, 443 (1989)

[Ebe-2] T.W. Ebbesen, H. Hiura, J. Fujita et al., ‘Patterns in the bulk growth of carbon nanotubes’, Chem. Phys. Lett., **209**, 83 (1993).

[Ege-1] R. F. Egerton. Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscopy. Plenum Press, New York, 1996.

[Eit-1] A. Eitan, L.S. Schadler, J. Hansen, P.M. Ajayan, R.W. Siegel, M. Terrones, N. Grobert, M. Reyes-Reyes, M. Mayne and H. Terrones, Proc. Tenth US-Japan Conf. Compos. Mater., 634–40 (2002).

[End-1] M. Endo, H. Muramatsu, T. Hayashi, Y. A. Kim, G. Van Lier, J. C. Charlier, H. Terrones, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, Nano Lett., 5, 1099 (2005).

[End-2] M. Endo, Y. A. Kim, T. Hayashi, K. Nishimura, T. Matusita, K. Miyashita and M.S. Dresselhaus, Carbon, **39**, 1287– 97 (2001).

[Eno-1] S. Enouz-Védrenne, “Elaboration et analyses structurales et chimiques de nanotubes

hétéroatomiques de type C-N et C-B-N", Thèse de doctorat de l'Université Montpellier II (2007).

[Fal-1] E.R. Falardeau , G. M. T. Foley, C. Zeller, F.L. Vogel, Very High Electrical-Conductivity in AsF5-Graphite Intercalation Compounds, Journal of the Chemical Society-Chemical Communications (11) 389-90 (1977).

[Fra-1] B. Fragneaud, K. Masenelli-Varlot, A. González-Montiel, M. Terrones and J.Y. Cavaillé, Chem. Phys. Lett., **419**, 567–573 (2006).

[Fue-1] G.G. Fuentes, E. Borowiak-Palen, M. Knupfer, T. Pichler, J. Fink, L. Wirtz, et al. Formation and electronic properties of BC3 single-wall nanotubes upon boron substitution of carbon nanotubes. Phys Rev B. 69(24) 6 (2004).

[Fuh-1] M.S. Fuhrer, B.M. Kim, T. Durkop, T. Brintlinger, High-mobility nanotube transistor memory, Nano Lett., **2** (7) 755-9 (2002).

[Gai-1] P.L. Gai, O. Stephan, K. McGuire, A. M. Rao, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, C. Colliex, J. Mater. Chem., 14, 669 (2004)

[Gam-1] E.G. Gamaly, T.W. Ebbesen, *Phys. Rew. B, 52*, 2083-2089 (1995).

[Gav-1] J. Gavillet et al., *Carbon **40,** 1663* (2002).

[Gav-2] J. Gavillet et al., J. Nanosci. Nanotech., **4,** 359 (2004).

[Gav-3] J. Gavillet « Etude par microscopie électronique en transmission de la nucléation et de la croissance des nanotubes de carbone monofeuillets » Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie- France (2001).

[Gle-1] M. Glerup, J. Steinmetz, D. Samaille et al., Chemical Physics Letters, **387** (1-3) 193-97 (2004)

[God-1] D. Godin and J.Y. Trépanier "A robust and Efficient Method for the Computation of Equilibrium Composition in Gaseous Mixtures", Plasma Chemistry and Plasma Processing, 24 (3) p 447-73 (2004).

[Gol-1] D. Golberg, Y. Bando, W. Han, K. Kurashima, T.Sato, Single-walled B-doped carbon, B/Ndoped carbon and BN nanotubes synthesized from single-walled carbon nanotubes through a substitution reaction. Chem Phys Lett. **308**(3-4) 337-42 (1999).

[Gol-2] D. Golberg, Y. Bando, L. Bourgeois, K. Kurashima, T. Sato, "Large-scale synthesis and HRTEM analysis of single-walled B- and N-doped carbon nanotube bundles" J. Carbon, **38**, 2017 (2000).

