



HAL
open science

Caractérisation expérimentale d'un plasma d'arc électrique en vue du contrôle de la synthèse des nanotubes de carbone monoparois

Ali Jawad Mansour

► **To cite this version:**

Ali Jawad Mansour. Caractérisation expérimentale d'un plasma d'arc électrique en vue du contrôle de la synthèse des nanotubes de carbone monoparois. Physique [physics]. Université Paul Sabatier (Toulouse 3), 2007. Français. NNT: 2007TOU30064 . tel-01816074

HAL Id: tel-01816074

<https://hal.science/tel-01816074>

Submitted on 14 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 Toulouse III- Paul Sabatier

THESE

Présentée par

Ali Jawad MANSOUR

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE III

Discipline : Physique et Ingénierie des Plasmas de Décharge
ECOLE DOCTORALE : Génie Electrique, Electronique,
Télécommunication :
du microsysteme au systeme

**CARACTERISATION EXPERIMENTALE D'UN PLASMA
D'ARC ELECTRIQUE EN VUE DU CONTROLE DE LA
SYNTHESE DES NANOTUBES DE CARBONE MONOPAROIS**

Soutenue publiquement le 19 juin 2007 devant le jury composé de :

C. DE IZARRA	Professeur, Université d'Orléans	Rapporteur
L. FULCHERI	Maître de Recherche, Ecole des Mines de Paris	Rapporteur
J. J. GONZALEZ	Directeur de Recherche CNRS	Examineur
M. MONTHIOUX	Directeur de Recherche, CEMES, CNRS	Examineur
M. RAZAFINIMANANA	Professeur, Université Toulouse III	Directeur de thèse
H. LANGE	Professeur, Université de Varsovie, Pologne	Examineur

¹LABORATOIRE PLASMA ET CONVERSION D'ENERGIE (LAPLACE)

²CENTRE D'ELABORATION DE MATERIAUX ET D'ETUDES STRUCTURALES (CEMES)

¹UMR 5213- 118, Route de Narbonne, F-31062 Toulouse Cedex 9

²UPR 8011 CNRS, 29 Rue Jeanne Marvig, F-31055 Toulouse Cedex 4

A mes parents

A mon frère Mohammed

A mes sœurs Kohar et Soulaf

A Anne- Charlotte

Ce travail résume trois ans et demi de travaux de recherche que j'ai réalisés au Laboratoire Plasmas et Conversion d'Énergie (LAPLACE) et au Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Études Structurales (CEMES). La réalisation de ces travaux n'aurait pas été possible sans le financement généreux de l'École de l'Éducation Libanaise. Je voudrais remercier en premier lieu M^{me} S. MOUSSA, directrice de l'École de l'Éducation Libanaise, pour la confiance et la générosité qu'elle m'a accordées en m'offrant la chance d'effectuer ma thèse de doctorat en France.

Le soutien de ma famille était indispensable afin de mener à bien le présent travail. Ses encouragements et son suivi quotidien m'ont donné l'élan nécessaire pour travailler dans des conditions favorables à l'étranger. Je remercie tout particulièrement mon père et ma mère, mon frère Mohammed, mes deux sœurs Kohar et Soulaf.

Manitra RAZAFINIMANANA, Professeur à l'Université Paul Sabatier a bien voulu diriger mes travaux de recherche. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordé durant ces trois ans et demi. Il m'a efficacement formé et sensibilisé au travail expérimental, à la physique atomique, au domaine de diagnostic des plasmas par spectroscopie d'émission atomique et moléculaire, qui constituent le cœur de ce manuscrit. Son aide précieuse dans l'interprétation des résultats expérimentaux m'a permis de rendre plus riches mes résultats et conclusions.

Il a accepté ma façon d'être avec une grande ouverture d'esprit et une tolérance remarquables. Nos nombreux débats et discussions scientifiques ainsi que philosophiques n'ont fait qu'enrichir ce manuscrit et ma personnalité en même temps. Merci Manitra pour ta patience et pour le temps que tu m'as consacré durant ces années, une grande partie de celui-ci était certainement destinée à toi-même et à ta chère famille.

Marc MONTHIOUX, Directeur de Recherche au CEMES/CNRS et Président du Groupe Français de Carbone s'est profondément investi dans ce travail tant dans la partie 'matériaux' que dans la partie 'plasmas'. Je le remercie pour m'avoir soigneusement formé à la Microscopie Electronique en Transmission et à la science des matériaux carbonés. Ses immenses compétences dans ces domaines et ses nombreux conseils m'ont permis d'apprendre beaucoup de choses sur le monde du carbone et de la microscopie. Ses encouragements et les nombreuses discussions dont j'ai bénéficié avec lui m'ont permis d'étoffer ce manuscrit. Merci Marc pour m'avoir toujours accordé de précieuses parties de ton temps en dépit de tes nombreuses occupations et responsabilités scientifiques et familiales.

Alain GLEIZES, Directeur de Recherche au CNRS et directeur du LAPLACE a bien voulu m'accueillir au sein de son laboratoire pour préparer mes travaux de recherche. Je le remercie pour l'intérêt qu'il a témoigné vis à vis de mes travaux en les véhiculant sur un plan international. Les discussions scientifiques que j'ai eu la chance d'avoir avec lui n'ont fait qu'enrichir cette thèse et qu'ouvrir des perspectives originales.

Jean Jacques GONZALEZ, Directeur de Recherche au CNRS a bien voulu présider mon Jury de soutenance de thèse. Ses remarques et son intérêt pour mes travaux de recherche m'ont permis de rendre plus consistants mes résultats. Je le remercie également pour m'avoir chaleureusement accueilli au sein de son équipe lors de mon arrivée au LAPLACE.

Hubert LANGE, Professeur à l'Université de Varsovie- Pologne a bien voulu se déplacer pour participer à mon Jury de thèse. Je le remercie pour m'avoir aidé à l'exploitation des spectres relatifs à la bande moléculaire de Swan.

Charles DE IZZARA, Professeur à l'Université d'Orléans a accepté d'être rapporteur de mon travail. Je le remercie pour ses remarques et ses questions pertinentes qui ont permis de rendre plus consistants de nombreux éléments dans ce manuscrit. Sa sympathie et son naturel m'ont grandement mis à l'aise durant ma soutenance de thèse.

Laurent FULCHERI, Maître de Recherche à l'Ecole des Mines de Paris a accepté d'être rapporteur de mon travail. Je le remercie pour ses encouragements durant ma soutenance et pour les pistes qu'il m'a ouvert pour parfaire la compréhension du contexte scientifique de ce travail, notamment en ce qui concerne les milieux poreux.

Une partie importante du dispositif expérimental reporté dans ce travail a été mise en place par Jacques ROLLAND. Je te remercie Jacques pour ta grande implication dans ma thèse, pour ton sourire inoubliable et pour ta chaleur humaine.

Je remercie également Philippe, Pierre et Yann, Maîtres de conférences au LAPLACE pour leur amitié et leur façon d'être. Je salue également Pierre FORT, notre jeune technicien CNRS au LAPLACE et je lui souhaite une carrière brillante.

Je ne saurais oublier de remercier et de saluer mes collègues au LAPLACE : Angéline, Marie-Emilie, Julie, Hugues, Gaëlle, Zein, Sounil, Bruno, Jacques, Franck et François. Ils étaient souvent disponibles pour des moments agréables et inoubliables. Je salue également mes collègues de l'équipe nanomatériaux au CEMES : Jean-Pierre, Cécile, Maryline, David, Sabrina et Laure. Je n'oublie pas de remercier Yannick pour ses services de dépannage au microscope électronique en transmission et pour sa grande disponibilité technique. Je ne saurais oublier Jean-Pierre, responsable à l'atelier technique du CEMES, pour la préparation des anodes indispensables à la réussite du présent travail de recherche ainsi que pour sa sympathie et sa disponibilité humaine tout au long de ces années.

Je salue spécialement Nour Eldine, assistant Ingénieur au LAPLACE et collègue de bureau, pour les nombreuses discussions en électronique qu'on a eu ensemble ainsi que pour sa gentillesse et sa disponibilité humaine. Mes nombreuses rencontres avec lui et sa famille sont des moments naturels et uniques.

Anne-Charlotte m'a supporté durant mon parcours doctoral. La rédaction de ce manuscrit de thèse n'aurait pas réussi sans sa compréhension et sa bienveillance. Je te remercie Anne pour m'avoir soutenu durant ces années d'études avec toute ta patience et ton plaisir de me voir mener à bien ce travail que j'ai toujours voulu réussir.

Table des matières

RESUME	15
NOTATIONS	17
INTRODUCTION	19
Chapitre I : Etat de l'art sur les nanotubes de carbone	23
1. Le carbone et ses formes allotropiques.....	23
1.1 Le graphite.....	23
1.2 Le diamant.....	24
1.3 Les fullerènes.....	25
1.4 Le nanotube de carbone.....	26
2. Les nanotubes de carbone.....	27
2.1 Classification des nanotubes de carbone.....	27
2.2 Configurations possibles des nanotubes de carbone	28
2.3 Revue de l'état de l'art des propriétés des nanotubes de carbone.....	29
2.3.1 Propriétés mécaniques.....	30
2.3.2 Propriétés électroniques.....	31
2.3.3 Propriétés thermiques.....	33
2.3.4 Propriétés chimiques.....	34
2.4 Les applications potentielles des nanotubes de carbone.....	36
2.5 Les techniques de production des nanotubes de carbone.....	43
2.5.1 Décomposition catalytique d'hydrocarbures(CCVD).....	43
2.5.2 Techniques chimiques annexes	43
2.5.3 L'ablation laser.....	44
2.5.4 La méthode solaire.....	45
2.5.5 L'arc électrique.....	45
2.5.5.1 Nomenclature des produits carbonés obtenus.....	46

Table des matières

2.5.5.2	Méthode d'évaluation du rendement des SWNTs.....	52
2.5.5.3	Verrous technologiques à l'heure actuelle.....	52
3.	Les modèles de croissance des nanotubes de carbone.....	53
3.1	Le modèle VLS.....	54
3.2	Le modèle de « scooter ».....	55
3.3	Le Modèle BMI.....	56
	Conclusion.....	57
	Références bibliographiques.....	58
	Liste des figures.....	64
	Chapitre II : Dispositif expérimental.....	65
1.	Les trois régions d'intérêts.....	65
2.	Dispositif expérimental.....	67
2.1	Alimentation électrique.....	67
2.2	La chambre à arc.....	67
2.2.1	Les électrodes.....	68
2.2.2	Méthode de préparation de l'anode hétérogène.....	69
2.2.3	Les thermocouples.....	72
2.2.3.1	Sensibilité de la température pour différentes positions..	73
2.2.4	Le gaz plasmagène.....	75
3.	Dispositif spectroscopique.....	75
3.1	Rôle du Dove prisme.....	76
3.2	Le monochromateur.....	76
3.2.1.	Dispersion et résolution spectrale.....	77
3.2.2.	Le détecteur CCD.....	78
3.3	Lampe étalon.....	79
4.	Difficultés rencontrées.....	81
5.	Reproductibilité des résultats relatifs aux caractéristiques du plasma.....	82

Table des matières

6. Protocole d'expérimentation.....	84
7. Conditions opératoires fixes.....	84
Références bibliographiques.....	85
Liste des figures.....	88
Liste des tableaux.....	89
Chapitre III : Méthodes de diagnostic	90
1. Spectroscopie d'émission des bandes moléculaires : La bande de Swan.....	91
1.1 Modélisation du rayonnement émis par la bande (0-0) du système de Swan... 92	
1.1.1 Transfert radiatif.....	92
1.1.2 Elargissement Doppler.....	94
1.1.3. Coefficient d'absorption.....	95
1.1.4 Simulation de la bande de Swan.....	97
1.2 Méthodes de mesure de la température rotationnelle.....	99
1.2.1. Méthode de superposition.....	99
1.2.2. Méthode du diagramme de Boltzmann.....	100
1.3. Méthode de mesure de la densité de C ₂	101
2. Diagnostic par spectroscopie d'émission atomique: raie du CI et du NiI.....	102
3. Détermination théorique du rapport CI/NiI (composition d'un plasma He-Ni-Y-C).....	106
Conclusion.....	111
Références bibliographiques.....	112
Liste des figures.....	113
Liste des tableaux.....	114
Chapitre IV- Résultats	115
I- Influence des différents paramètres sur le rendement et la propreté	
des SWNTs obtenus et sur les caractéristiques du plasma	116
1. Cas simples : anodes de référence.....	116
1.1 Taux d'érosion moyen.....	117

Table des matières

1.2 Caractéristiques du plasma : Profils de température, de concentration de C ₂ et de CI.....	118
1.2.1 En présence d'yttrium.....	122
1.2.2 En présence du Nickel ou du graphite.....	122
2. Influence de la distance interélectrode.....	121
2.1 Influence de la distance interélectrode sur les morphologies obtenues.....	121
2.2 Influence de la distance interélectrode sur l'érosion et les caractéristiques du plasma.....	124
2.2.1 Les trois modes d'érosion.....	124
2.2.2 Distance interélectrode d=1mm (condition standard).....	126
2.2.2.1 Erosion de l'anode.....	126
2.2.2.2 Caractéristiques du plasma.....	127
2.2.3 Distance interélectrode d=5mm.....	130
2.2.3.1 Erosion de l'anode.....	130
2.2.3.2 Caractéristiques du plasma.....	131
2.2.3.3 Evolution temporelle de la température au voisinage de la T.A.....	135
3. Influence du courant.....	136
3.1 Influence du courant sur les morphologies obtenues.....	136
3.2 Influence du courant sur les caractéristiques du plasma.....	137
4. Influence du gaz plasmagène.....	138
4.1 Influence de l'azote sur les morphologies obtenues.....	138
4.1.1 Influence de l'azote sur l'érosion et les caractéristiques du plasma.....	139
4.1.1.1 Erosion de l'anode.....	139
4.1.1.2 Caractéristiques du plasma.....	140
4.1.1.3 Evolution de la température au voisinage de la T.A...	144
4.2 Influence du mélange (He/H ₂) sur les morphologies obtenues.....	144
4.2.1 Influence du mélange He/H ₂ sur l'érosion et les caractéristiques du plasma.....	147

Table des matières

4.2.1.1 Erosion de l'anode.....	147
4.2.1.2 Caractéristiques du plasma.....	147
4.2.1.3 Calcul de composition dans la gamme de température 10 ³ -3.10 ³ K.....	150
5. Influence du volume.....	152
5.1 Influence du volume sur les morphologies carbonées obtenues.....	152
5.2 Influence du volume de la chambre d'arc sur l'érosion et les caractéristiques du plasma.....	159
5.2.1 Erosion et caractéristiques du plasma.....	159
5.2.2 Evolution de la température dans la zone de croissance.....	160
6. Influence de la granulométrie des poudres de remplissage.....	161
6.1 Influence de la granulométrie sur les morphologies obtenues.....	161
6.2 Influence de la granulométrie sur l'érosion et les caractéristiques du plasma.....	167
6.2.1 Erosion de l'anode.....	168
6.2.2 Caractéristiques du plasma.....	169
6.2.3 Evolution de la température au voisinage de la T.A (V=25l).....	173
II- Corrélations des analyses par « MET » avec les caractéristiques de l'anode, du plasma et de la zone de croissance.....	173
1. Conditions d'obtention de SWNTs propres avec de bons rendements.....	174
2. Présence d'une large gamme d'impuretés pour une granulométrie de 100µm.....	176
2.1 Comportement des profils relatifs aux caractéristiques du plasma.....	176
2.2 Température axiale et refroidissement à 1mm de l'axe de la décharge.....	177
2.3 Evolution de la concentration du CI.....	177
2.4 Discussion sur le rôle de l'azote.....	178
2.5 Rôle de la concentration de C ₂ dans la synthèse de SWNTs.....	178
3. Zone de croissance des SWNTs.....	179
3.1 SWNTs propres dans la collerette.....	179
3.2 Présence de la T.A dans nos conditions opératoires.....	180
3.3 Gradients thermiques dans la chambre à arc.....	180

Table des matières

3.4 Présence de la T.A dans la littérature.....	182
4. Conclusion.....	182
5. Conclusion générale.....	184
Références bibliographiques.....	187
Liste des figures.....	189
Liste des tableaux.....	193

RESUME

L'engouement que suscitent les nanotubes de carbone (NTCs) auprès de la communauté scientifique depuis l'article de S. Iijima en 1991 repose sur la richesse de leurs propriétés individuelles qui, dans la perspective d'une production maîtrisée ouvrirait la voie à de vastes potentiels d'applications tels que l'utilisation de l'effet de champ pour des écrans plats, l'utilisation des nanotubes comme nano-sondes ou nano-pinces, l'adsorption de gaz, le stockage de gaz, le stockage de l'énergie par intercalation, le remplissage des tubes monofeuillets, la fonctionnalisation et le greffage de molécules, le renforcement des matériaux composites...

Les applications des NTCs envisagées à l'heure actuelle exigent la maîtrise des procédés de synthèse à différents niveaux. On peut mentionner notamment le contrôle de la synthèse de configurations données de nanotubes, l'amélioration du rendement (rapport NTCs/ impuretés) ainsi que le contrôle de la propreté des NTCs synthétisés en raison du coût de purification élevé.

Les travaux développés dans ce travail ont pour objectif le « contrôle » de la synthèse des nanotubes de carbone monoparois (SWNTs) par arc électrique (propreté et rendement).

Le principe de cette méthode est basé sur la vaporisation du carbone solide en présence de catalyseurs dans un réacteur à arc établi dans un gaz rare et/ou dans un gaz réactif à pression réduite. Cette technique présente des avantages en raison du grand nombre de paramètres à faire varier pour pouvoir contrôler la formation des nanotubes. Les nombreux paramètres influençant les conditions de synthèse (gaz plasmagène, température, gradients thermiques, source de carbone, granulométrie des poudres, nature du catalyseur, intensité du courant, distance inter-électrode,...) sont donc étudiés afin d'évaluer leur rôle et importance mutuels, dans le but d'une part de comprendre les mécanismes de formation des différentes morphologies, et d'autre part, de parvenir à définir les conditions optimales pour la synthèse exclusive de morphologies ou caractéristiques spécifiques (contrôle du nombre de couches de graphènes, de la distribution en diamètre des tubes, absence de sous-produits indésirables,...).

Nous nous sommes intéressés essentiellement à l'optimisation de la synthèse des SWNTs provenant de la collerette et la toile d'araignée (T.A), les deux principaux dépôts issus de l'érosion de l'anode en graphite dopée au Nickel/Yttrium.