[Gol-3] D. Golberg, Y. Bando, M. Eremets, K. Takemura, K. Kurashima, H. Yusa, Appl. Phys. Lett., 69, 2045 (1996).

[Gol-4] 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 vs. BNC (x < 0.1), *Appl. Phys. A*, **76**, 499–507 (2003).

[Goo-1] Site commercial GoodFellow : Composés – Caractéristiques physiques http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCat2C.php?ewd_token=AGvK2CqBkqhtegKN64z0Xw98SLNeIw&n=d29m5r0iKZjkQF8gU5bqvgJ68bLUlD&ewd_urlNo=GFCat26&type=50&prop=2

[Gui-1] T. Guillard, S. Cetout, L. Alvarez, J.L. Sauvajol, E. Anglaret, P. Bernier, G. Flamant, D. Laplaze, Eur. Phys. J. A.P., **5**, 256 (1999).

[Gui-2] T. Guillard « Synthèse de fullerènes et nanotubes de carbone par énergie solaire ; Mécanismes de formation et procédés d'élaboration » Thèse de doctorat de l'Université de Perpigan (2005).

[Gro-1] O. Groening, O. M. Kuettel, C. Emmeneger, P. Groening et L. Schlapbach, Journal of Vaccuum Science Technology B, **18**, 665 (2000).

[Gro-2] O. Groening, R. Clergereaux, L.-O. Nilsson, P. Ruffieux, P. Groening, L. Schlapbach, Chimia, **56**, 553 (2002)

[Gru-1] M. Grujicic, G. Cao, B. Gersten, Appl. Surf. Sci., **199**, 106 (2002).

[Hac-1] C.T. Hach, L.E. Jones, C Crossland, P.A. Thrower, An investigation of vapor deposited boron rich carbon - a novel graphite-like material - part I: the structure of BCx (C6B) thin films, Carbon 37(2) 221-30 (1999).

[Haf-1] J.H. Hafner, M.J. Bronikowski, B.R. Azamian, P. Nikolaev, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, K.A. Smith, R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett., **296**, 202 (1998).

[Ham-1] N. Hamada, S.I. Sawada, A. Oshiyama, Phys. Rev. Lett., 68, 1579 (1992).

[Han-1] W.Q. Han, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, Synthesis of boron nitride nanotubes from carbon nanotubes by a substitution reaction. Appl Phys Lett. **73** (21) 3085-7 (1998).

[Han-2] W.Q. Han, Y. Bando, K. Kurashima, T. Sato, Boron-doped carbon nanotubes prepared through a substitution reaction. Chem Phys Lett. 299(5) 368-73 (1999).

[Her-1] E. Hernández, P. Ordejón, I. Boustani, A. Rubio and J.A. Alonso, Tight binding molecular dynamics studies of boron assisted nanotube growth, J. Chem. Phys., **113**, 3814–3821 (2000).

[Hou-1] F. Houdellier, A. Masseboeuf, M. Monthioux, M.J. Hÿtch "*New carbon cone nanotip for use in a highly coherent cold field emission electron microscope*." Carbon **50**, 2037-44

(2012).

[Hou-2] F. Houdellier, L. de Knoop, C. Gatel, A. Masseboeuf, S. Mamishin, Y. Taniguchi, M. Delmas, M. Monthioux, M.J. Hytch, E. Snoeck *"Development of TEM and SEM high brightness electron guns using cold field emission from a carbon nanotip."* Ultramicroscopy **151**, 107-15 (2015).

[Hua-1] J.Y. Huang, S. Chen, Z. Wang, K. Kempa, Y.M. Wang, S.H. Jo, G. Chen, M.S. Dresselhaus et Z.F. Ren, Nature, 439, 281 (2006).

[Huc-1] A. Huczko, H.Lange, A.Restak, P.Byszewski, High.Temp.Chem.Process, 18, 285, (1995)

[Iij-1] S. Iijima, Nature, **354**, 58, (1991).