Trois régions privilégiées du réacteur ont été étudiées : i) la zone au voisinage immédiat de l'anode, siège d'un important transfert d'énergie entre l'arc et le matériau d'anode ; ii) le milieu plasma dont les propriétés physiques dépendent très fortement de l'interaction arc-anode ; iii) la zone périphérique du plasma, zone tiède dans laquelle s'opère la croissance des SWNTs.

Le diagnostic du plasma a été développé par spectroscopie optique atomique et moléculaire afin de déterminer les champs de température et de concentration des espèces dans le plasma en fonction des différents paramètres évoqués ci-dessus.

Les résultats obtenus ont permis de mettre clairement en évidence la possibilité de contrôler le rendement et la propreté des SWNTs en jouant sur la densité apparente des poudres de remplissage de l'anode et sur le volume du réacteur à arc. Parmi les résultats les plus marquants, on peut mentionner l'obtention d'un rendement relativement élevé en SWNTs propres (70% en volume) en remplaçant les poudres de graphite classiquement utilisées (diamètre $\phi=100\mu\text{m}$) par des poudres de graphite de très faible diamètre ($\phi < 1\mu\text{m}$) ou de diamant ($\phi \sim 1\mu\text{m}$).

L'optimisation de la synthèse des SWNTs est manifestement liée à la masse volumique de compactage des poudres de remplissage de l'anode qui doit être relativement élevée (de l'ordre de 1.6g/cm^3) permettant d'avoir une érosion uniforme du matériau d'anode et également de réduire la présence des impuretés carbonées. Cette érosion régulière doit être nécessairement couplée à un faible refroidissement du plasma (environ 2500K à 1mm près de l'axe de la décharge) associé à une température axiale de l'ordre de 6000K et à un rapport de concentration C/NiI constant et élevé (de l'ordre de 10^8). Ces conditions doivent être également associées à une concentration du carbone atomique neutre CI supérieure à $10^{23}/\text{m}^3$, à un taux de recyclage dans le réacteur élevé et à de forts gradients thermiques dans la zone de croissance. En revanche, un refroidissement du plasma supérieur à 3500K/mm associé à une température axiale supérieure à 7000K et à un faible rapport C/NiI ($< 10^6$) en présence de faibles gradients thermiques dans la zone de croissance sont des conditions défavorables à l'obtention de SWNTs propres avec de bons rendements.

Nous avons également montré que la présence d'une large gamme d'impuretés carbonées (nanocapsules de carbone, fullerènes, carbone mal organisé,...) est essentiellement due à un manque d'homogénéité dans l'anode en raison de la faible masse volumique de compactage des poudres de remplissage (de l'ordre de 1.2g/cm^3). Ceci se traduit par une érosion aléatoire de l'anode à l'origine d'importantes fluctuations des caractéristiques du plasma ayant pour conséquence de défavoriser la croissance des SWNTs.

NOTATIONS

$\varepsilon_v(y)$: Émission propre du milieu.

$k'_v(y)$: Coefficient d'absorption corrigé de l'émission induite

κ_v : Coefficient d'absorption pour une raie de rotation de la bande

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

ε_0 : Coefficient d'émission volumique au centre de la raie

T : Température rotationnelle (K).

$N_{mv} L$: densité de $\text{C}_2(\text{a } ^3\Pi_{u,v''=0})$,

f_{mn} : Force d'oscillateur

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

E_J : Énergie du niveau rotationnel supérieur

$E_{J'}$: Énergie du niveau rotationnel fondamental

$J'(J'')$: Nombre quantique rotationnel du moment angulaire total en incluant le spin

Q_r' : Somme statistique rotationnelle de l'état d $^3\Pi_g$.

Q_r'' : Somme statistique rotationnelle de l'état a $^3\Pi_u$.

$A_p(\lambda)$: Fonction d'appareil

$\Delta\lambda$: Largeur de la fente ramenée dans l'espace des longueurs d'ondes

D_λ : Dispersion en fonction de la longueur d'onde du monochromateur

g_h : Dégénérescence du niveau atomique h supérieur.

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

$N(T)$: Densité totale de l'espèce considérée à la température T (cm^{-3}).

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

ε_{hb} : Emissivité pour une raie atomique ($\text{W.cm}^{-3}.\text{Sr}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

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

E_h : Energie du niveau atomique supérieur

I : Intensité du courant (A).

d : Distance inter-électrodes (mm).

ϕ : Granulométrie moyenne du graphite de remplissage (μm)

D_a : Densité apparente de la matière de remplissage (g/cm^3)

T_{PI} : Température ($^{\circ}\text{C}$) relevée par le thermocouple PI à 1 cm de l'arc perpendiculairement au plan des électrodes.

T_{P2} : Température (°C) relevée par le thermocouple P2 à 8 cm de l'arc perpendiculairement au plan des électrodes.

T_{P3} : Température au voisinage de la toile d'araignée (°C)

K : Niveau quantique de sous rotation.

L : Moment angulaire électronique.

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

S : Spin de l'état électronique.

δ : mi-largeur à mi-hauteur

Λ : Nombre quantique associé à la projection du moment angulaire électronique L.

$L_\nu(y)$: Luminance spectrique mesurée pour la fréquence ν .

M : Masse de l'atome émetteur (kg).

p: Pression (kPa).

$P(\nu)$: Profil Doppler.

r : Rayon de la décharge (mm).

λ : La longueur d'onde (nm).

$\bar{\nu}$: nombre d'onde moyen de la bande de Swan

U_{el} : Chute de tension aux bornes des électrodes

U_{col} : Chute de tension au niveau de la colonne d'arc

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

METHR : Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution

AC : (Amorphous Carbon), carbone amorphe

SWNCs: (Single-Walled carbon NanoCapsules), nanocapsules de carbone

MWCNTs : (Multi Walled Carbon Nanotubes), nanotubes de carbone multiparois

SWCNTs: (Single Walled Carbon Nanotubes), nanotubes de carbone monoparoi

POPAC : (Poorly Organized PolyAromatic Carbon), carbone mal organisé

MWS : (Multi-Wall carbon Shells), empilement de graphènes plus ou moins concentriques sous forme de cavité creuse

Introduction

Le carbone a été découvert dès la préhistoire et était produit par la combustion incomplète des matières organiques produisant du charbon. Il était également connu sous sa forme diamant, les diamants naturels pouvant se trouver dans la kimberlite des cheminées d'anciens volcans.

Dans les années 60, lorsque l'ammoniaque fût découverte dans la constellation d'Orion, de nombreux chercheurs se sont alors unis pour dresser un inventaire des molécules présentes dans le milieu interstellaire à l'aide de radiotélescopes capables de détecter les fréquences de rotation de ces molécules. L'univers s'est ainsi avéré être un fantastique réservoir de composés du carbone comme l'éthanol, le monoxyde de carbone, le formamide, le formaldéhyde et bien d'autres encore. Dans le temps *R. E. Smalley* développait à l'université de Rice une série de techniques physico-chimiques afin de synthétiser ces molécules de l'espace. En août 1985, lorsqu'il débuta sa campagne d'expériences avec *H. Kroto et R. F. Curl*, l'objectif était de montrer que des molécules de type HC_nN présentes dans le milieu interstellaire pouvaient être créées à partir d'un mélange de vapeurs de carbone et de divers réactifs comme l'ammoniaque. Ils produisirent ainsi la plus célèbre des molécules de fullerènes : le C_{60} [Kr-1]. Pourtant l'histoire de cette molécule qui, sous sa forme cristallisée, constituait une nouvelle variété allotropique du carbone avait débuté de nombreuses années auparavant dans l'esprit de plusieurs chercheurs. *Jones* a été le premier à envisager en 1996, l'insertion de défauts dans un plan de graphite pour le courber et le fermer et lui conférer ainsi de très nombreuses propriétés. En 1970, *Osawa* imagina la structure de l'icosaèdre tronqué et en 1972, *Bochvar et Gal'pern* publiaient des études théoriques sur ces molécules, soit près de quinze ans avant la découverte des fullerènes.

La deuxième grande avancée eut lieu en 1990 lorsque *Krätshmer et al.* synthétisèrent pour la première fois des fullerènes en quantité macroscopique grâce à la méthode de l'arc électrique [Kr-2]. Le matériel utilisé permettait de produire environ 100 mg de fullerènes par jour. Des expériences de diffraction de rayons X ont laissé penser que ces molécules s'organisaient pour former une structure cristalline, au moins à courte distance. La science des fullerènes connaissait alors une explosion phénoménale. D'autant qu'un an plus tard, en 1991, *S.Iijima* observait dans la suie produite par arc électrique des structures rigides et allongées : il venait de redécouvrir les nanotubes de carbone (NTCs) [Ii-1]. Cette variété de structure

polyaromatique cylindrique, formée à l'extrémité de l'électrode négative, a une paroi faite de 2 à 50 graphènes disposés en cylindres concentriques pour des diamètres extrêmes s'échelonnant de 4 à 30 nm. Ce sont les nanotubes de carbone multiparois (MWNT). Lorsque des pentagones s'insèrent dans le plan de graphène, ils introduisent une courbure de 30° par pentagone et contribuent à la fermeture progressive de ces cylindres. Cette nouvelle découverte allait rapidement être suivie en 1993 par la synthèse de nanotubes monoparois (SWNT) dont les propriétés électroniques et mécaniques ouvraient des perspectives d'applications très prometteuses. La science du carbone connaissait alors un nouvel élan et le nombre de travaux dans ce domaine n'a cessé de croître depuis lors.

Les applications des NTCs envisagées à l'heure actuelle exigent la maîtrise des procédés de synthèse à différents niveaux. On peut mentionner notamment le contrôle d'une morphologie donnée de nanotubes (monoparois, doubleparoies, multiparois), du nombre de couches des nanotubes, de leur dispersion en diamètre, l'amélioration du rendement (rapport NTCs/ impuretés) ainsi que le contrôle de la propreté des NTCs synthétisés en raison du coût de purification élevé. En effet, les NTCs produits par les techniques 'haute température' (arc électrique, ablation laser, four solaire) viennent toujours avec de grandes proportions d'impuretés comme le carbone amorphe, les nanocapsules de carbone, les fullerènes et le carbone mal organisé. Puisque ces impuretés sont en partie ou totalement établies à partir du carbone hybridé sp^2 , tout comme les nanotubes de carbone, les étapes de purification et de séparation sont inefficaces ou problématiques. Ainsi, la purification entraîne non seulement l'élimination des impuretés mais aussi l'endommagement des NTCs.

Les travaux développés dans ce travail ont pour objectif le « contrôle » de la synthèse des nanotubes de carbone monoparois (SWNTs) par la technique de l'arc électrique notamment en ce qui concerne leur propreté et leur rendement.

Le principe de cette méthode est basé sur la vaporisation du carbone solide en présence de catalyseurs dans un réacteur à arc établi dans un gaz rare et/ou dans un gaz réactif à pression réduite. Cette technique présente des avantages en raison du grand nombre de paramètres à faire varier pour pouvoir contrôler la formation des nanotubes. Les nombreux paramètres influençant les conditions de synthèse (gaz plasmagène, gradients thermiques, source de carbone, granulométrie des poudres, volume de la chambre à arc, intensité du courant, distance inter-électrode,...) sont donc étudiés afin d'évaluer leur rôle et importance mutuels, dans le but d'une part de comprendre les mécanismes de formation des différentes

morphologies, et d'autre part de parvenir à définir les conditions optimales pour la synthèse exclusive de morphologies (contrôle de la propreté des nanotubes, absence de sous-produits indésirables, rendement).

Nous nous sommes intéressés essentiellement à l'optimisation de la synthèse des SWNTs provenant de la collerette et la toile d'araignée (T.A), les deux principaux dépôts (contenant les SWNTs) issus de l'érosion d'une anode en graphite dopée au Nickel/Yttrium.

Trois régions privilégiées du réacteur ont été étudiées : i) la zone au voisinage immédiat de l'anode, siège d'un important transfert d'énergie entre l'arc et le matériau d'anode ; ii) le milieu plasma dont les propriétés physiques dépendent très fortement de l'interaction arc-anode ; iii) la zone périphérique du plasma, zone tiède dans laquelle s'opère la croissance des SWNTs.

Le diagnostic du plasma a été développé par spectroscopie optique atomique et moléculaire afin de déterminer les champs de température et de concentration des espèces dans le plasma en fonction des différents paramètres évoqués ci-dessus.

Dans le chapitre I, nous présenterons les différentes formes allotropiques du carbone. Nous nous focaliserons particulièrement sur les nanotubes de carbone et leurs applications potentielles dans différents domaines de la science. Nous présenterons également leurs méthodes de production, ainsi que les modèles relatifs à leur croissance disponibles à l'heure actuelle.

Dans le chapitre II, nous présenterons le dispositif expérimental, notamment le réacteur à arc électrique et la chaîne de mesure spectroscopique qui nous ont permis d'effectuer la synthèse des nanotubes de carbone et de caractériser le plasma d'arc en vue de déterminer les champs de température et de concentration des espèces (CI, NiI, C₂) dans le milieu en vue de les corrélés avec la propreté et le rendement des nanotubes obtenus.

Dans le chapitre III, nous présenterons les méthodes utilisées pour le diagnostic du plasma par spectroscopie atomique et moléculaire. L'émission de la bande de Swan C₂ (0,0) située à 516.5nm a été utilisée pour déterminer les champs de température et de concentration de C₂ dans le plasma. Les raies atomiques neutres du carbone et du nickel situées à 909.4nm et 349.3nm respectivement ont été utilisées pour calculer les concentrations du CI et du NiI ainsi que leur rapport dans le plasma. Nous discuterons de la validité de l'évaluation du rapport de concentration CI/NiI obtenu d'après un calcul de composition à l'équilibre.

Dans le chapitre IV, nous présenterons les résultats des analyses de nos échantillons réalisées au Microscope Electronique en Transmission Haute Résolution (METHR) pour différentes conditions opératoires et les caractéristiques des trois régions associées. Nous présenterons également les corrélations manifestes que nous avons établies entre les caractéristiques de l'état réel du plasma et la propreté et le rendement des SWNTs obtenus.

Chapitre I : Etat de l'art sur les nanotubes de carbone

1. Le carbone et ses formes allotropiques

Dans la nature, le carbone existe essentiellement sous deux formes allotropiques : graphite et diamant. Les scientifiques ont cependant réussi à synthétiser en laboratoire d'autres formes du carbone : les fullerènes et les nanotubes. Nous allons faire dans ce paragraphe le tour de ces formes.

1.1 Le graphite

C'est la structure du carbone la plus répandue dans la nature. Une quatrième forme mérite d'être mentionnée, souvent oubliée, alors qu'elle est la structure majoritaire des carbones polyaromatiques. C'est la structure turbostratique, dérivée de celle du graphite mais bipériodique alors que le graphite est tripériodique. Le graphite cristallise dans le système hexagonal ou rhomboédrique [Li-1] mais la structure hexagonale est la plus stable du point de vue thermodynamique. Ses paramètres de réseau sont $a = 2,461 \text{ \AA}$ et $c = 6,708 \text{ \AA}$. Sa densité est de 2,26 à 25°C. Les atomes de carbone, hybridés sp^2 et distants de $1,421 \text{ \AA}$, sont assemblés en hexagones et la juxtaposition de ces hexagones bord à bord forme ainsi des plans appelés graphènes. L'empilement de ces feuillets liés par les forces de van der Waals et distants de $3,35 \text{ \AA}$ constitue l'entité cristalline. Dans le cas de la structure hexagonale, très largement majoritaire et que le terme « graphite » représente par défaut, l'empilement des graphènes se présente selon une séquence d'empilement alternée (... ABABAB...) (Figure I-1a). Alors que dans la structure rhomboédrique, laquelle est faiblement métastable par rapport à celle hexagonale, les empilements sont décalés (... ABCABC...) (Figure I-1b). Des graphites synthétiques proches de la structure idéale (symétrie hexagonale), les plus utilisés pour les expériences, sont appelés HOPG (*Highly Oriented Pyrolytic Graphite*) [Mo-1].

La structure turbostratique est dérivée de la structure graphitique dont elle constitue une étape, puisque les graphènes sont toujours empilés mais cette fois sans ordre d'orientation mutuelle. Ceci induit des modifications caractéristiques des diagrammes de diffraction par rapport au graphite, puisque certaines réflexions sont conservées (001), d'autres sont conservées mais

avec un profil modifié (les réflexions hk , qui ont le plus souvent un profil de bande plutôt que gaussien), d'autres enfin sont supprimées (toutes les réflexions hkl avec l non nul, autres que les $00l$). Une autre caractéristique typique et importante, est que la distance intergraphène est contrainte d'être égale ou supérieure à 3.44\AA .

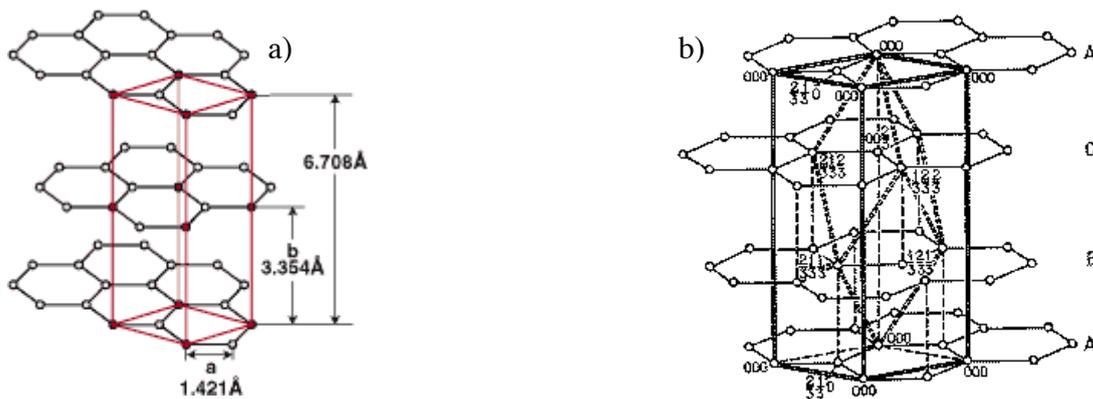


Figure I-1: a) Graphite à structure hexagonale, b) Graphite à structure rhomboédrique

1.2 Le diamant

Tout le monde connaît l'existence du diamant qui représente, dans la tête de bien des gens un symbole d'amour. Mais le diamant en lui-même a des caractéristiques beaucoup plus complexes. Il possède une très grande variété de propriétés. Ce n'est qu'à la fin du 18^{ème} siècle qu'Antoine Laurent de Lavoisier a découvert que le diamant était une forme cristalline de carbone et c'est grâce à sa découverte que les autres chimistes ont pu effectuer des essais sérieux de synthèse du diamant.