[Iij-2] S. Ijima and T. Ichihashi, Nature, **363** 603-605 (1993).

[Iij-3] Iijima S, Yudasaka M, Yamada R, Bandow S, Suenaga K, Kokai F, et al., Chem. Phys. Lett 309, 165, (1999).

[Jea-1] C. Jeanguillaume and C. Colliex. Ultramicroscopy, 28 :252–257, 1989..

[Jia-1] K.Y. Jiang, L.S. Schadler, R.W. Siegel, X.J. Zhang, H.F. Zhang and M. Terrones, J. Mat. Chem., 14, 37–39 (2004).

[Jia-2] K.Y. Jiang, A. Eitan, L.S. Schadler, P.M. Ajayan, R.W. Siegel, N. Grobert, M. Mayne, M. Reyes-Reyes, H. Terrones and M. Terrones, Nano Lett., 3, 275–277 (2003).

[Jou-1] C. Journet « La production des nanotubes de carbone » Thèse de doctorat de l'Université de Montpellier II- France (1998).

[Kat-1] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suziki, Y. Achiba, Carbon, **38**, 1691 (2000).

[Kim-1] K.S. Kim, A. Moradian, J. Mostaghimi, Y. Alinejad, A. Shahverdi, B. Simardand G. Soucy, Nano Res 2, 800-817 (2009).

[Kim-2] S.Y. Kim, J. Park, H.C. Choi, J.P. Ahn, J.Q. Hou, H.S. Kang "X-ray Photoelectron Spectroscopy and First Principles Calculation of BCN Nanotubes" J. AM. CHEM. SOC., 129, 1705-16 (2007)

[Kon-1] 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*, **287**, 622–625 (2000).

[Kov-1] I.Kovacs , *Rotational Structure in Spectra and of Diatomic Molecules* (1969).

[Kov-2] I.Kovacs Astrophys.J.,***145***, 634-647 (1966)

[Lee-1] Y. T. Lee, N. S. Kim, S. Y. Bae et J. Park. J. Phys. Chem. B, **107**, 12958-12963 (2003).

[Lan-1] H. Lange, K. Saidane, M. Razafinimanana and A. Gleizes, *J. Phys D: Appl. Phys. 32* , 1024, (1999).

[Lap-1] D. Laplaze, P. Bernier, L. Bernadette, J.M. Lambert, G. Flamant, M. Lebrun, A. Brunelle, S. Della-negra, Compte rendu des académies de sciences, **318**, 733-738 (1994).

[Lar-1] F. Larouche, O. Smiljanìc, X. Sun et B.L, Carbon, **43,** 993 (2005).

[Lar-2] F. Larouche, J. Duquette, L. Cortelezzi, B.L. Stansfield et N. Nigam, Preprint at LANL. *(2004).*

[Lau-1] Lauerhaas JM, Dai JY, Setlur AA, Chang RPH, *J Mater Res* **12**, 1536 (1997).

[Low-1] C. Lowel, J. Am. Ceram. Soc., **51** 142 (1967).

[Lu-1] J. Lu, S.P. Gao, J. Yuan, "ELNES for Boron, Carbon, and Nitrogen K-Edges with Different Chemical Environments in Layered Materials Studied by Density Functional Theory" Ultramicroscopy **112** ,61-8 (2012).

[Luc-1] G. Lucas, P. Burdet, M. Cantoni, C. Hebert, Micron **52-53** p. 49-56. (2013).

[Lyu-1] S.C. Lyu, J.H. Han, K.W. Shin et al., Carbon, **49**, (5) 1532-41 (2011)

[Man-1] A. Mansour « Caractérisation expérimentale d'un plasma d'arc électrique en vue du contrôle de la synthèse des nanotubes de carbone monoparoi » Thèse de doctorat de l'Université Toulouse III- Paul Sabatier- France (2007).

[Man-2] A. Mansour, M. Razafinimanana, M. Monthioux, M. Pacheco, A. Gleizes « A significant improvement of both yield and purity during SWCNT synthesis via the electric arc process ». Carbon 45, (2007) 1651-1661.

[Man-3] A. Mansour, M. Razafinimanana and M. Monthioux « 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. 42 (2009) 195203 (11pp).

[Mar-1] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Chea, T. Hertel, Ph. Avouris, Applied Physics Letters, **73**, 17 (1998).

[McG-1] K. McGuire, N. Gothard, P.L. Gai, M.S. Dresselhaus, G. Sumanasekera, A.M. Rao, Synthesis and Raman characterization of boron-doped single-walled carbon nanotubes. Carbon 43(2) 219-27 (2005).

[Meu-1] J. -L. Meunier, N.Y. Mendoza-Gonzalez, R. Pristavita et al. J. -L "Two-Dimensional Geometry Control of Graphene Nanoflakes Produced by Thermal Plasma for Catalyst Applications" Plasma Chemistry and Plasma Processing 34 (3) Special Issue: SI 505-21 (2014).

[Min-1] S. Ming, Y. Li, B. Maynor, A. Buldum, J. P. Lu et J. Liu, The Journal of Physical Chemistry B, **104** (2000).

[Min-2] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, C.T. White, Phys. Rev. Lett., 68, 631 (1992).

[Mon-1] M. Monthioux, V.L. Kuznetsov “Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes?” Carbon **44**, 1621-3 (2006).

[Mon-2] M. Monthioux, *Introduction to Meta-Nanotubes*, pp. 1-5. In ***Meta-Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications*** (editor: M. Monthioux), Wiley-Blackwell (UK), (2012).

[Mon-3] M. Monthioux, *What are carbon allotropes?* En préparation

[Mon-4] M. Monthioux, Nanotubes et nanofilaments de carbone - L’actualité chimique- n° 295 296 (2006).

[Mon-5] M. Monthioux, *Introduction to carbon nanotubes*, Ch1, pp. 8-39. In ***Meta-Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications*** (editor: M. Monthioux), Wiley-Blackwell (UK), (2012).

[Mon-6] Monthioux M., Smith B. W., Burteaux B., Claye A., Fischer J. E., Luzzi D. E. *Sensitivity of single-wall carbon nanotubes to chemical processing : an electron microscopy investigation*. Carbon **39** 1251-72 (2001).

[Mor-1] S.V. Morozov, K.S. Novoselov, M.I. Katsnelson, F. Schedin, D.C. Elias, J.A. Jasczak, A.K. Geim "Giant intrinsic carrier mobilities in graphene and its bilayer" Phys Rev Lett **100** 016602 (2008).

[Nav-1] *G. Nave, R.C.M. Learner, A.P. Thorne, C.J. Harris : J.Opt.Soc.Am.B, 8*, 2028, (1991)

[Nic-1] R.J. Nicholls ,Z. Aslam, M.C. Sarahan et al. “Boron-Mediated Nanotube Morphologies", ACS NANO **6** (9) 7800-5 (2012).

[Nis-1] NIST *Atomic Spectra Database Lines Data*, http://physlab2.nist.gov/.

[Niz-1] Md. Nizam Uddin, I. Shimoyama, Y. Baba, T. Sekiguchi, and M. Nagano "X-ray photoelectron spectroscopic observation on B–C–N hybrids synthesized by ion beam deposition of borazine" Journal of Vacuum Science & Technology A **23**, 497; doi: 10.1116/1.1894667 (2005).

[Osa-1] E. Osawa , M. Yoshida, H. Ueno, S. Sage and E. Yoshida, Analysis of the growth mechanism of carbon nanotubes by C-2 ingestion, Fullerene Sci. Technol. **7** 239–62 (1999).