L'hybridation entre les atomes de carbone dans le diamant est de type sp^3 . Il cristallise dans le système hexagonal (Figure I-2a) ou cubique à faces centrées (Figure I-2b), cette dernière structure étant la plus stable. Sa densité est de $3,51 \text{ g/cm}^3$, la distance entre chaque deux atomes de carbone est de $0,15 \text{ nm}$. Dans sa forme hexagonale, la nature et la longueur des liaisons sont identiques à celles du diamant cubique mais la structure présente une symétrie à longue distance proche de celle du graphite.

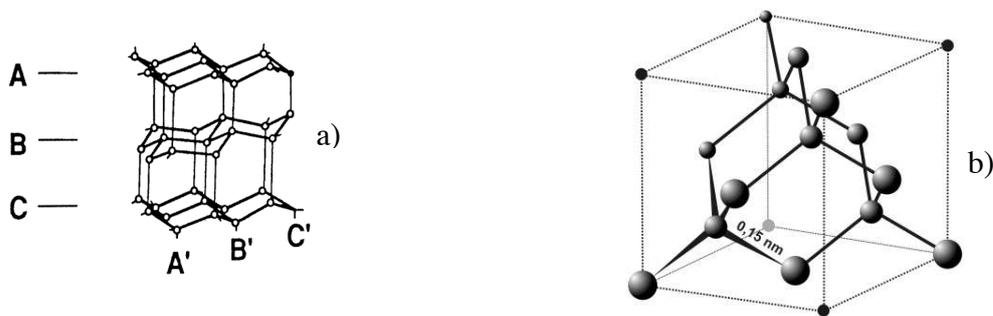


Figure I-2: a) Diamant à structure hexagonale ; b) Diamant à structure cubique à faces centrées

Les propriétés physiques du diamant sont exceptionnelles. Il est particulièrement dur (module d'Young de l'ordre de 10^6 Mpa contre 3×10^4 Mpa pour le graphite), par conséquent il est utilisé en industrie comme un outil de coupe ou d'usinage. Le diamant est métastable, et se transforme en graphite à 1100 °C sous atmosphère neutre [Pi-1].

1.3 Les fullerènes

Jusqu'en 1985, la communauté scientifique pensait avoir fait le tour des différentes formes du carbone et ses possibilités structurales et texturales. Une nouvelle famille de carbone pur aux structures et aux capacités étonnantes est venue bouleverser cette pensée : c'est la famille des fullerènes ou footballènes (*car ressemblant à un ballon de football*) [Kr-1]. La communauté scientifique s'attela alors à en étudier les perspectives physiques et chimiques ainsi que leurs applications potentielles. Les fullerènes peuvent renfermer une dizaine à une centaine d'atomes de carbone (exemple: C_{20} , C_{36} , C_{70} , C_{78} , C_{80} , C_{86} , C_{100} , C_{240} , C_{540} ,...) dont la structure est exceptionnelle puisqu'ils ont la propriété remarquable de ne former que des cages fermées. La figure I-3 représente la célèbre molécule de fullerène.

La plus connue et la plus courante de ces molécules de carbone est la C_{60} appelée *buckminsterfullerène*, en l'honneur de l'ingénieur architecte *Buckminster Fuller* qui avait créé le dôme géodésique ressemblant fortement à la structure des fullerènes (Figure I-4) d'où le nom de ces molécules.

Le C_{60} a la forme et la symétrie d'un ballon de football, composé de 12 hexagones et 20 pentagones et de diamètre 0,714 nm. Chaque atome de carbone est situé à l'un des 60 sommets d'un polyèdre inscrit dans une sphère. Tous les fullerènes comme tout polyèdre élémentaire, vérifient la règle des 12 pentagones : la règle d'Euler.

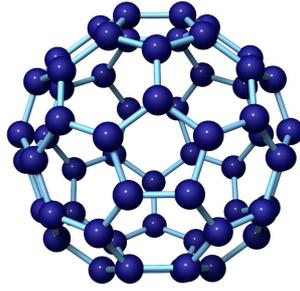


Figure I-3: La molécule de fullerène (C_{60})



Figure I-4: Le dome géodésique de la biosphère sur l'île Sainte- Hélène- Canada

C'est cette homogénéité de structure qui a intrigué les Américains Robert Curl et Richard Smalley ainsi que le Britannique Harold Kroto qui, pour leurs travaux de recherche sur ces molécules ont reçu par le prix Nobel de chimie en 1996.

1.4 Le nanotube de carbone

Ce fut en 1991 que le chercheur japonais Sumio Iijima identifia par accident pour la première fois des structures tubulaires ressemblant à des fullerènes allongés dans les suies provenant d'une expérience par arc électrique destinée à la synthèse des fullerènes [Ii-1] : les nanotubes multiparois. Ce fut la deuxième grande surprise pour la communauté scientifique qui venait de commencer à se familiariser avec les diverses propriétés et potentialités d'applications des fullerènes. Elle voyait d'emblée les nanotubes de carbone comme des objets nanométriques mieux adaptés que les fullerènes à ses intérêts scientifiques. Cette découverte a été complétée par la découverte également accidentelle des nanotubes de carbone monoparois synthétisés et reconnus comme tels en 1993.

Un nanotube de carbone monoparoi (SWCNT) est un objet filamentaire creux en carbone de taille nanométrique fermé des deux cotés par deux demi-fullerènes (une extrémité peut cependant rester ouverte [Ge-1]) ; connu, imagé et identifié comme tel depuis 1952. Son diamètre est naturellement de l'ordre du nanomètre tandis que sa longueur est typiquement de plusieurs microns voire plusieurs millimètres. Le nanotube de carbone présente par conséquent un rapport d'aspect élevé de l'ordre de 10^3 à 10^6 . Ses propriétés et ses domaines d'applications potentiels seront présentés au paragraphe 2.

2. Les nanotubes de carbone

Nous allons présenter dans cette section les configurations possibles, les propriétés, les applications potentielles et les méthodes de synthèse des nanotubes de carbone.

2.1 Classification des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone peuvent être classés en deux catégories: les nanotubes monoparois (ou monofeuillets) et les nanotubes multiparois (ou multifeuillets). Le nanotube monoparoi (Figure I-5a) est un feuillet de graphène enroulé en forme d'un cylindre et généralement fermé des deux extrémités par deux demi-fullerènes. Le nanotube multiparoi (Figure I-5b) peut présenter deux textures : un arrangement de deux ou plusieurs nanotubes monoparois concentriques et un arrangement de graphènes en cônes empilés tronqués, soit à partir de cônes, soit à partir d'un enroulement spiral d'un ruban de graphène unique. Dans le cas de deux nanotubes concentriques le nanotube résultant est de type doubleparoi (ou bifeuillet) (Figure I-5c). La disposition concentrique des graphènes dans un nanotube a été identifiée par RX depuis les années 60 (quoiqu'en ambiguïté car souvent présence d'un revêtement de carbone en graphènes concentriques formés postérieurement au CNT). Les NTCs du type monoparoi et doubleparoi ont été imagés depuis 1976.

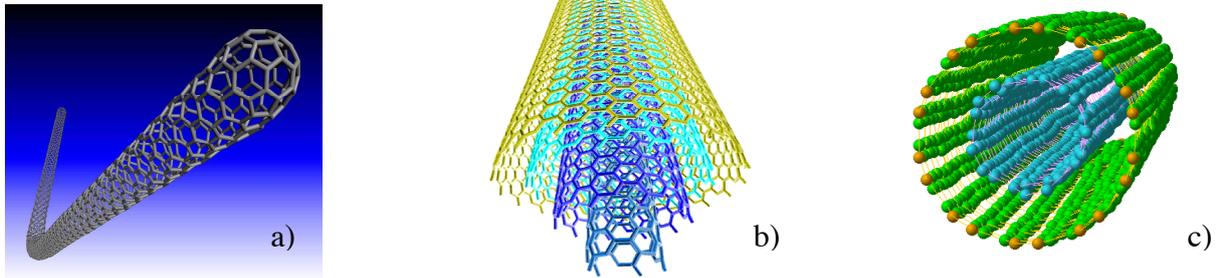


Figure I-5: Représentation schématique des nanotubes : a) Nanotube monoparoi, b) Nanotube multiparoi, c) Nanotube doubleparoi

2.2 Configurations possibles des nanotubes de carbone

Pour décrire complètement la structure d'un nanotube de carbone, il est important d'examiner l'opération d'enroulement de la feuille de graphène (Figure I-6). Cette opération revient à superposer deux hexagones du réseau (direction C_h par exemple), le résultat dépend entièrement et uniquement du choix de ces deux hexagones. Ce choix fixe le diamètre du nanotube et l'angle d'enroulement θ . En choisissant comme direction de référence une direction qui s'appuie sur un côté d'un hexagone, on définit l'angle d'enroulement comme étant l'angle entre l'axe du cylindre et cette direction de référence.

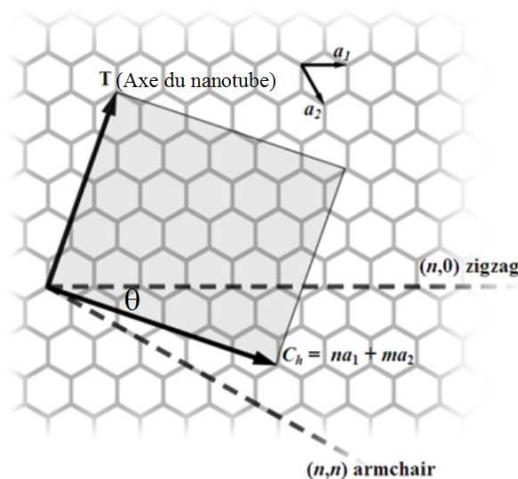


Figure I-6: Représentation schématique des paramètres d'un nanotube

Cet angle θ appelé hélicité varie de 0 à 30° compte tenu de la symétrie du réseau hexagonal et permet de classer toutes les configurations possibles d'un nanotube en trois catégories :

- 1- Si $\theta = 30^\circ$; le nanotube est de type « armchair » ou « chaise » (Figure I-7a)
- 2- Si $\theta = 0^\circ$; le nanotube est de type Zig-Zag (Figure I-7b)
- 3- Si $0^\circ < \theta < 30^\circ$; le nanotube est de type chiral (Figure I-7c)

Lorsque les rangées d'hexagones des parties inférieure et supérieure font entre elles un angle égal à 2θ , leur enroulement définit une vis d'Archimède (Figure I-7d).

Chaque tube pourra être désigné par deux entiers (n, m) , valeurs dans la base des vecteurs unitaires du réseau de graphène, des composantes du vecteur reliant un même point le long de la circonférence.

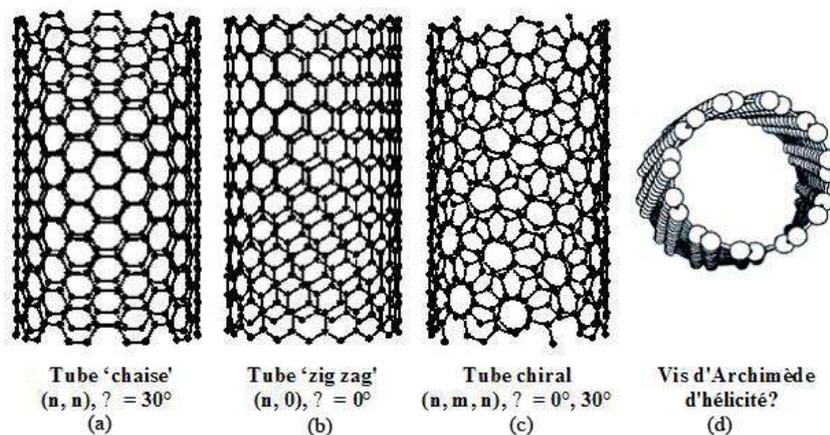


Figure I-7: Différents modes d'enroulement d'un nanotube de carbone.
 a) Nanotube chaise, b) Nanotube zigzag, c) Nanotube chiral

2.3 Revue de l'état de l'art des propriétés des nanotubes de carbone

Si les nanotubes de carbone ont autant de succès, c'est en particulier parce qu'ils exhibent des propriétés inégalées dans plusieurs domaines. Mécaniquement, tout d'abord, les nanotubes sont extrêmement résistants, plus de deux cent fois plus que l'acier. Ils peuvent être courbés très facilement sans rompre et on espère pouvoir les tresser ou tisser un jour pour former des matériaux aux propriétés mécaniques inégalées. Mais ce sont aussi leurs propriétés électriques qui font rêver les chercheurs. Suivant leur hélicité, les nanotubes sont conducteurs ou semi-conducteurs, avec un "gap" semblable à celui du silicium, bien connu dans les circuits

électroniques. Par ailleurs, les nanotubes sont capables d'émettre des électrons lorsqu'on les soumet à un champ électrique, et cet effet est d'autant plus important que la molécule est longue et fine. Enfin, les nanotubes sont aussi des objets intéressants pour le chimiste, qui peut les remplir d'atomes par capillarité ou greffer des molécules à leur surface pour créer de nouvelles réactions chimiques à la surface des nanotubes.

2.3.1 Propriétés mécaniques

Elasticité, flexibilité (Figure I-8)

Les premières applications envisagées des nanotubes de carbone concernent le renfort des matériaux. En effet, des études théoriques leur prédisent des propriétés mécaniques exceptionnelles [Ov-1][Ya-1][Ro-1]. Etant donné que la liaison carbone-carbone du graphite est l'une des plus fortes existant dans la nature, la résistance axiale d'un nanotube devrait égaler celle des matériaux les plus solides. Des calculs théoriques ont prédit que les nanotubes de carbone pourraient atteindre un module d'Young de l'ordre de 5 Tpa [Ov-1][Ya-1]. Les nanotubes de carbone seraient donc beaucoup plus résistants que l'acier et que les fibres de carbone existantes. Une des méthodes utilisées pour mesurer ce module d'Young a été réalisée par Salvétat et al [Sa-1] en appliquant une force sur les nanotubes à l'aide de la pointe d'un microscope à force atomique. La déformation du nanotube en fonction de la force appliquée permet de remonter au module d'Young. Ils trouvèrent des valeurs de l'ordre de 1200 Gpa.

Légers, flexibles et résistants, les nanotubes de carbone feraient des matériaux de renforts idéaux.



Figure I-8: Propriétés d'élasticité du NTCs hors du commun : une très grande élasticité (module d'élasticité > 1000 GPa) et une très grande flexibilité (crack stress : 45 GPa)

La superplasticité

D'après les travaux du chercheur Jianyu Huang du département de Physique à l'université de Boston, on peut désormais ajouter une nouvelle caractéristique à cette catégorie de propriétés méconnue jusqu'en 2005 : la superplasticité [Hu-1]. Des travaux similaires ont pu être conduits au Lawrence Livermore National Laboratory et au Massachusetts Institute of Technology. Dans un article publié dans Nature, Jianyu Huang et ses collègues expliquent qu'à haute température, les nanotubes de carbone peuvent subir une déformation avant rupture les rendant 280% plus longs et 15 fois plus étroits.

Aux températures usuelles, les nanotubes se cassent une fois étirés jusqu'à environ 115% de leur longueur initiale. Cette propriété de superplasticité des nanotubes apparaît seulement à des températures élevées avoisinant 2000°C. Jianyu Huang et son équipe ont réussi à déformer un nanotube faisant passer sa longueur de 24 nm à 91 nm et son diamètre de 12 nm à 0,8 nm avant qu'il ne casse. Pendant l'opération de traction, le tube a été maintenu sous une tension électrique de 2.3 V, permettant d'atteindre une température au milieu du tube estimée à plus de 2000 °C.

Du fait de l'étirement, la conductivité des nanotubes chute de manière significative, transformant les propriétés électriques du tube de conducteur à semi-conducteur. Les chercheurs déclarent que cette propriété pourrait être utile pour une utilisation dans les dispositifs de nanoélectronique. Selon Huang, cette propriété d'élasticité pourrait permettre à plus court terme de fabriquer des matériaux composites et des céramiques plus dures.

2.3.2 Propriétés électroniques

Dès la découverte des nanotubes de carbone en 1991, les théoriciens s'attendaient à des propriétés électroniques inhabituelles en raison du diamètre très réduit de ces nouveaux matériaux. En effet, un groupe de chercheurs du Naval Research Laboratory [Mi-1] prédisait qu'en enroulant un feuillet de graphène en tube, sa structure devenait semblable à celle d'un semi-métal : densité de porteurs similaire et bande interdite nulle, avec une conductivité électrique relativement élevée. Peu de temps après, Hamada et al. [Ha-1] révélaient que les nanotubes pourraient être de nouveaux conducteurs unidimensionnels. Plus précisément, leurs propriétés électroniques varieraient entre métal et semi-conducteur suivant leur diamètre et suivant leur hélicité. En fait, la structure de bande des nanotubes ressemble étroitement à celle

du graphite. La principale différence se situe au niveau des conditions périodiques aux limites. Un feuillet de graphène est considéré comme un système infiniment étendu sans conditions aux limites. La structure de bande d'un nanotube s'obtient par l'application de conditions cycliques sur la structure de bande du graphite. Ainsi parmi les nanotubes qu'on synthétise, un tiers seraient soit métalliques soit semi-conducteurs à faible bande interdite et deux tiers seraient semi-conducteurs à bande interdite moyenne. La largeur de la bande interdite d'un nanotube varie d'une façon inverse au diamètre de celui-ci [Wh-1][Sa-3]. Quand la courbure du nanotube devient très petite et donc le diamètre très grand, les propriétés électroniques des nanotubes tendent vers les propriétés du graphite. À l'aide des indices n et m décrits par Hamada [Ha-1], on peut relier les propriétés des nanotubes à leur chiralité. Ainsi, tous les nanotubes (n, m) dont la différence $(n-m)$ est un multiple de trois sont métalliques alors que tous les autres sont semi-conducteurs (Figures I-9 et I-10). On en déduit que tous les nanotubes avec une configuration « chaise » ou « armchair » se comportent comme des métaux puisque la différence $(n-m)$ devient nulle dans ce cas.

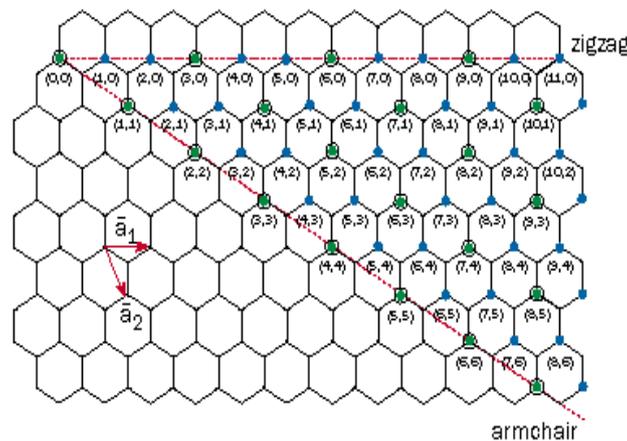


Figure I-9: Schéma représentant les propriétés électroniques des nanotubes en fonction de leur chiralité.
En vert: Nanotubes métalliques, en bleu :Nanotubes semi-conducteurs

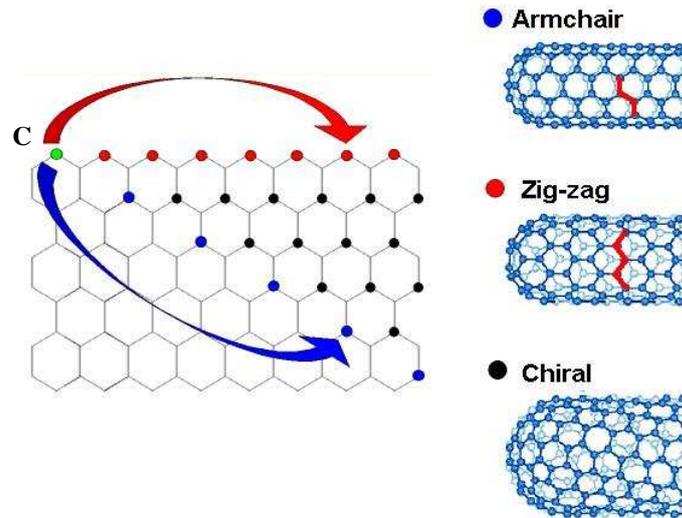


Figure I-10: Imaginons qu'on enroule le feuillet de graphène d'une façon à ce que le point vert (C) (atome de carbone) corresponde avec un autre atome du réseau hexagonal. Chaque couleur génère une structure différente du nanotube de carbone.

Dans un nanotube multifeuillet, on dispose d'un empilement successif de nanotubes multifeuillets avec différents degrés d'hélicité et donc des propriétés électroniques différentes. Au début de leurs recherches, les scientifiques pensaient que les interactions entre ces nanotubes seraient trop faibles pour affecter sérieusement les propriétés électroniques de chacun [Sa-4]. On pouvait donc facilement imaginer d'intéressantes combinaisons d'empilements entre nanotubes métalliques et semi-conducteurs. Cependant, Charlier et Michenaud [Ch-1] ont démontré qu'un nanotube placé à l'intérieur d'un autre effectue une rotation sur lui-même afin de trouver l'interaction intercouche la plus favorable énergétiquement. Ils ont même prouvé que des nanotubes métalliques mis les uns dans les autres pouvaient devenir semi-conducteurs en raison des interactions intercouches [La-2]. Ainsi dans un nanotube multifeuillet, les propriétés électroniques de chaque nanotube interne varient en fonction de leurs positions relatives.

2.3.3 Propriétés thermiques

Un feuillet de graphène enroulé sous forme d'un cylindre constitue un nanotube de carbone monofeuillet dont la conductivité thermique est comparable à celle du diamant [Th-1]. Grâce à leur structure unidimensionnelle, on peut s'attendre à ce que la diffusion de la chaleur se

fasse uniquement suivant l'axe du nanotube. Ainsi, un fagot (ensemble de nanotubes monofeuillets) pourrait multiplier cette propriété de conduction thermique créant un matériau avec une très grande conductivité thermique.

Par ailleurs, des chercheurs du *Ajayan's laboratory at the Rensselaer Polytechnic Institute* ont par accident mis en évidence la combustion des SWCNT par simple exposition à la lumière émise par un flash durant une séance de prise de photos initialement destinées à apparaître dans un projet de recherche différent [Aj-4]. Les SWCNTs absorbent la chaleur émise par le flash dont la température de couleur est de 5500 K et déclenchent alors une réaction exothermique explosive (figure I-11). Avec cette propriété de conduction thermique des SWCNTs, l'une des applications envisagées est le remplacement de l'aluminium par des matrices de SWCNTs comme dissipateurs de la chaleur dans les circuits intégrés très sensibles ou les unités centrales fonctionnant sur de fortes puissances.



Figure I-11- Réaction explosive des SWCNTs dès leur exposition à la lumière du flash. Photo obtenue dans notre groupe [Pa-1]

2.3.4 Propriétés Chimiques

Outre leurs propriétés mécaniques, électroniques et thermiques, les nanotubes de carbone possèdent également des propriétés chimiques fascinantes. En effet, on peut utiliser soit leur surface externe soit leur cavité interne pour réaliser un ensemble varié de réactions chimiques. Ainsi, l'oxydation en solution de nanotubes, en présence d'acides forts, permet de fixer à leur surface différents groupes fonctionnels tels que des groupements carboxyles (-COOH), carbonyles (-CO), ou hydroxyles (-COH) [Hi-1]. Cela a pour effet de changer la réactivité des nanotubes ainsi que leurs propriétés de mouillage. On pourra alors attacher des composés métalliques à la surface oxydée des nanotubes [Eb-1]. Planex et al. [PI-1] ont montré que des métaux attachés à la surface de nanotubes présentaient une grande sélectivité en catalyse

hétérogène que les même métaux attachés à d'autres substrats de carbone. Des micro-électrodes en nanotubes ont même été utilisées pour réaliser des réactions bio-électrochimiques [Br-1]. Il semblerait donc que les nanotubes de carbone soient biocompatibles.

Du fait de leur cavité centrale, on a toujours cherché à remplir les nanotubes avec des matériaux étrangers. Certains calculs ont prédit aux nanotubes des forces de capillarité suffisantes pour stocker des gaz et des fluides à l'intérieur de leurs cavités [Pe-1]. En 1993, Ajayan et Iijima [Aj-1] ont réussi à remplir les nanotubes avec des composés à base de Pb-O-C.

En chauffant à 500°C à l'air des nanotubes décorés de petites particules de plomb, les extrémités des nanotubes en contact avec le métal sont détruites. Les nanotubes ainsi ouverts se remplissent par capillarité avec des composés fondus de Pb-O-C qui ensuite se solidifient. Des fils de 1,2 nm de diamètre ont ainsi pu être formés à l'intérieur des nanotubes. Par des techniques de recuit identiques, Ajayan et al. [Aj-2][Aj-3] ont ensuite réussi à remplir des nanotubes avec d'autres oxydes tels que Bi_2O_3 ou V_2O_5 . Les paramètres critiques pour le remplissage des nanotubes concernent les propriétés de mouillage des nanotubes. Le principal paramètre est la tension de surface du liquide de mouillage. Au-delà d'une valeur approximative de $200\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, il n'y a pas de mouillage [Du-1]. Donc pour des liquides dont les tensions de surface sont supérieures à $200\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (comme c'est le cas de la plupart des métaux purs), on ne s'attend à aucune action de capillarité. On peut noter que les premiers composés stockés dans les nanotubes, comme les oxydes de plomb ou de bismuth par exemple, ont des tensions de surface qui remplissent le critère de capillarité.

On peut également ouvrir les extrémités des nanotubes en les attaquant avec de l'acide [Ts-1]. Les nanotubes sont placés quelques heures dans une solution acide contenant des sels de précurseurs inorganiques. L'acide ouvre les extrémités des nanotubes et les oxydes du matériau pénètrent à l'intérieur de la cavité du nanotube. Les oxydes peuvent ensuite être réduits à l'espèce métallique en recuisant l'échantillon sous hydrogène.

Le remplissage des nanotubes peut également se faire directement lors de leur synthèse. On peut ainsi trouver des carbures métalliques ou des métaux encapsulés dans les nanotubes [Se-1][Li-2]. La croissance simultanée des nanotubes et des carbures encapsulés est certainement due au fait que les métaux utilisés sont capables aussi d'agir en tant que catalyseurs que de former des carbures.

2.4 Les applications potentielles des nanotubes de carbone

Malgré qu'on soit encore loin du laboratoire à l'industrie, des modèles prévoient des applications très nombreuses dans les domaines de la nanotechnologie et de la biotechnologie. Dans cette section nous donnerons une liste de quelques-unes de ces applications.

Jonctions de nanotubes

Une des premières applications des nanotubes comme éléments actifs en micro ou nanoélectronique est la jonction de nanotubes. La liaison de deux nanotubes de chiralité différente (un nanotube métallique et un nanotube semi-conducteur) constitue une diode.

Elle peut être obtenue par introduction de défauts (type pentagone- heptagone = paire de Stone Wales) dans la structure du nanotube, modifiant son diamètre et sa chiralité, soit par « pliage » d'un nanotube produisant un coude dans la structure ou enfin en croisant tout simplement deux nanotubes de nature différente. De telles propriétés ont été confirmées expérimentalement pour ces différentes configurations [Bi-1].

Transistors à effet de champ

Plusieurs équipes ont montré qu'un nanotube, déposé sur un substrat isolant (SiO_2 sur Si), relié à deux contacts, se comportait comme un transistor à effet de champ (FET) dans lequel le courant entre les deux contacts est modulé par une tension de grille extérieure. Tous les FETs ainsi élaborés, sont de type p (fermé pour une tension de grille positive et ouvert pour une tension de grille négative) [Ma-1].

Les circuits analogiques emploient aussi bien des FETs de type p que de type n. Il a été montré que le dopage par un élément électropositif, tel que le potassium, permettait de transformer un FET de type p en un FET de type n [Ap-1]. Une autre technique a été proposée par les chercheurs d'IBM : la transformation (FET p \rightarrow FET n) par un simple recuit, sous vide, à 200 °C. Le montage doit être protégé par une fine couche d'encapsulation polymère (PMMA – poly(méthyle méthacrylate)) ou inorganique (oxyde de silicium) afin d'assurer sa stabilité lorsqu'il est exposé à l'air.

Portes logiques

Les premières portes logiques ont été fabriquées récemment par des chercheurs d'IBM [Sa-3]. En utilisant la technique du recuit, ils ont été en mesure de connecter deux FETs p et n sur le même substrat, produisant ainsi la porte logique NOT ou inverseur de tension, à partir de laquelle tous les circuits logiques peuvent être générés. Cette même porte logique a aussi pu être construite à partir d'un fagot unique, partiellement dopé au potassium.

Supraconductivité

Des propriétés de supraconductivité induite par proximité ont été mises en évidence, par A. Yu. Kasumov et al [Ka-1], lorsqu'un fagot de nanotubes monofeuillets est suspendu entre deux électrodes supraconductrices. Récemment, il a été montré que les fagots de SWCNTs pouvaient posséder une supraconductivité intrinsèque [Ch-1]. Des fagots de nanotubes monofeuillets ont été suspendus entre deux contacts formés de triples couches $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{Au}$, déposées par pulvérisation cathodique. La technique utilisée [La-1] est telle que les nanotubes ne sont pas dopés pendant la procédure. Les contacts ne montrent aucun comportement supraconducteur, jusqu'à 50mK (la résistivité a été mesurée en appliquant un faible courant alternatif entre les contacts (1 – 10 nA, 30 Hz)). Deux échantillons ont révélé un comportement supraconducteur, à des températures respectives de 140mK et 550mK ce qui constitue la première évidence des propriétés de supraconductivité, intrinsèques des nanotubes de carbone.

Emission de champ

Ce paragraphe s'appuie sur les références [So-1] [Sa-2][Bo-1][Bo-2][Gr-1].

Le principe de l'émission de champ ou émission froide d'électrons, est l'extraction d'électrons d'une pointe métallique par effet tunnel, par l'application d'un champ électrique sous vide. Le courant émis dépend du champ électrique local, autour de la source, et du travail de sortie des électrons (propriété intrinsèque du matériau). Le champ appliqué est localement accru d'un facteur dépendant de la géométrie de la pointe et de ses défauts topologiques et chimiques. Le facteur d'amplification de champ augmente lorsque le rapport diamètre/ longueur de la pointe diminue. Le matériau utilisé pour l'émission doit posséder un seuil d'émission faible et garantir une intensité d'émission importante et stable. Les dimensions du

nanotube (diamètre nanométrique et longueur micrométrique), sa structure parfaite, sa grande conductivité électrique et sa bonne stabilité chimique en font un candidat idéal. Il possède un seuil d'émission faible à température ambiante et une forte densité de courant qui dépend du type du nanotube (nanotube mono ou multifeuillets, avec ou sans défaut) et du dispositif testé (nanotube isolé ou films contenant des nanotubes orientés ou non). Les films de nanotubes sont capables d'émettre des densités de courant élevées, jusqu'à quelques A/cm^2 (en augmentant toutefois de 11% le champ électrique appliqué, pour maintenir le courant d'émission constant). Dans le cas des nanotubes individuels multifeuillets, la stabilité de l'émission mesurée est supérieure à 90 h pour un courant de $2 \mu A$ à une pression de 10^{-7} mbar et supérieure à 2 mois, pour un courant de $0,4 \mu A$, à 10^{-9} mbar. Une stabilité supérieure à 350h a été enregistrée pour un nanotube monofeuillet émettant $3 \mu A$ à 10^{-9} mbar.

Les propriétés d'émission de champ des nanotubes ont été mises en évidence en 1995 et ont depuis fait l'objet d'une recherche intensive. Plusieurs applications de ces propriétés sont à l'étude, certaines d'entre elles déjà en voie de commercialisation.

Emission de nanotubes individuels

Le nanotube individuel peut être utilisé comme source d'émission très cohérente d'un microscope électronique. Un seul instrument haute résolution, à émission d'électrons a jusqu'ici été élaboré à partir d'un nanotube. Il s'agit d'un microscope électronique de projection, de basse énergie où les électrons sont extraits d'un nanotube multifeuillets, par un champ électrique appliqué entre l'échantillon et la source. Le nanotube procure un faisceau très cohérent qui permet l'acquisition d'hologramme électronique avec une qualité comparable à celle des dispositifs en tungstène. Les nanotubes ont prouvé leur capacité à produire un faisceau semblable à celui généré par les sources utilisées actuellement en microscopie à balayage et en transmission. La principale difficulté de cette technique est la fixation d'un nanotube individuel. Cette opération, conduite à l'intérieur d'un microscope optique ou électronique à balayage, est relativement aisée avec les nanotubes multifeuillets (adhésion par interaction de Van der Waals ou par application d'un adhésif conducteur) mais devient plus délicate avec les nanotubes monofeuillets, plus petits. En effet, un seul nanotube doit être utilisé et les nanotubes monofeuillets sont généralement assemblés en fagots, donc difficiles à séparer et à observer sans l'utilisation de microscope électronique en transmission ou d'un microscope à force atomique (AFM). Une solution consiste à saisir un nanotube individuel avec une pointe d'AFM puis à le fixer par irradiation électronique, en décomposant

les espèces organiques recouvrant la surface et former ainsi une attache solide. Enfin, la croissance de nanotubes en fagot ou individuel, directement sur une pointe, est aujourd'hui possible.

Éléments luminescents

Les nanotubes peuvent être employés comme source d'électrons pour la production de lumière. Un écran phosphorescent est bombardé par les électrons émis par les nanotubes ; diverses couleurs peuvent être générées en utilisant différents matériaux fluorescents. Ce type d'émetteur est disponible commercialement sous le nom de « lampe jumbotron ». La luminosité de tels dispositifs est typiquement deux fois plus élevée que celle des sources thermoioniques conventionnelles.

Les sources électroniques conventionnelles (canons à électrons thermoélectriques) ne sont pas adaptées à la fabrication de lampes incandescentes ou de tubes fluorescents, formés d'une enceinte sphérique ou cylindrique qui sert à la fois d'enceinte à vide, d'anode et d'élément luminescent (couche de phosphore métallisée sur la surface intérieure). L'émetteur, au centre de l'enceinte doit posséder la même forme que l'anode afin de créer une irradiation homogène et intense. Un tel dispositif cylindrique est réalisable avec les nanotubes. Un prototype de diode à émission de champ a ainsi été élaboré par Bonard et al. en synthétisant des nanotubes par décomposition d'acétylène (dépôt chimique en phase vapeur : CVD) sur des barreaux ou fils métalliques. Le catalyseur est déposé sur le fil en le trempant dans une solution de nitrate de fer dilué dans de l'éthanol. Le résultat est un dépôt parfaitement homogène à la surface du fil. Le tube luminescent ainsi réalisé permet d'émettre jusqu'à 1 A/cm^2 , soit une luminance comparable à celle d'un tube fluorescent commercial [Bo-2].

Ecrans plats

Ce paragraphe s'appuie sur les références [Bu-1][Gr-2][Gr-3].

Les nanotubes sont déjà employés dans la fabrication des films émetteurs en configuration diode. La cathode est formée d'une plaque de verre recouverte de bandes de nanotubes. L'anode est constituée d'une plaque de verre sur laquelle sont déposées des bandes d'indium-étain-oxyde recouvertes de phosphore, perpendiculaires à celles de la cathode. Les pixels sont définis à l'intersection entre les bandes de l'anode et de la cathode.

Les bandes de nanotubes peuvent être formées par déposition, après production des nanotubes (monofeuillets ou multifeuillets), ou directement synthétisées sur un substrat où le catalyseur est déposé selon un motif défini.

Dans les techniques de dépôt, les nanotubes mélangés à une matrice organique ou dilués dans des solvants, sont déposés dans des canaux préalablement gravés ou lithographiés ; la matière organique est ensuite éliminée. Ils peuvent aussi être fixés sur des surfaces fonctionnalisées, ce qui permet de les localiser et de les orienter.

Dans le cas d'une croissance directe sur des plots de catalyseurs, les nanotubes sont synthétisés par décomposition catalytique d'un hydrocarbure (CVD). L'élaboration de motifs de catalyseurs est réalisée par différentes techniques de gravures, lithographie, masquage (techniques traditionnelles de l'industrie microélectronique) ou par dépôt d'un film métallique continu soumis à un recuit provoquant le démouillage du film par rapport au substrat, formant ainsi des plots de métal régulièrement espacés et calibrés. Ce type de procédés produit des nanotubes multifeuillets orientés perpendiculairement au substrat. Le principal problème est la température de synthèse qui est trop élevée pour les substrats utilisés.

Le premier dispositif composé d'une matrice 32x32 pixels a été fabriqué par Wang et al. en 1998. De nombreux progrès ont été réalisés depuis, jusqu'à la production et la commercialisation d'un écran plat 9 pouces couleur 576 x 242 pixels par la firme Samsung. Ce système fonctionne avec des nanotubes monofeuillets « peignés » pour être orientés (méthode non divulguée) qui ont de meilleures performances que les nanotubes multifeuillets alignés.

Tubes à décharge de gaz

Le principe du tube à décharge de gaz est le suivant : lorsque la tension entre une électrode en nanotube et une électrode de comptage atteint le niveau seuil d'émission, une décharge se produit dans le gaz. L'utilisation des nanotubes pour la fabrication des tubes de protection de sur-tension s'est avérée plus performante que les dispositifs actuels: la tension de claquage moyenne est environ 30 % plus faible, avec une reproductibilité bien meilleure que celle des systèmes traditionnels.