[Ove-1] G. Overney, W. Zhong, D. Tomanek , Z. phys. D – Atoms molecules and clusters, **27**, 93 (1993).

[Pac-1] M. Pacheco « Synthèse des nanotubes de carbone par arc électrique » Thèse de doctorat de l’Université Toulouse III- Paul Sabatier- France (2003).

[Pac-2] M. Pacheco, M. Monthioux, M. Razafinimanana, L. Donnadieu, H. Allouche, N. Caprais «New factors controlling the formation of single-wall carbon nanotubes by arc plasma» Extended Abstracts, International Conference on Carbon “Carbon’02”, Beijing (China):

Shanxi Chunqiu Audio-Visual Press: Oral/I014 (CD-Rom) (2002).

[Pan-1] L.S. Panchakarla, A. Govindaraj, C.N.R. Rao “Boron- and nitrogen-doped carbon nanotubes and graphene” Inorganica Chimica Acta 363 (2010) 4163 4174.

[Pan-2] L. S. Panchakarla, A. Govindaraj, and C. N. R. Rao "Nitrogen- and Boron-Doped Double-Walled Carbon Nanotubes" ACS Nano **1** (5) 494–500 (2007)

[Phi-1] J.G. Phillips, *Optical Spectrometric Measurements of High Temperatures* , Chicago : University of Chicago Press) p 217 (1961).

[Phi-2] J.G. Phillips, S.P.Davis, *Berkeley Analyses of Molecular Spectra* , University of California Press, (1968).

[Phi-3] J.G. Phillips, *J.Mol.Spectrosc.28*, 233-242 (1968)

[Pos-1] H.W.C. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, C. Dekker, Carbon nanotube single-electron transistors at room temperature, Science. **293** (5527) 76-9 (2001).

[Quia-1] 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*., **126**, 164702-1-7 (2007).

[Rad-1] L.V. Radushkevich and V.M. Lukyanovich, Zurn. Fisic. Chim. **26** 88-95 (1952).

[Raf-1] B. Rafferty, P.D. Nellist, and S. Pennycook. Japanese Society of Electron Microscope, 50 :227, 2001

[Rai-1] K. Raidongia, D. Jagadeesan, M. Upadhyay-Kahaly, et al "synthesis, structure and properties of homogeneous BC4N nanotubes" J. Mater. Chem., 18, 83–90 (2008).

[Ram-1] Ramarozatovo, Vonjy. « Elaboration in-situ et caractérisation de nanotubes hétérogènes par plasma d'arc électrique » Thèse de doctorat de l’Université Toulouse III Paul Sabatier – France (2011).

[Ram-2] V. Ramarozatovo, A. Mansour, M. Razafinimanana, M. Monthioux, F. Valensi, L. Noé, M. Masquère « Influence of chamber volume in single-walled carbon nanotube synthesis by an electric arc» J.Phys.D Appl. Phys. 45 Issue: 34 (2012).

[Raz-1] M. Razafinimanana, M. Pacheco, M. Monthioux, L. Donnadieu, H. Allouche, N. Caprais « Influence of doped graphite and diamond electrode electric arc on the single-wall Carbon nanotubes synthesis» In D’Agostino R, Favia P, Fracassi F, Palumbo F, editors, Proceedings 16th International Symposium on Plasma Chemistry, Taormina (Italy), 581 (2003).

[Raz-2] M. Razafinimanana, V. Ramarozatovo, P. Roge, M. Monthioux,M. Rakotomalala, H. Lange, A. Huczko, M. Pacheco « Double Walled Carbon Nanotubes (DWNTs) synthesis *via* electric arc process» International Conference on Carbon “Carbon’09”, June 14-19 (2009), Biarritz,

France Extend. Abstr. (CD-Rom).

[Red-1] 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. 260 (3-4) 465-70 (1996).