Compresser des nanotubes pour en faire des mousses super élastiques

Ce paragraphe s'appuie sur les références [Wa-1][Ca-1].

Comme nous l'avons déjà signalé dans le paragraphe 2.3.1, les propriétés mécaniques des nanotubes de carbone leur offrent les avantages d'une forte résistance et d'un poids peu élevé. Une nouvelle étude suggère qu'ils peuvent également se comporter comme des ressorts super compressibles, ouvrant la porte à l'élaboration de matériaux analogues à de la mousse, utilisables pour toute application où robustesse et flexibilité sont nécessaires, des gobelets à café jetables à la protection des navettes spatiales.

Ces travaux, parus dans la revue *Science* du 25 novembre 2005, montrent que des films alignés de nanotubes de carbone multifeuillets peuvent se comporter comme un matelas à ressorts, en fléchissant et rebondissant en réponse à l'application d'une force. Mais à la différence d'un matelas, qui peut perdre son élasticité, cette mousse conserve sa résistance aux chocs même après des milliers de cycles de compression. Les nanotubes de carbone sont très robustes. Mélangés à des matériaux conventionnels, ils améliorent déjà la performance du béton et d'autres produits. Dans les mousses actuelles, résistance et flexibilité sont des propriétés antagonistes: quand l'une est élevée, l'autre doit être faible. Ce n'est pas le cas avec les nanotubes de carbone. Ils peuvent être comprimés à moins de 15 pour cent de leurs longueurs initiales en se pliant comme des ressorts. Après chaque cycle de compression, ils se déplient et se rétablissent, ce qui produit un amortissement intense (Figure I-12). L'épaisseur de la mousse de nanotubes diminue légèrement après plusieurs centaines de cycles, mais reste stable ensuite, même jusqu'à 10.000 cycles. En comparaison avec une mousse conventionnelle conçue pour supporter de grandes contraintes, la mousse de nanotubes récupère très rapidement et, selon les chercheurs, sa résistance à la pression devient même plus élevée. Au cours des expériences, la mousse ne s'est jamais déchirée, ni effondrée.

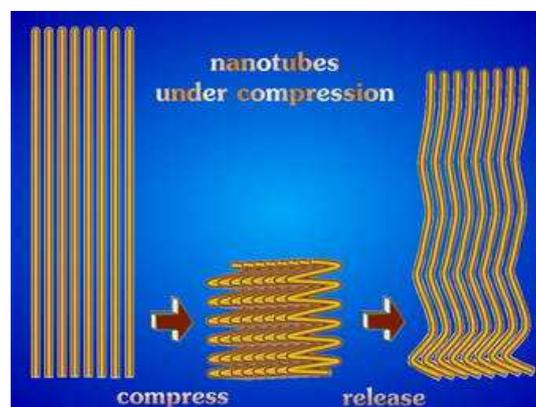


Figure I-12 : Alignements de nanotubes comprimés comme des ressorts puis relâchés [Ca-1]

Un nanotransistor chimique potentiellement très performant

Le fonctionnement de base d'un transistor, comme la fermeture ou l'ouverture d'un commutateur ou l'amplificateur d'un signal, est normalement assuré par l'injection d'un courant électrique faible sur une électrode (grille) qui modifie alors l'environnement des canaux voisins. Ceci permet à un courant d'être coupé ou d'être amplifié. Dans une expérience effectuée par des physiciens de l'université de *Californie d'Irvine*, ces opérations sont réalisées au moyen de réactions chimiques. Philip Collins et ses collègues utilisent des nanotubes de carbone comme substance active centrale de leur dispositif. Les nanotubes, immergés dans un liquide, peuvent passer de l'état conducteur à l'état isolant par oxydation, c'est-à-dire par déplacement chimique des électrons libres. Les réactions chimiques sont déclenchées par un potentiel électrique appliqué à travers la zone d'interaction (figure I-13).

Ce qu'ont montré les chercheurs est que ce processus peut être exécuté réversiblement et sur des périodes de temps courtes, jusqu'à 10 microsecondes. C'est bien entendu très lent en comparaison avec les performances actuelles des transistors ; cependant la promesse la plus importante pour ces futurs transistors à effet de champ chimiques (ChemFET) tient en leur qualité d'amplification potentiellement élevée. Quelques électrons utilisés pour l'oxydation suffisent pour commuter des courants pouvant atteindre plusieurs microampères. Ce nouveau dispositif pourrait être utilisé en tant que détecteur ultrasensible dans le domaine biomédical. Pour un futur détecteur biologique basé sur ce principe, la commutation serait déclenchée non plus par application d'un signal électrochimique, mais par la présence de traces d'antigènes s'accouplant à des anticorps fixés aux nanotubes. Dans les détecteurs antérieurs, le déclenchement chimique nécessitait la présence de dizaines d'antigènes; ici, un seul antigène pourrait suffire pour modifier l'état du nanotube [An-1].

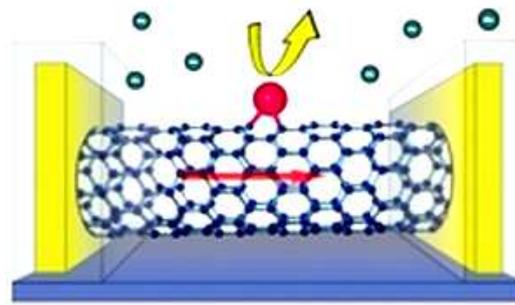


Figure I-13: Nanotube de carbone subissant des réactions chimiques. La flèche rouge indique le courant électrique circulant à travers le nanotube. En pilotant les réactions d'oxydo-réduction entre le nanotube et son environnement, ce courant peut commuter d'une façon réversible

2.5 Les techniques de production des nanotubes de carbone

Il existe deux grands groupes de méthode pour la production des nanotubes de carbone : les méthodes « hautes températures » qui reposent sur la sublimation d'une cible de graphite sous atmosphère contrôlée et mettant en jeu des températures généralement supérieures à 3000K et les méthodes chimiques ou « basses températures » dans lesquelles la température n'excède pas 1300°C. Nous allons décrire dans le paragraphe suivant d'une façon succincte ces différentes méthodes de production. Une bibliographie assez détaillée portant globalement sur les techniques de synthèse des nanostructures de carbone a été déjà reportée par [Mo-4].

Les méthodes basses températures

2.5.1 Décomposition catalytique d'hydrocarbures (CCVD)

À une pression de 900 torrs, un gaz carboné (méthane, éthylène) balaye pendant plusieurs heures une enceinte en verre contenant des particules de catalyseurs métalliques qui sont souvent des métaux de transition (Fe, Ni, Co). La température de l'enceinte est fixée entre à 500 et 1000 °C. Les dépôts de NTCs sont collectés après le refroidissement du système à la température ambiante. Généralement utilisée pour la synthèse des nanotubes multifeuillets, cette technique permet actuellement de produire des nanotubes monofeuillets avec un rendement relativement élevé [Ha-2][Ch-2][Mi-2][Gr-4]. Cependant, bien que la méthode de synthèse de SWCNT par CCVD soit effective, elle reste problématique car elle implique de maîtriser la taille des particules de catalyseur jusqu'à des dimensions de l'ordre du nanomètre [Mo-2].

2.5.2 Techniques chimiques annexes

De nouvelles techniques de production des nanotubes apparaissent sans cesse dans le but de disposer de grandes quantités de ces matériaux. Elles reposent essentiellement sur des procédés chimiques et se limitent généralement à la production des nanotubes multifeuillets. Parmi elles, on compte la synthèse à partir de polymères afin d'éliminer les liaisons chimiques entre le carbone et les autres éléments. Une autre possibilité consiste à irradier un disque de carbone amorphe, normalement à sa surface avec des ions d'argon ayant une énergie

d'accélération de 3 keV pour en extraire des suies contenant des nanotubes de carbone multifeuillets [Ya-2].

Les nanotubes obtenus par les méthodes chimiques présentent souvent une qualité de graphitisation nettement moins bonne qu'avec les voies hautes température. En revanche, ils présentent des caractéristiques géométriques (longueur, diamètre) beaucoup plus uniformes, ce qui est un avantage. Aussi, il est possible d'orienter la croissance des tubes en les synthétisant sur des plots de catalyseurs disposés sur un support selon une géométrie prédéfinie [Mi-2]. C'est le but d'une nouvelle méthode de synthèse via des membranes nanoporeuses qui consiste aussi à contrôler le diamètre des nanotubes produits. Une membrane en alumine anodisée dont les pores peuvent être contrôlées jusqu'à un diamètre de 2 nm environ. Un dépôt de catalyseur (Nickel) suivi d'un recuit permet de localiser les particules de métal aux extrémités des pores. L'admission d'un gaz (CH_4) à une température de 1000°C sur cette membrane entraîne la croissance des nanotubes.

Les méthodes hautes températures

2.5.3 L'ablation laser

Il s'agit de la technique de production des nanotubes de carbone la plus ancienne puisqu'elle a permis en 1985 à *Kroto et al* de réaliser la première synthèse de fullerènes [Kr-1]. Un disque de graphite, en rotation dans une atmosphère d'hélium, est irradié par un faisceau laser pulsé de longueur d'onde 532 nm et d'une énergie d'environ 30 mJ. Le temps de pulse est de 5 ns. La technique a ensuite sensiblement évolué, faisant appel à un pulse laser complémentaire mais de fréquence différente dans le but d'augmenter le rendement de production [Th-1]. La troisième variante consiste à irradier le tube à l'aide d'un faisceau laser continu de longueur d'onde de 10,6 μm et d'une puissance de 250 W.

Un tube de graphite placé à l'intérieur d'un tube de verre maintenu à 1200°C par un four, est irradié par la source laser pour provoquer la sublimation de la cible. Les vapeurs de carbone sont alors entraînées par un balayage de gaz neutre (hélium ou argon) vers une paroi de cuivre refroidie à l'eau pour y être condensées sous forme de suies contenant des nanotubes de carbone. Cette méthode de synthèse a été abandonnée en raison de sa forte consommation d'énergie (environ dix fois celle consommée par la méthode de l'arc électrique).

2.5.4 La méthode solaire

L'énergie solaire a été utilisée par plusieurs équipes à partir de 1993 pour produire des molécules de fullerènes [Ch-3][La-2]. L'objectif à l'époque était d'éviter la destruction des fullerènes par le rayonnement ultraviolet issu de l'arc électrique et éventuellement de trouver une technique capable de produire de grandes quantités de ces molécules à faible coût. Depuis 1996, cette méthode est utilisée pour la synthèse des NTCs [Gu-1][Gu-2][Gu-3]. À l'aide d'un miroir parabolique, les rayons solaires sont focalisés sur un échantillon de graphite mélangé avec de la poudre de catalyseurs sous atmosphère contrôlée. La haute température obtenue (~3000 K) permet de vaporiser le carbone et sa condensation forme les suies qui sont ensuite aspirées par un flux de gaz inerte et récupérées dans un filtre disposé dans la partie froide du réacteur.

2.5.5 L'arc électrique

Dans la littérature, beaucoup d'efforts ont été consacrés à la technique de l'arc électrique afin de comprendre l'influence des différents paramètres physiques sur la nature des dépôts carbonés obtenus [Pa-1][Pa-2][Pa-3][Pa-4][Gu-4][Hu-2][An-2][Fa-1][Oh-1][Ra-2][Le-1][Ma-2][Ma-3][La-5][Yu-3]. Cette technique introduite par Krätschmer et al. a permis la première production de fullerènes en quantité macroscopique [Kr-2] et la première synthèse des nanotubes de carbone [Ii-1]. A l'instar de la méthode d'ablation laser, il existe plusieurs variantes de cette technique, développées par différents laboratoires. D'une façon générale, dans une enceinte contenant un gaz neutre (hélium, argon, mélange hélium/hydrogène..), un premier barreau de graphite mobile (anode) est déplacé vers un second barreau de graphite fixe (cathode). Le déplacement de l'anode peut être soit vertical soit horizontal suivant le dispositif expérimental adopté. Un arc électrique est généré par le contact et la séparation de l'anode avec la cathode. Le transfert d'énergie à l'anode, issu du plasma d'arc électrique provoque la sublimation du barreau de graphite et entraîne l'érosion du matériau d'anode. Comme seule celle-ci se consume, elle est déplacée de façon continue vers la cathode afin de conserver la même distance inter-électrode, paramètre préalablement choisi en début de chaque expérience. Bien que discontinue, cette méthode permet sous certaines conditions expérimentales optimales de produire des nanotubes de carbone en bonnes proportions (40%-

60%) aussi bien monofeuillets que multifeuillets. Cette méthode est peu onéreuse, peu encombrante et consomme relativement peu d'énergie.

2.5.5.1 Nomenclature des produits carbonés obtenus

À l'issue de nos expériences, quatre « produits » différents sont généralement recueillis à l'intérieur du réacteur :

- Un dépôt dur à la cathode (**K**) contenant des nanotubes multiparois (MWNTs).
- Une collerette (**C**) caoutchouteuse et de texture variable contenant généralement une forte densité de nanotubes monoparois (SWCNTs).
- Une structure ressemblant à une toile d'araignée (**T.A**) et appelée « web » localisée dans la partie supérieure du réacteur. Cette structure contient généralement des SWCNTs.
- Des suies (**S**) réparties en bas du réacteur et contenant des SWCNTs et des MWNTs.

Tous les dépôts carbonés issus de nos expériences ont fait l'objet d'une analyse systématique au moyen d'un Microscope Electronique à Transmission de marque Philips CM12 utilisant une source d'électron Lab₆ opérant à 120kV et permettant un point de résolution de 0,3 nm. Le principe de la microscopie électronique en transmission a été décrit d'une façon exhaustive par Wang [Wa-2]. La préparation de l'échantillon devant servir d'analyse consiste à faire disperser le dépôt concerné avec de l'éthanol dans un bain à ultrasons (sonication). Une goutte de la solution finale est ensuite déposée sur une grille en cuivre. Généralement, en synthétisant des nanotubes de carbone par la méthode de l'arc électrique, plusieurs phases (impuretés) se forment instantanément. Ceci dépend des conditions expérimentales [Da-1][Jo-2][Pa-1]. Les figures II-14a, II-14b, II-14b, II-14c, et II-14d illustrent les différentes phases que nous avons identifiées à l'issue de nos expériences :

- AC (figure II-14a): (Amorphous Carbon) représente le carbone amorphe qui désigne une phase de carbone où aucune texturation (e.g., porosité) ni de graphènes sont visibles dans les images ; seul le contraste isotrope bien connu de « sel-et-poivre » typique des matériaux amorphes est visible. Sa structure est semblable à celle des films amorphes de carbone dans lesquels les atomes de carbone montrent l'hybridation

sp^2 et sp^3 sans avoir des caractéristiques périodiques [Ka-3]. Le carbone amorphe est généralement facile à éliminer durant les étapes de la purification des SWCNTs.

- SWNCs (figure II-14b): (Single-Walled Carbon NanoCapsules) désigne les nanocapsules de carbone dont la morphologie globale n'est ni fibre ni sphérique. Ils incluent les 'nanohorns' monoparois [Ii-2] et d'autres nano-morphologies qui n'ont pas la forme conique des nanohorns. C'est la morphologie la plus redoutable pour la purification des SWCNTs. En effet, l'acide utilisé lors de la purification des SWCNTs entraîne l'altération des SWNCs et des SWCNTs simultanément.
- SWCNT (Figure II-14c) : (Single Walled Carbon Nanotube) désigne un feuillet de graphène enroulé sous forme d'un cylindre. Les SWCNTs peuvent être isolés ou en faisceaux dont les diamètres sont variés.
- Fullerenoids (figure II-14c): regroupent toutes les molécules à base de graphène. Ils se présentent sous des structures en cage et incluent les molécules de C_{60} . Ils n'incluent pas les SWNCs et les SWCNTs. Cependant les SWCNTs peuvent être considérés comme des dérivés des fullerènes. Ils se trouvent fréquemment accolés aux parois des SWCNTs et présentent un risque d'endommagement pour ceux-ci lors de la purification (notamment lors de l'étape de sonication).
- POPAC (figure II-14d): (Poorly Organized PolyAromatic Carbon) désigne le carbone mal organisé et regroupe les phases de carbone à base d'empilement de graphènes (deux ou plus) montrant généralement une texture microporeuse isotrope. La nanotexture est faible, les graphènes sont courts et tordus et dont la structure est turbostratique, c'est à dire que les graphènes sont superposés dans un désordre aléatoire, la structure d'empilement en séquence ABAB propre au graphite étant interdite [Mo-3]. Cette morphologie est facile à éliminer pendant la purification.
- MWS (Figure II-14a): (Multi-Wall carbon Shells) représentent un empilement de graphènes plus ou moins concentriques présentant un noyau vide. La nanotexture est variable mais la structure est turbostratique. Quand les MWS proviennent d'un processus catalytique (décomposition de carbures), ils peuvent être partiellement ou entièrement encapsulés dans le cristal inorganique d'origine. Ils sont difficilement éliminables sans nuire à la qualité des SWCNTs obtenus.
- Particules de catalyseurs provenant de la poudre de remplissage de l'anode hétérogène (Figures II-14b et II-14c). Elles peuvent être facilement éliminées lors de la purification.