[Res-1] A. Reserbat-Plantey, S. Klyatskaya, V. Reita et al., Nature Nanotechnology, **7** (3) 151-55 (2012)

[Rui-1] G. Ruiz-Soria, S. Daothong, T. Pichler and P. Ayala, "Spectroscopic study of the diameter distribution of B-doped single-walled carbon nanotubes", Phys. States. Solidi B 249 (12) 2469-72 (2012).

[Sai-1] Y. Saito, T. Yoshikawa, O. Mitsumasa, F. Naoya, K. Sumiyama, K. Suziki, A. Kasuya, Y. Nishina, J. Phys. Chem. Solids, **54**, 1849 (1993).

[Sai-2] Y. Saito et S. Uemura, Carbon, **38**, 169 (2000).

[Sai-3] Y. Saito, M. Okuda, N. Fujimoto, T. Yoshikawa, M. Tomita, T. Hayashi, J. App. Phys, **33**, 526 (1994).

[Sai-4] Y. Saito, M. Okuda, M. Tomita, T. Hayashi, *Chem*. Phys. Lett., **236**, 419 (1995).

[Sal-1] J.P. Salvetat, J.M. Bonard, R. Bacsa, T. Stockli, L. Forro: Proceedings of the "XIIth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Progress in molecular nanostructures", Eds. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring et S. Roth : AIP conference proceedings, 442-467 (1998).

[Sco-1] J.H. Scofield, J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom. **8**, 459 (1993).

[Sco-2] C.D.Scott, S. Arepalli, P.Nikolaev, R.E. Smalley, *Appl. Phys. A*, *72*, 573-580 (2001).

[Sen-1] P. Seneor, B. Dlubak, M.-B. Martin et al., MRS Buletin 37 (12) 1245-54 (2012)

[Sha-1] 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*., **428**, 102–108 (2006).

[Sha-2] A. Shadee, *JQSRT*, *19*, 451 (1978).

[Shi-1] Shim M, Javey A, Kam NWS, Dai HJ., Polymer functionalization for air-stable n-type carbon nanotube field-effect transistors. J Am Chem Soc. **123** (46) 11512-3 (2001).

[Shi-2] T. Shirasakia, A. Derre, M. Ménétrier, A. Tressaud "Synthesis and characterization of boron-substituted carbons" Carbon **38** (2000) 1461–1467

[Sog-1] T. Sogabe, T. Masuda, K. Kuroda, Y. Hirohaya, T. Hino, T. Yamashina, Carbon 33, 1783-1788 (1995).

[Son-1] J. Song, M. Sun, Q Chen, J Wang, G. Zhang et Z. Xue, J. Phys. D: Appl.Phys., **37**, 5 (2004).

[Ste-1] O. Stephan, P.M. Ajayan, C. Colliex, Ph. Redlich, J.M. Lambert, P. Bernier, P. Lefin,

Science 266, 1683 (1994).

[Sum-1] B.G. Sumpter, V. Meunier, J.M. Romo-Herrera, E. Cruz-Silva, D.A. Cullen, H. Terrones, D.J. Smith and M. Terrones, Nitrogen-mediated carbon nanotube growth: Diameter reduction, metallicity, bundle dispersability, and bamboo-like structure formation, ACS Nano, **1**, 369–375 (2007).

[Sus-1] T. Susi, T. Pichler and P. Ayala, "X-ray photoelectron spectroscopy of graphitic carbon nanomaterials doped with heteroatoms" Beilstein J. Nanotechnol. **6**, 177–92 (2015)

[Suz-1] S. Suzuki, C. Bower, T. Kiyokura, K. G. Nath, Y. Watanabe , O. Zhou "Photoemission spectroscopy of single-walled carbon nanotube bundles" Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 114–116 225–228 (2001).

[Tay-1] G. H. Taylor, J.D. Fitzgerald, L. Pang et al., 'Cathode deposits in fullerene formation – microstructural evidence for independent pathways of pyrolytic carbon and nanobody formation', J. Cryst. Growth, **135**, 157 (1994).