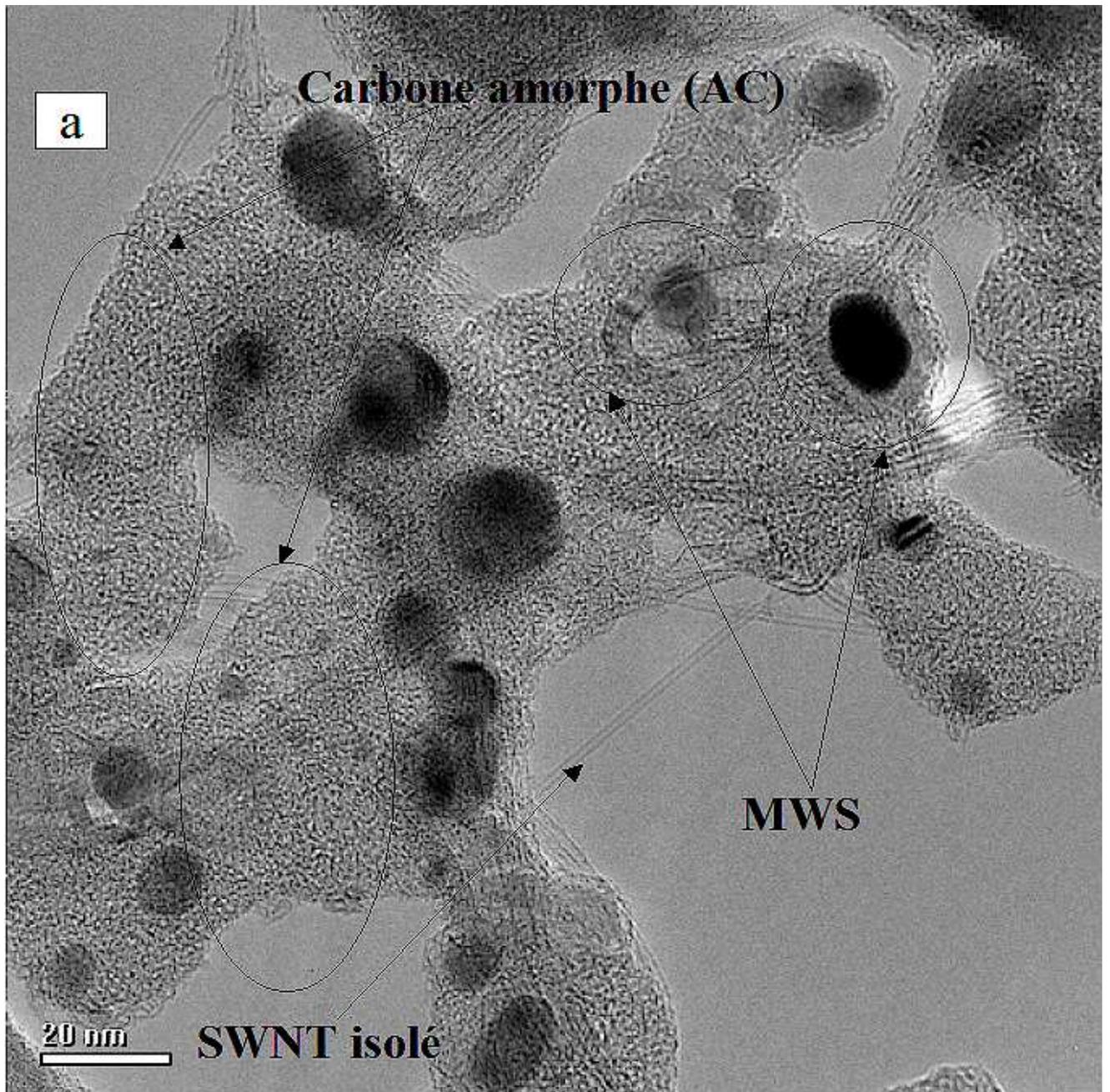


Figure I-14a: micrographie réalisée au MET et illustrant le carbone amorphe (AC), le MWS et le SWCNT isolé

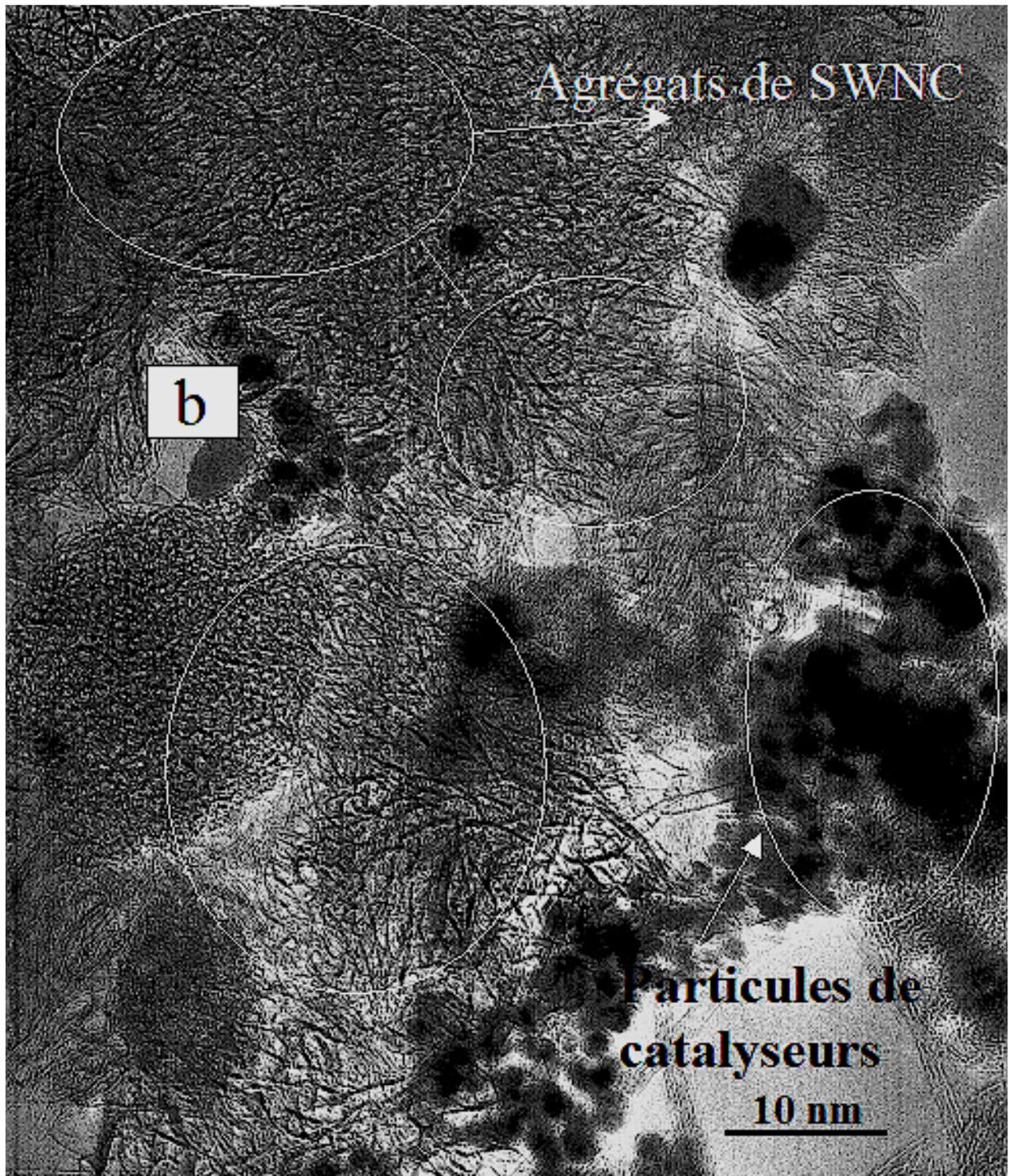


Figure I-14b: micrographie réalisée au MET et illustrant les nanocapsules de carbone (SWNCs) et les particules de catalyseurs

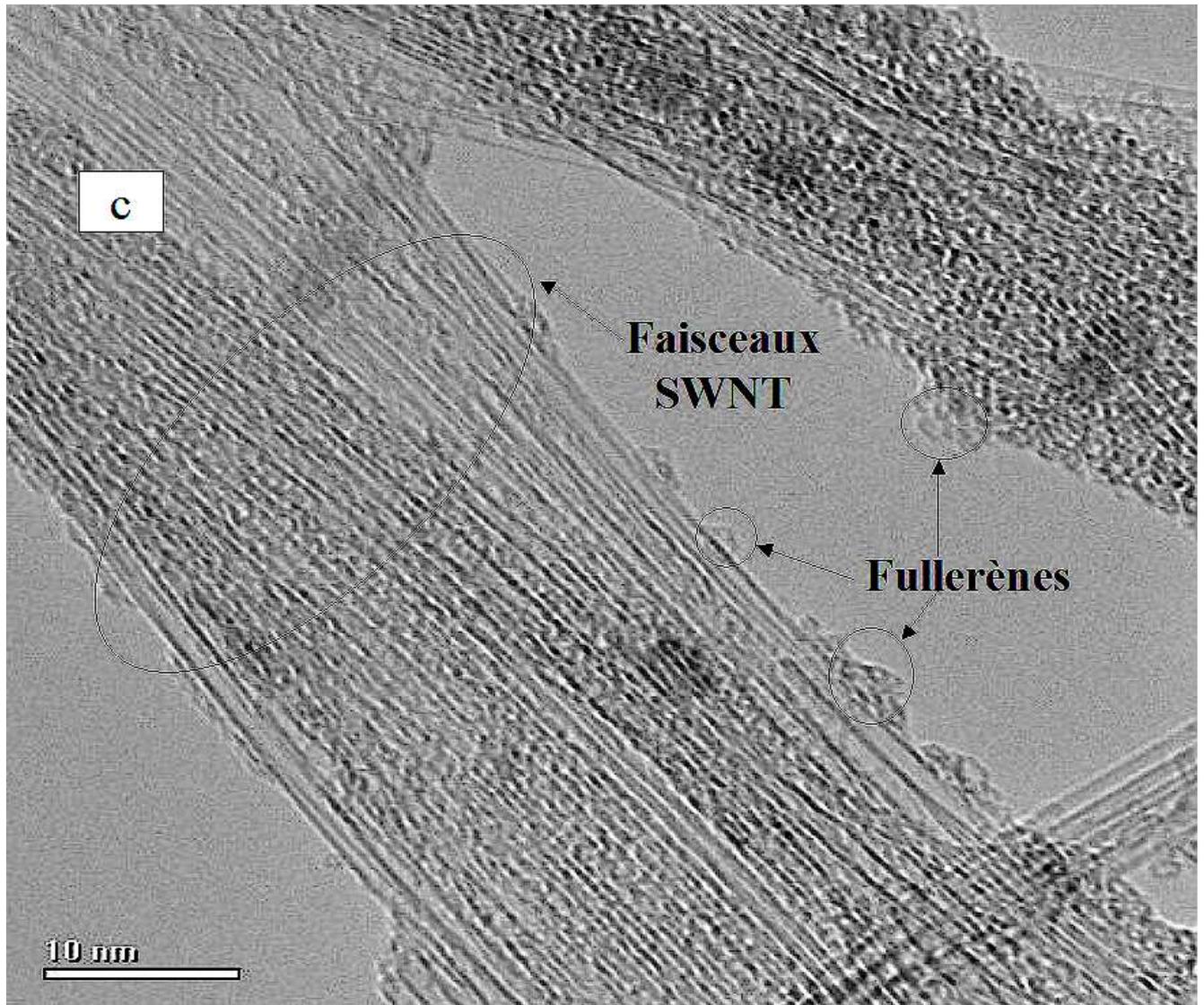


Figure I-14c: micrographie réalisée au MET et illustrant les fullerènes et les faisceaux de SWCNTs (fagots)

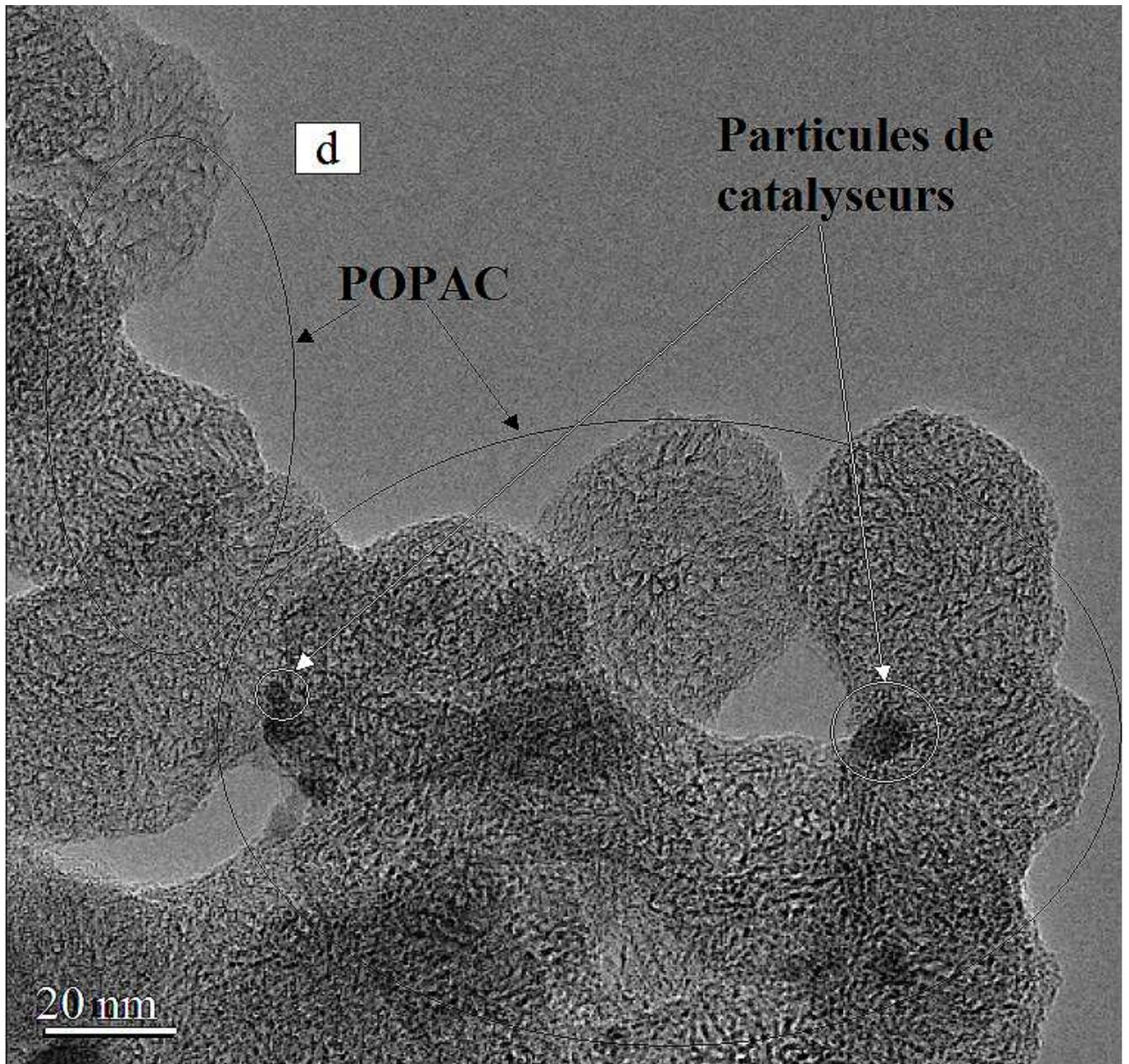


Figure I-14d: micrographie réalisée au MET et illustrant le carbone mal organisé (POPAC)

2.5.5.2 Méthode d'évaluation du rendement des SWCNTs

Pour chaque expérience, le rendement des SWCNTs a été estimé en considérant deux paramètres: (i) le poids de la collerette ou/et de la T.A formé par gramme d'anode érodée ; (ii) la proportion de SWCNTs relative aux autres phases (MWS, SWNCs, POPAC, catalyseurs) dans le dépôt considéré. Cette proportion est évaluée d'une façon statistique d'après les micrographes (METHR) issus de l'analyse au microscope électronique en transmission de l'échantillon en question.

Cette méthode, en plus des SWCNTs, permet d'identifier les différentes impuretés carbonées et non carbonées présentes dans les échantillons issus de la collerette et de la T.A. En raison de l'exactitude limitée à cette évaluation visuelle, les pourcentages que nous avons mentionnés dans nos résultats peuvent présenter un écart d'environ $\pm 15\%$ des valeurs réelles. Cependant, cette méthode d'analyse représente d'une façon précise les différences observées entre nos échantillons et dans nos conditions expérimentales. A titre d'exemple, si nous évaluons les proportions en SWCNTs dans deux échantillons A et B à 20% et 40% respectivement, nous pouvons considérer que l'échantillon B contient deux fois plus de SWCNTs que celui de A, bien que ces proportions puissent différer des valeurs réelles.

En outre, les proportions mentionnées dans nos résultats sont toujours rapportées par rapport à la proportion en SWCNTs issue d'une expérience standard ($\sim 20\%$) utilisant typiquement une anode hétérogène 0.6%at Ni; 0.6%at Y; 98.8%at graphite ($\phi=100 \mu\text{m}$) pour un courant $I=80\text{A}$, une pression $p=60\text{kpa}$ (hélium) et une distance interélectrode $d=1 \text{ mm}$. Dans ces mêmes conditions, un rendement similaire ($\sim 20\%$ en volume) a été reporté dans la littérature [Pa-1][Jo-2].

2.5.5.3 Verrous technologiques à l'heure actuelle

Selon la technique de synthèse envisagée, les NTCs obtenus ne sont pas identiques aussi bien au niveau qualitatif qu'au niveau quantitatif. En effet, la méthode de l'arc électrique permet de produire des NTCs d'une façon discontinue mais dont le degré de nanotexturation est généralement élevé. En revanche, les techniques chimiques (CVD, CCVD) permettent de produire des NTCs d'une façon continue mais dont le degré de nanotexturation est moindre (dispersion en diamètres des NTCs élevé) que celui obtenu avec l'arc électrique.

En réalité, pour des applications bien déterminées, le besoin en nanotubes possédant une morphologie et des caractéristiques spécifiques (contrôle du nombre de couches de graphènes, de la distribution en diamètre des tubes, propreté,..) se fait sentir.

On se retrouve alors confrontés actuellement à deux principaux verrous communs à toutes les techniques de production qui freinent le développement des applications potentielles des NTCs à un niveau commercial : *le contrôle* de la synthèse des NTCs et *leur production en masse*. Ces deux verrous sont engendrés par le manque de compréhension des processus physico-chimiques mis en jeu dans les différents procédés de synthèse des nanotubes de carbone. En effet, les mécanismes de croissance des nanotubes de carbone difficilement observables directement du fait de leurs dimensions très réduites sont toujours un débat d'actualité.

3. Les modèles de croissance des nanotubes de carbone

Le mécanisme de croissance des nanotubes de carbone présente un questionnement incontournable pour le contrôle de la production de ces derniers.

Les procédés 'hautes températures' ($T > 3000\text{K}$) permettent l'obtention des MWNTs seulement à partir du graphite. En revanche, l'addition d'un catalyseur métallique est nécessaire pour les procédés 'basses températures'. Dans ce dernier cas il semblerait que l'organisation des tubes (MWNTs, SWCNTs, faisceaux de SWCNTs) soit contrôlée par la taille des particules de catalyseur et par la température.

Plusieurs modèles ont été proposés depuis la découverte de ces matériaux pour expliquer la croissance des nanotubes de carbone [Pé-1][Ga-1][Ga-2][Ga-3][Ga-4][Ga-5]. Ils ont réussi à clarifier le rôle du catalyseur dans la croissance ainsi que le scénario général menant à leur croissance. Cependant, le processus de nucléation des nanotubes à la surface du catalyseur est encore mal compris. Les derniers modèles [Ga-1][Ga-2][La-2] ont suggéré qu'une instabilité présente à la surface du catalyseur (semblable aux instabilités présentes dans les processus de solidification des cristaux) pourrait être responsable de ce phénomène.