[Teo-1] K.B.K. Teo, D. B. Hash, R. G. Lacerda, N. L. Rupesinghe, M. S. Bell, S. H. Dalal, D. Bose, T. R. Govindan, B. A. Cruden, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, J. M. Meyyappan, W. I Milne, Nano Lett., 4, 921 (2004).

[The-1] 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, Science, **273**, 487 (1996).

[Tsu-1] H. Tsuyuki, T. Shiibashi, S. Sakamoto et M. Tomiya, International Journal of Modern Physics B, **27**, (26) Arcticle Number 1350157 (2013).

[Vac-1] S. Vacquié, "L'arc électrique" Eyrolles, Paris / CNRS Edition, ISBN 2-212-05822-5 (2000).

[Vil-1] F. Villalpando-Paez, A. Zamudio, A. L. Elias, H. Son, E. B. Barros, S. Chou, Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, J. Kong, H. Terrones, G. Dresselhaus, M. Endo, M. Terrones, M. S. Dresselhaus, Chem. Phys. Lett., 424, 345 (2006).

[Vil-2] F. Villalpando-Páez, A.H. Romero, E. Munoz-Sandoval, L.M. Martinez, H. Terrones and M. Terrones, Chem. Phys. Lett., **386**, 137–143 (2004).

[Wan-1] Y. Wang, X. Yu Y. Liu et al., Acta Chimica Sinica, **72** (3), 378-81 (2014)

[Wan-2] Z. Wang, C.H. Yu, D.C. Ba et J. Liang, Vacuum, **81**, 579–582 (2007).

[Wan-3] E. G. Wang, Z. G. Guo, J. Ma, M. M. Zhou, Y. K. Pu, S. Liu, G. Y. Zhang, D. Y. Zhong, Carbon, 41, 1827 (2003).

[Wan-4] R. Wang, D. Zhang, Y. Zhang and C. Liu, J. Phys. Chem. B, 110, 18267–18271 (2006).

[Wan-5] H. Wang, M. Chhowalla, N. Sano, S. Jia, G.A.J. Amaratunga , Nanotechnology, **15,** 546 (2004).

[Wan-6 ] Z.L. Wang and C. Hui (Ed.). Electron microscopy of nanotubes. Kluwer academic Publishers, Boston/London, 2003.

[War-1] D.B. Warheit, B.R. Laurence, K.L. Reed, D.H. Roach, G.A.M. Reynolds and T.R. Webb, Toxicol. Sci., **77**, 117–125 (2004).

[Won-1] 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, **394**, 52–55 (1998).

[Whi-1] C.T. White, D.H. Robertson, J.W. Mintmire, Phys. Rev. B, 47, 5485 (1993).

[Xia-1] Y. Y. Xia, Y.C. Ma, Y.L. Xing, Y.G. Mu, C.Y. Tan and L.M. Mei, Growth and defect formation of single-wall carbon nanotubes, Phys. Rev. B **61** 11088–92 (2000).

[Xia-2] L. „Xiaoming, Boron doping Singl Wall Carbon Nanotubes“ PhD Thesis, The Pennsylvania State University, USA (2009)

[Yak-1] B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc, Phys. Rev. Lett., **76**, 2511 (1996).

[Yam-1] K. Yamamoto, Y. Koga, S. Fujiwara, M. Kubata, Appl. Phys. Lett., **69**, 4175 (1996).

[Yud-1] M. Yudasaka, T. Ichihashi, Y. Achiba, S. Iijima, Proceedings Eurocarbon (1998).

[Zha-1] R. Zhang, Y. Zhang, Q. Zhang, H. Xie, W. Qian, F., ACS Nano, **7** (7), 6156 (2013).

[Zha-2] J. Zhang et D Jiang Composite Science and technology, **71** (4), 466-70 (2011).