Dans ce paragraphe, nous allons faire le tour des modèles de croissance des NTCs disponibles dans la bibliographie.

3.1 Le modèle VLS (ou croissance radiale)

En s'inspirant des phénomènes connus pour les fibres de carbone, Y. Saito [Sa-5][Sa-6] a proposé pour les voies de synthèse haute température un modèle baptisé vapeur- liquide- solide (VLS) que J. Gavillet et al. ont par la suite repris [Ga-1][Ga-2][Ga-3][Ga-5]. À $T > 3000^{\circ}\text{C}$ le mélange carbone-métal est à l'état gazeux. En phase de refroidissement, il se condense et des gouttelettes de métal très riches en carbone se forment (figure I-15a). La diminution de température entraîne une baisse de solubilité du carbone dans le métal se trouvant en phase liquide. Le carbone ségrège et on assiste, soit à la formation de couches graphitiques concentriques qui donne lieu à une structure en oignon (figure I-15b), soit à l'apparition de bulles (figure I-15c) qui se poursuit par la croissance des tubes grâce à un apport d'atomes de carbone environnants (figure I-15d).

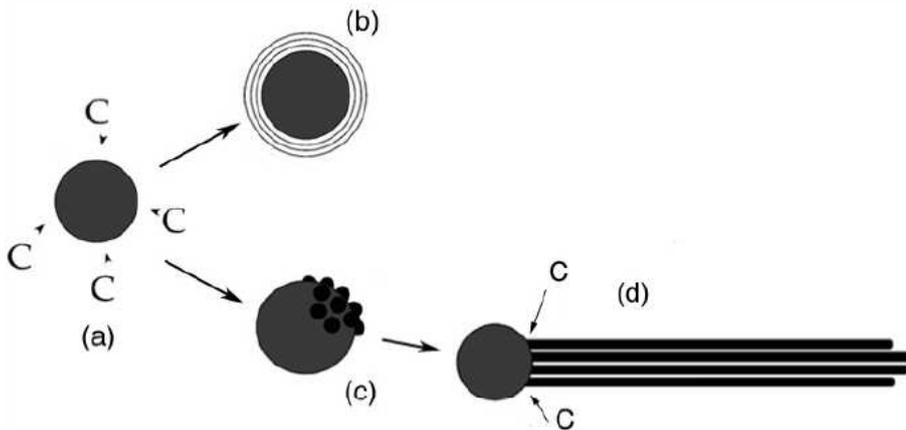


Figure I-15: Illustration du modèle VLS [Ga-3]
 a) goutte de catalyseur saturée en carbone, b) formation de couches graphitiques,
 c) apparition de bulles, d) croissance des nanotubes

Ce modèle comprend deux étapes :

a) les vapeurs du métal catalyseur se condensent. Or la température de condensation du carbone est plus élevée que celle des catalyseurs. Il en résulte une formation d'agrégats de carbone de faible densité dans un premier temps, et l'apparition de petites particules métalliques liquides dans un second temps. Lors de cette étape, les agrégats de carbone peu denses sont solubles dans la particule liquide de catalyseur.

b) les particules liquides s'éloignant de la zone de haute température se refroidissent et la solubilité du carbone dans les particules diminue jusqu'à devenir nulle lors de la solidification vers 1200°C. Dans le cas d'un refroidissement rapide, le carbone en sursaturation dans la particule ségrège vers la surface de la particule métallique où il graphitise sous forme d'un nanotube ou sous forme de couches de graphène englobant la particule dans le cas d'une trempe lente. Cependant, les mécanismes de croissance sont si proches qu'il nous a semblé utile de regrouper les modèles ci-dessous dans le contexte du modèle VLS.

Plusieurs équipes ont tenté d'interpréter les différences entre les catalyseurs à l'aide des diagrammes de phase et de la température dans la zone de formation. Selon *Yudasaka et al.*, il se forme en phase liquide des agrégats de catalyseurs dont la taille est fonction du temps [Yu-1]. Ces agrégats servent par la suite de socle à la croissance des nanotubes dont le diamètre est imposé par la taille des agrégats. D'après ce modèle, des longs temps de séjour dans une zone où la température est supérieure à la température de ségrégation du carbone dans le catalyseur (~1300 °C pour le nickel) favorisent la formation de nanotubes longs et de grands diamètres. Ce paramètre serait selon *Kokai et al.* à l'origine du rendement de production [Ko-1]. Le rôle de la température sur le diamètre des nanotubes et sur le rendement de synthèse a été mis en évidence par addition d'un four dans la zone de recuit [Ba-1][Yu-2][Ka-2]. En effet, il semblerait que le rendement devienne à son maximum lorsque la température du four est proche de la température eutectique du diagramme de phases du mélange carbone-catalyseurs [Yu-2][Ka-2][Yu-3].

Selon *Loiseau et al.* [Lo-1], la nucléation des nanotubes provient d'une instabilité de surface induite par les conditions de ségrégation. L'origine et la nature de cette instabilité ont été étudiées pour des mélanges de catalyseurs de type Ni- (terres-rares) (Ni/Y, Ni/Ce, Ni/La). Ils ont montré que le carbone et les éléments de terres-rares co-ségrègent et s'auto assemblent à la surface de la particule de façon à former une couche de surface (carbure d'yttrium par exemple) qui déstabilise la formation de feuillets de graphènes et qui est source de sites de nucléation pour des nanotubes croissant perpendiculairement à la surface.

3.2 Le modèle de « scooter »

Le modèle de *scooter* ne s'appuie pas sur des observations expérimentales directes mais plutôt sur deux questions essentielles : i) comment expliquer la croissance des NTCs à partir des extrémités ouvertes alors que cette dernière hypothèse suppose l'existence de liaisons pendantes particulièrement défavorables [Br-2]? Pourquoi les techniques comme l'ablation

par laser pulsé aboutissent généralement à la synthèse de nanotubes possédant une faible dispersion en diamètre ($1,38 \pm 0,02$ nm) ? Pour répondre à ces deux questions, *Thess et al* [Th-1] ont proposé un mécanisme de croissance des NTCs proche de celui des fullerènes. En phase vapeur, un atome de catalyseur subit une chimisorption sur l'extrémité ouverte d'une molécule C_n ($n \leq 50$) et migre le long de la structure, l'empêchant ainsi de se refermer en saturant ses liaisons pendantes. Les considérations énergétiques permettent ensuite d'établir que la structure de nanotube la plus stable est celle correspondant à la configuration de type armchair (10,10) dont le diamètre est de 1,36 nm.

3.3 Le modèle BMI

Dans ce modèle paru en 2005, il est proposé qu'une instabilité, cette fois-ci hydrodynamique, l'instabilité de Bénard-Marangoni pourrait se développer à la surface du catalyseur, expliquant à la fois le processus de nucléation et la structure en forme de corde des nanotubes monoparois (Figure I-16) [La-3][La-4]. Le processus de ségrégation du carbone vers la surface du catalyseur, évoqué dans les autres modèles pour expliquer la croissance de façon générale, serait ici responsable de la formation d'une couche liquide nanométrique supersaturée en carbone à la surface du catalyseur. Par la suite, les conditions de synthèse permettraient à l'instabilité de se développer à l'intérieur de cette couche liquide pour former un motif de cellules de convection hexagonales qui est ensuite responsable de la croissance collective des nanotubes, un nanotube par cellule.

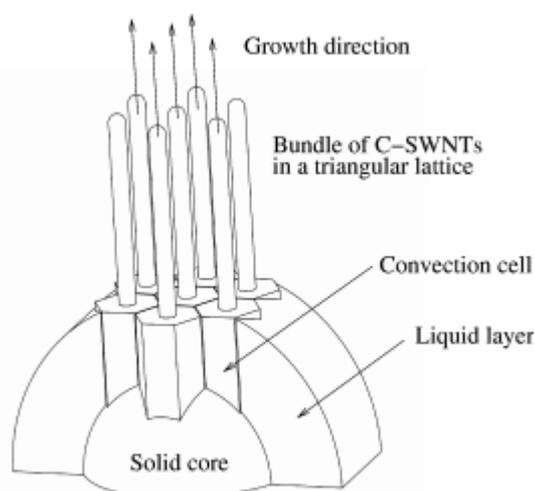


Figure I-16: Croissance d'une corde de nanotubes à l'intérieur d'un pattern hexagonal de cellules de convection généré par une instabilité du type Bénard-Marangoni.

Conclusion

La richesse des propriétés et des applications des nanotubes de carbone exigent à l'heure actuelle la maîtrise des procédés de synthèse à différents niveaux. On peut mentionner notamment le contrôle de la synthèse de configurations données de nanotubes, leur production en *masse*, l'amélioration de leur rendement (rapport NTCs/ impuretés) ainsi que le *contrôle* de leur propreté in situ en raison du coût de purification élevé. En cinq ans, le prix de vente des nanotubes bruts (non purifiés) de type SWCNT a diminué d'un facteur ~ 10 . Cette tendance doit se poursuivre en parvenant à définir des éléments clés en ce qui concerne les conditions physiques favorables à leur synthèse et les mécanismes physiques à l'origine de leur croissance. Les investigations réalisées afin de comprendre les mécanismes de croissance des NTCs confirment de plus en plus la coexistence d'une phase vapeur au sens large (l'hydrocarbure source dans le cas de la CCVD, le plasma en cours de condensation pour l'arc électrique), d'une phase plus ou moins liquide (le catalyseur qui doit être capable de 'solubiliser' des atomes de carbone dans les zones 'tièdes' du réacteur puis de les expulser lorsque le gradient thermique décroissant fait diminuer la solubilité du carbone dans le métal), et d'une phase solide (le nanotube croissant). Ce mécanisme, baptisé VLS semble être le plus privilégié à l'heure actuelle notamment dans les procédés de synthèse haute température ($>3000\text{K}$).

Références Bibliographiques

- [Aj-1] P.M. Ajayan, S. Iijima, *Nature* **361**, 333 (1993)
- [Aj-2] P.M. Ajayan, O. Stephan, Ph. Redlich, C. Colliex, *Nature* **375**, 564 (1995)
- [Aj-3] P.M. Ajayan, T. Ichihashi, S. Iijima, *Chem. Phys. Lett.* **202**, 384 (1993)
- [Aj-4] P.M. Ajayan, M. Terrones, A. de la Guardia, V. Huc, N. Grobert, B.Q. Wei, H. Lezec, *Process. Phys. Rev. B* **69**, 073407 (2004)
- [Al-1] L. Alvarez, T. Guillard, J.L. Sauvajol, G. Flamant, D. Laplaze, *Appl. Phys. A*, **70**, 173 (2000)
- [Al-2] L. Alvarez. *Mécanismes de croissance et étude vibrationnelle par spectroscopie Raman des nanotubes de carbone produits par la méthode solaire*. Thèse de doctorat, Université Montpellier II- France (2000)
- [An-1] Andrew G. Rinzler and Richard E. Smalley, *Phys. Rev. B* **61**, R10608 (2000)
- [An-2] Ando Y, Zhao X, Inoue S, Suzuki T, Kadoya T, *Diam Relat Mater* **14**, 732 (2005)
- [Ap-1] Appenzeller, J. Knoch, J. Martel, R. Derycke, V. Wind, S. Avouris, P, Electron Devices Meeting, IEDM '02. Digest. International (2002)
- [Ba-1] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A. M. Rao, L. Grigorian, E. Richter, P. C. Eklund, *Phys. Rev. Lett*, **80**, 3782 (1998)
- [Bi-1] L. P. Biro, Z. E. Horvath, G. I. Mark, Z. Osváth, A. A. Koos, A. M. Benito, W. Maser and Ph. Lambin, Proceedings of Symposium L, E-MRS Spring Meeting (2003)
- [Bo-1] J. M. Bonard, J. P. Salvetat, T Stockli, L. Forro and A. Chatelain, *Applied Physics A* (Material science processing) (Germany), **A69**, 245 (1999)
- [Bo-2] J. M. Bonard, *Le Vide ISSN 1266-0167* **56** 251 (2001)
- [Br-1] P.J. Britto, K.S.V. Santhanam, P.M. Ajayan, *Bioelectrochem. Bioenerget.* **41**, 121 (1996)
- [Br-2] C.J Brabec, A. Maiti, C. Roland, J. Bernholc, *Chem.Phys.lett*, **236**, 155 (1995)
- [Bu-1] K. Bullis, High-Definition Carbon Nanotube TVs, *Technology review* (nov 2006)
- [Ca-1] Cao et al, *Science* **25**, 1310 (2005)
- [Ch-1] J.C. Charlier, J.P. Michenaud, *Phys. Rev.Lett.* **70**, 1858 (1993)
- [Ch-2] H.M. cheng, F. Li, G. Su, H.Y. Pan, L.L. He, X. Sun, M.S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.*, **72** (1998)
- [Ch-3] L.P.F. Chibante, A. Thess, J.M. Alford, M.D. Diener, R.E. Smalley, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8700 (1993)

- [Da-1] Dai H. Nanotube Growth and Characterization. In Dresselhaus MS, Dresselhaus G, Avouris P, editors. Carbon nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications, Springer-Verlag, pp.29-53 (2001)
- [Du-1] E. Dujardin, T.W. Ebbesen, H. Hiura, K. Tanigaki, *Science* **265**, 1850 (1994)
- [Eb-1] T.W. Ebbesen, H. hiura, M.E. Bisher, M.M.J. Treacy, J.L. Shreeve-keyer, R.C. Haushalter, *Adv. Mater.* **8**, 155 (1996)
- [Fa-1] Farhat S, Hinkov I, Scott CD, *J Nanosci Nanotechnol* **4**, 389 (2004).
- [Ga-1] J. Gavillet et al., *Carbon* **40**, 1663 (2002).
- [Ga-2] J. Gavillet et al., *J. Nanosci. Nanotech.* **4**, 359 (2004).
- [Ga-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)
- [Ga-4] Eugene G. Gamaly, Thomas W. Ebbesen, *Physical Review B*, **52** 2083 (1995)
- [Ga-5] J. Gavillet e al., *Physical Review Letters* **87** 275504-1 (2001)
- [Ge-1] M. Ge, K. Slatter, *Science* **260**, 518 (1993)
- [Gr-1] O. Groening, O. M. Kuettel, C. Emmenegger, P. Groening and L. Schlapbach, *Journal of Vacuum Science Technology B*, **18**, 665 (2000)
- [Gr-2] O. Groening, R. Clergereaux, L.-O. Nilsson, P. Ruffieux, P. Groening, L. Schlapbach, *Chimia* **56**, 553 (2002)
- [Gr-3] O. Groening, R. Clergereaux, L.-O. Nilsson, P. Ruffieux, L. Schlapbach, P. Groening: Carbon nanotubes for future field electron emission devices. *Proceedings of the Electrochemical Society, Cold Cathodes II*, p. 45 (2002)
- [Gu-1] Guillard T, Alvarez L, Anglaret E, Sauvajol J L, Bernier P, Flamant G, Laplaze D. Production of fullerenes and carbon nanotubes by the solar energy route. *Proceedings of the 9th SolarPACES International Symposium on Solar Thermal Concentrating Technologies*, STCT 9, Font-Romeu, France, 22-26 June (1998)
- [Gu-2] Guillard T, Cetout S, Alvarez L, Sauvajol J L, Anglaret E, Bernier P, Flamant G, Laplaze D, *Eur. Phys. J AP* **5**, 256 (1999)
- [Gu-3] Guillard T. *Synthèse de fullerènes et nanotubes de carbone par énergie solaire ; Mécanismes de formation et procédés d'élaboration*. Thèse de doctorat de l'Université de Perpignan- France (2005).
- [Gu-4] Guo Y, Okazaki T, Kadoya T, Suzuki T, Ando Y, *Diam Relat Mater* **14**, 890 (2005)

- [Gr-4] Grujicic. M, Cao. G, Gersten. Bonnie, *Appl. Surf. Sci.* **199**, 106 (2002)
- [Ha-1] N. Hamada, S.I. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992)
- [Ha-2] 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)
- [Hi-1] H. Hiura, T.W. Ebbesen, K. Tanigaki, *Adv. Mater.* **7**, 275 (1995)
- [Hu-1] J.Y. Huang, S. Chen, Z. Wang, K. Kempa, Y.M. Wang, S.H. Jo, G. Chen, M.S. Dresselhaus, and Z.F. Ren, *Nature* **439**, 281 (2006)
- [Hu-2] Huczko A, Lange H, Bystrzejewski M, Baranowski P, Ando Y, Zhao X, et al., *J Nanosci Nanotechnol* **6**, 1324 (2006).
- [Ii-1] S. Iijima, *Nature*, **354**, 58, (1991)
- [Ii-2] Iijima S, Yudasaka M, Yamada R, Bandow S, Suenaga K, Kokai F, Takahashi K *Chem. Phys. Lett.* **309** 165 (1999)
- [Jo-1] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M Lamy de la chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer, *Nature*, **288**, 758 (1997)
- [Jo-2] Journet C, *La production des nanotubes de carbone*. Thèse de doctorat de l'Université de Montpellier II- France (1998)
- [Ka-1] A. Yu. Kasumov et al, *Physical Review Letter* **86**, 2419 (2001)
- [Ka-2] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki, Y. Achiba, *Carbon*, **38**, 1691 (2000)
- [Ka-3] Kakinoki J, Katada K, Hanawa T, Ino T 1960, *Acta Cryst* **13** 179 (1960)
- [Ke-1] Keidar M, Raitses Y, Knapp A and Waas A M, *Carbon* **44**, 1022 (2006)
- [Ko-1] F. Kokai, K. Takahashi, M. Yudasaka, R. Yamada, T. Ichihashi, S. Iijima, *J.of phys. Chem B*, **103**, 4351 (1999)
- [Kr-1] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, *Nature* **318**, 163 (1985)
- [Kr-2] W. Krätschmer, L.D. Lamb, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, *Nature* **347**, 358 (1990)
- [La-1] P. Lambin, L. Philippe, J.C. Charlier, J.M. Michenaud : *Comput. Materials science* **2**, 350 (1994)
- [La-2] 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)
- [La-3] F. Larouche, O. Smiljanic, X. Sun and B.L, *Carbon* **43**, 993 (2005).