[Zha-3] Y. Zhang, H. Gu, K. Suenaga, and S. Iijima. Chem. Phys. Lett., 279: 264–269, (1997).

[Zha-4] D.Y. Zhang, G.Y. Zhang, S. Liu, E.G. Wang, Q. Wang, H. Li and X.J. Huang, Appl. Phys. Lett., **79**, 3500–2 (2001).

[Zhi] Z. Zhihui, H. Jin, L. Zhang, H. Zhang, Z Chen, F Gao et al. Carbon **84** 327-34(2015).

[Zhu-1] Y. Zhu, S. Murali, W. Cai, X. Li, J.W. Suk, J.R. Potts, R.S. Ruoff, „Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications“ Adv Mater, **22**, 3906 (2010)

# Abstract

In opposition to carbon nanotubes which are semi-conductors with so-called "small gap" and which electronic properties are entirely determined by their geometry, single-wall heterogeneous carbon nanotubes $B_xC_yN_z$ yield to great scientific interest due to their tunable electronic properties. Successfully synthesising these heterogeneous nanotubes would indeed allow tuning this gap by acting on their chemical composition instead of their geometry. $B_xC_yN_z$ nanotubes resulting from the substitution of some carbon atoms in the graphene lattice by heteroatoms (B and/or N) could have numerous applications, in particular in photo-luminescent materials, field emission devices, or high operating temperature nano transistors...

This work is dedicated to the synthesis of this new generation of nanotubes by electric arc. This technique offers the advantage to perform in-situ substitution of carbon atoms by the heteroatoms. It was carried out using an original approach based on the correlation of plasma characteristics (temperature and concentration fields of the various species) with the morphology and the composition of the carbon nanostructures characterized by various techniques (HRTEM, EDX, XPS, EELS). These results bring a better understanding of the phenomena involved in the growth of heteronanotubes in plasma conditions and also of the structure and chemical environment of the doping elements in the graphene lattice of carbon nanoforms such as boron- or nitrogen-doped nanotubes, and doped graphene layers.

**Titre** : Synthèse par arc électrique de nanotubes de carbone hybrides incorporant de l'azote et/ou du bore

**Mots clés :** nanotubes de carbone dopés, nanotubes hétérogènes, spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS), plasma d'arc électrique, spectroscopie optique.

Contrairement aux nanotubes de carbone qui sont des semi-conducteurs dits « à petit gap » et dont les propriétés électroniques sont complétement contrôlées par leur géométrie, les nanotubes hétérogènes mono-parois $B_xC_yN_z$ suscitent un grand intérêt scientifique du fait de leurs propriétés électroniques modulables. La synthèse de tels nanotubes hétérogènes permettrait en effet de moduler ce « gap » en agissant sur leur composition chimique et non sur leur géométrie. Les nanotubes $B_xC_yN_z$ qui résultent de la substitution de certains atomes de carbone dans le réseau graphénique par des hétéroatomes (B et/ou N) peuvent trouver de nombreuses applications notamment dans la réalisation de matériaux photoluminescents, les dispositifs à émission de champ ou encore les nanotransistors à haute température…

Ce travail porte sur la synthèse de cette nouvelle génération de nanotubes par arc électrique. Cette technique présente l'avantage de réaliser la substitution in-situ des atomes de carbone par les hétéroatomes. Elle a été menée en utilisant une approche originale basée sur la corrélation des caractéristiques du plasma (champs de température et de concentration des différentes espèces) avec la morphologie et la composition des nanostructures carbonées caractérisées par différentes techniques (HRTEM, EDX, XPS, EELS). Ces résultats permettent une meilleure compréhension des phénomènes impliqués dans la croissance des hétéronanotubes aux échelles macroscopique et microscopique, et également de la structure et de l'environnement chimique des dopants dans le réseau graphénique de nanoformes carbonées obtenues tels que des nanotubes dopés au bore et ou à l'azote, et des couches de graphènes dopées.