- [La-4] F. Larouche, J. Duquette, L. Cortelezzi, B.L. Stansfield and N. Nigam, *Nucleation and growth of bundles of single-wall carbon nanotubes (C-SWNTs): the Bénard Marangoni Instability (BMI) model*, Preprint at LANL. (2004)
- [La-5] Lauerhaas JM, Dai JY, Setlur AA, Chang RPH, *J Mater Res* **12**,1544 (1997).
- [Le-1] Lee SJ, Baik HK, Yoo J-E, Han JH, *Diam Relat Mater* **11**, 917 (2002).
- [Li-1] H. Lipson, A. R. Stokes, *Proc. Phys. Soc. London, Sec. A*, **181**, 101 (1942)
- [Li-2] M. Liu, J.M. Cowley, *Carbon* **33**, 749 (1995)
- [Lo-1] Loiseau. A et al., *C. R. Physique* **4** 975 (2003)
- [Ma-1] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Chea, T. Hertel, Ph. Avouris, *Applied Physics Letters* **73**, 17 (1998)
- [Ma-2] Masato O. *J Appl Phys*, **38**, 4158 (1999)
- [Ma-3] Makita Y, Suzuki S, Kataura H and Achiba Y, *Eur Phys J D*, **34**, 287 (2005).
- [Mi-1] J.W. Mintmire, B.I. Dunlap, C.T. White: *phys. Rev. Lett.* **68**, 631 (1992)
- [Mi-2] Su Ming, Yan Li, Benjamin Maynor, Alper Buldum, Jian Ping Lu and Jie Liu, *The Journal of Physical Chemistry B*, **104** (2000)
- [Mo-1] A. W. Moore, Chemistry and Physics of carbon, vol. 11, Ed. P. L. Walker Jr., P. A. Throver, M. Dekker, New York, 81 (1973)
- [Mo-2] M. Monthieux, Nanotubes et nanofilaments de carbone- *L'actualité chimique*- n° 295 296 (2006)
- [Mo-3] Monthieux M 2002 Structures, textures, and thermal behaviour of polyaromatic solids. In : "Carbon Molecules and Materials" (eds. R. Setton, P. Bernier, S. Lefrant), 2002, pp.127-177. Taylor & Francis, Londres
- [Mo-4] Moreno M. *Synthèse en phase gazeuse de nanoparticules de carbone par plasma hors équilibre*. Thèse de doctorat de l'école des mines de Paris- Sophia Antipolis France (2006)
- [Oh-1] Ohkohchi M, Zhao X, Inoue S, Ando Y. *J J Appl Phys*, **43**, 8365 (2004).
- [Ov-1] G. Overney, W . Zhong, D. Tomanek: *Z. phys. D* **27**, 93 (1993)
- [Pa-1] Pacheco M. *Synthèse des Nanotubes de Carbone par Arc Electrique*. Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse III- Paul Sabatier- France (2003).
- [Pa-2] Pacheco M, Allouche H, Monthieux M, Razafinimanana M, Gleizes A. Correlation between the plasma characteristics and the morphology and structure on the carbon phases synthesized by electric arc discharge. Extended Abstracts, 25th Biennial Conference on Carbon, Lexington (Kentucky, USA): American Carbon Society, 2001:

Novel/14.1 (CDRom).

- [Pa-2] Pacheco M, Allouch H, Monthieux M, Razafinimanana M, Gleizes A 2001:
Correlation between the plasma characteristics and the morphology and structure on the carbon phases synthesized by electric arc discharge, Proc. 25th Biennial conf. On carbon, Lexington
- [Pa-3] Paladugu MC, Maneesh K, Nair PK, Haridoss P, *J Nanosci Nanotechnol*, **5**, 752 (2005).
- [Pa-4] Pacheco M, Monthieux M, Razafinimanana M, Donnadiou L, Allouche H, Caprais N, et al. A. 2002 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, 2002: Oral/I014 (CD-Rom).
- [Pé-1] Pérez-Cabero et al, *Journal of catalysis* **224**, 205 (2004)
- [Pe-1] M.R. Pederson, J.Q. Broughton, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2689 (1992)
- [Pi-1] Hugh O. pierson, Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes: properties, processing and applications- ISBN 0-8155-1339-9 (1993)
- [Pl-1] J.M. Planeix, N. Coustel, B. Coq, V. Brotons, P.S. Kumbhar, R. Dutartre, P. Geneste, P. Bernier, P.M. Ajayan: *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7935 (1994)
- [Ra-1] G. Ramanath, T.W. Ebbesen, *Science* **296**, 705 (2002)
- [Ra-2] Razafinimanana M, Pacheco M, Monthieux M, Donnadiou L, Allouche H, Caprais N, et al. 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).
- [Ro-1] D.H. Robertson, D.W. Brenner, J.W. Mintmire : *Phys. Rev. B* **45**, 12592 (1992)
- [Sa-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 and S. Roth: AIP conference proceedings **442**, 467 (1998)
- [Sa-2] Y Saito and S Uemura, *Carbon*, **38**, 169 (2000)
- [Sa-3] Y. Saito, T. Yoshikawa, O. Mitsumasa, F. Naoya, K. Sumiyama, K. Suzuki, A. Kasuya, Y. Nishina: *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1849 (1993)
- [Sa-4] R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus: *J. Appl. Phys.* **73**, 493 (1993)
- [Sa-5] Y. Saito, M. Okuda, N. Fujimoto, T. Yoshikawa, M. Tomita, T. Hayashi, *J. App. Phys.*, **33**, 526 (1994)

- [Sa-6] Y. Saito, M. Okuda, M. Tomita, T. Hayashi, *Chem. Phys. Lett*, **236**, 419 (1995)
- [Se-1] S. Seraphin, D. Zhou, Jiao, J.C Withers, R. Loufty: *Nature* **362**, 503 (1993)
- [So-1] Song J, Sun M, Chen Q, Wang J, Zhang G Xue Z, *J. Phys. D: Appl.Phys.* **37**, 5 (2004).
- [Ta-1] M. Takizawa, S . Bandow, T. Torii, S Iijima, *Chem. Phys. Lett*, **302**, 150 (1999)
- [Th-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)
- [Ts-1] S.C. Tsang, Y.K. Chen, P.J.F. Harris, M.L.H. green, *Nature* **372**, 159 (1994)
- [Wa-1] Wang C. Y ; Ru C. Q, Mioduchowski A, *International journal of solids and structures* **40**, (2003)
- [Wa-2] Zhong Lin Wang: Characterization of Nanophases materials (2000) Wiley- VCH Verlag GmbH Ed Zhong Lin Wang ISBN 3-527-29837-1, Transmission Electron Microscopy and Spectroscopy of Nanoparticules
- [Wh-1] C.T. White, D.H. Robertson, J.W. Mintmire: *Phys. Rev. B* **47**, 5485 (1993)
- [Wi-1] S. J. Wind, J. Appenzeller, R. Martel, V. Derycke, and Ph. Avouris, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3817 (2002)
- [Xu-1] Xu N S, Chen Y, Deng S Z, Chen J, Ma X C, Wang E G: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **34** 1597 (2001).
- [Ya-1] B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernholc : *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2511 (1996)
- [Ya-2] K. Yamamoto, Y. Koga, S. Fujiwara, M. Kubata, *Appl. Phys. Lett.*, **69**, 4175 (1996)
- [Yu-1] M. Yudasaka, T. Ichihashi, Y. Achiba, S. Iijima, *proceedings Eurocarbon 98* (1998)
- [Yu-2] M. Yudasaka, F. Kokai, K. Takahashi, R. Yamada, N. Sensui, T. Ichihashi, S. Iijima, *J.of Phys. Chem B*, **103**, 3581 (1999)
- [Yu-3] M. Yudasaka, R. Yamada, N. Sensui, T. Wilkins, T. Ichihashi, S. Iijima, *J.of Phys.chem B* **103**, 6224 (1999)
- [Yu-4] M. Yudasaka, T. Ichihashi, Y. Ashiba, S. Iijima, *J.of Phys. Chem B*, **102**, 10207 (1998)

Liste des figures

Figure I-1a: Graphite à structure hexagonale

Figure I-1b: Graphite à structure rhomboédrique

Figure I-2a: Diamant à structure hexagonale

Figure I-2b: Diamant à structure cubique à faces centrées

Figure I-3: La molécule de fullerène (C₆₀)

Figure I-4: Dôme géodésique de la biosphère sur l'île Sainte- Hélène- Canada

Figure I-5: Représentation schématique des nanotubes de carbone.

a) Nanotube monoparoi, b) Nanotube multiparois, c) Nanotube doubleparoi

Figure I-6: Représentation schématique des paramètres d'un nanotube

Figure I-7: Différents modes d'enroulement d'un nanotube de carbone.

a) Nanotube chaise, b) Nanotube zigzag, c) Nanotube chiral

Figure I-8: Propriétés d'élasticité du NTCs

Figure I-9: Propriétés électroniques des nanotubes en fonction de leur chiralité

Figure I-10: Structure du nanotube suivant le mode d'enroulement

Figure I-11: Réaction explosive des SWCNTs dès leur exposition à la lumière du flash

Figure I-12: Alignements de nanotubes comprimés comme des ressorts puis relâchés

Figure I-13: Nanotube de carbone subissant des réactions chimiques

Figure I-14a: Micrographie MET illustrant le carbone amorphe (AC), le MWS et le nanotube monoparoi (SWCNT) isolé

Figure I-14b: Micrographie MET illustrant les nanocapsules de carbone (SWNCs) et les particules de catalyseurs

Figure I-14c: Micrographie MET illustrant les fullerènes et les faisceaux de SWCNTs (fagots)

Figure I-14d: Micrographie MET illustrant le carbone mal organisé (POPAC)

Figure I-15: Illustration du modèle de croissance Vapeur- Liquide- Solide (VLS)

Figure I-16: Modèle de croissance de Bénard-Marangoni (BMI)

Chapitre II : Dispositif expérimental

Dans ce chapitre nous allons présenter les trois régions d'intérêt qui ont fait l'objet de notre étude, le dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des SWCNTs et le dispositif spectroscopique qui nous a permis d'effectuer le diagnostic du plasma.

1. Les trois régions d'intérêt

Nous avons reporté sur la figure II-1 les régions auxquelles nous nous sommes intéressés. Les motivations à l'origine de la prise en compte (découpage) des trois régions A, B et C sont justifiées par le fait qu'elles sont fortement corrélées avec la propreté et le rendement des SWCNTs obtenus. En effet, suivant les caractéristiques de l'anode (A) (densité apparente des poudres de remplissage, nature des catalyseurs), celle-ci peut subir une érosion plus ou moins rapide. Ceci entraîne une contamination plus ou moins importante du plasma (B) par les vapeurs de carbone et des catalyseurs issues de l'érosion du matériau d'anode. Les pertes radiatives qui en résultent, entraînent un refroidissement du plasma et un échauffement de la zone externe à l'arc (C) : zone de croissance des SWCNTs.

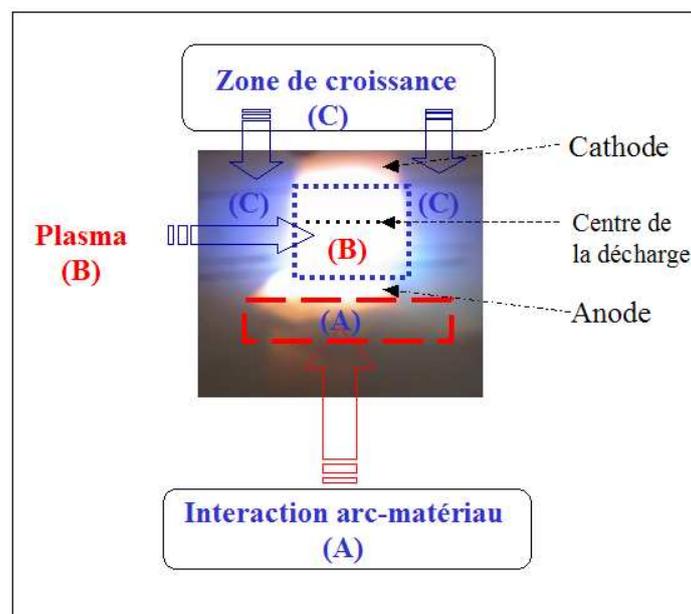


Figure II-1: Les trois régions d'intérêt

Région A : Interaction arc-matériau

Le transfert d'énergie entre le plasma et le matériau dans le cas des conducteurs métalliques a été étudié par différents auteurs [Ka-2][Ka-3][Go-1][La-2][Ne-1][Ne-2][Te-1][Po-1][Ti-1]. En revanche, dans le cas d'un matériau constitué de mélange de poudres, les études sont plus restreintes.

Nous avons donc étudié l'influence de plusieurs paramètres (distance interélectrode, granulométrie de la poudre de remplissage de l'anode,..) sur le phénomène d'érosion du matériau d'anode et la propreté ainsi que le rendement des SWCNTs obtenus.

Région B : Plasma

Les caractéristiques du plasma ont été développées par spectroscopie atomique et moléculaire. Pour chaque condition opératoire, les caractéristiques du plasma (région B) notamment les profils de température, de concentration des espèces C₂, du CI, du NiI ainsi que le rapport de concentration du [CI]/[NiI] ont été déterminés en vue de les corrélérer avec la propreté et le rendement des SWCNTs obtenus. En effet, bien que les SWCNTs ne se forment pas dans le plasma, les conditions et l'état réel de celui-ci sont à l'origine de la formation des différentes espèces (carbone et particules de catalyseurs) intervenant dans le processus de croissance des SWCNTs.

Région C : Zone de croissance

La zone externe au plasma d'arc (région C) a fait l'objet de mesure par thermocouples. En effet, le modèle de croissance des SWCNTs le plus privilégié à l'heure actuelle est celui du 'VLS' (vapeur- liquide-solide) qui suggère que la température de formation des SWCNTs est inférieure à 2000°C. Donc, les SWCNTs ne se forment pas dans le plasma (T>3000K) mais dans la zone externe à celui-ci (zone C ; T<1400°C). Nous avons ainsi établi des corrélations entre les gradients thermiques dans la zone C et la propreté des SWCNTs obtenus.

2. Dispositif expérimental

2.1 Alimentation électrique

Le montage électrique est schématisé sur la figure II-2. 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. L'évolution en temps réel de la tension d'arc est réalisée grâce à un microcontrôleur piloté par un ordinateur du type PC.

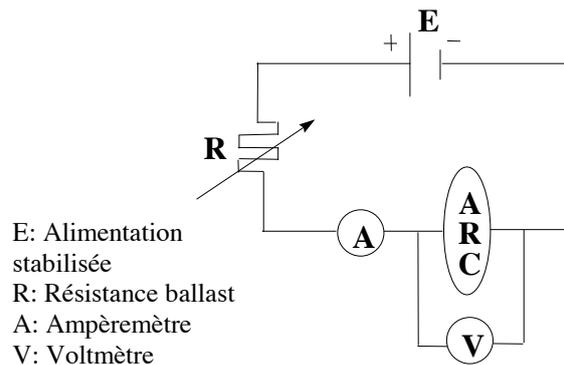


Figure II-2: Schéma de l'alimentation électrique

2.2 La chambre à arc

La figure II-3 illustre le schéma du réacteur à arc électrique que nous avons utilisé. La chambre à arc est constituée d'un cylindre d'une vingtaine de centimètres de diamètre et d'une cloche de forme ellipsoïdale d'une cinquantaine de centimètres de hauteur (6). L'ensemble fait environ 1,5 mètre de hauteur. Le cylindre est muni de deux hublots en quartz diamétralement opposés (2) permettant d'effectuer une étude spectroscopique.

Le volume standard du réacteur est environ de 60l. Nous disposons de plusieurs ‘cloches’ de différentes hauteurs pouvant être placées à l’intérieur de la chambre à arc et permettant de réduire le volume du réacteur à 25 litres ou à 18 litres. Les conséquences de la modification du volume de la chambre d’arc sur le rendement et la propreté des SWCNTs synthétisés feront l’objet du chapitre IV.

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 rare à la pression de travail désirée. Il est également doté d’une électrovanne permettant de maintenir la pression constante durant chaque expérience.

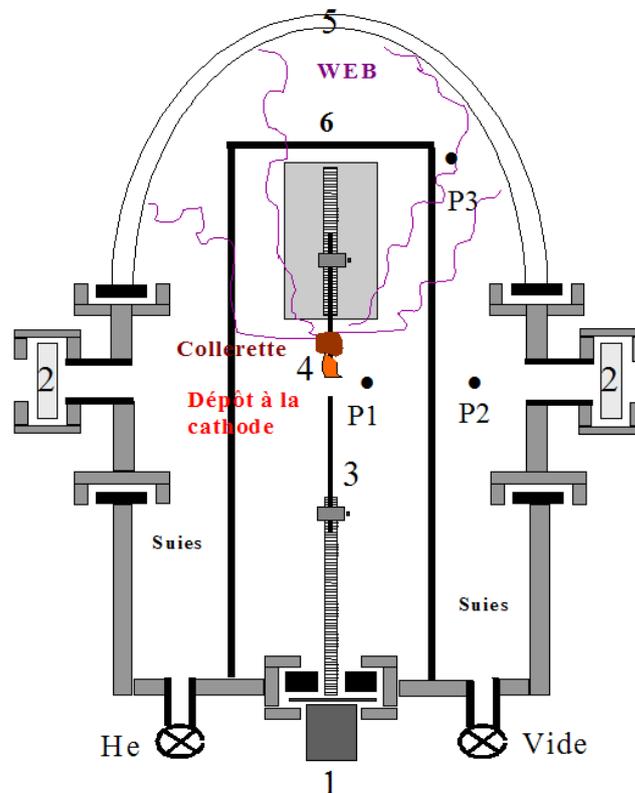


Figure II-3: Chambre à arc- 1: Moteurs, 2: Hublots; 3: Anode; 4: Cathode; 5: Cloche ellipsoïdale; 6 : Support motorisé de la cathode ; P1, P2, P3 : Position des thermocouples

2.2.1 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 [Jo-1][Jo-2][La-2][Ma-1]. Elles sont fixées sur deux supports asservis par deux

moteurs indépendants permettant de les déplacer verticalement. La cathode placée en position supérieure (4) est un barreau de graphite pur et homogène de 6 mm de diamètre et de 6 cm de longueur. L'anode est de type hétérogène: barreau en graphite et homogène, percé d'un trou et rempli de poudre de graphite et de catalyseurs. Elle est placée en position inférieure (3). La résistance ohmique des deux électrodes est d'environ 0.02Ω et correspond à une chute de tension moyenne $U_{el} \sim 1.6V$. Nous désignons par U_{col} , la chute de tension au niveau de la colonne d'arc. La tension totale U mesurée correspond à la somme $U_{el} + U_{col}$. Puisque U_{el} est quasiment constante, nous attribuerons les variations de la tension totale à la variation de U_{col} .

2.2.2 Méthode de préparation de l'anode hétérogène

La préparation des anodes hétérogènes est relativement facile en comparaison avec celle des anodes homogènes. En effet, ces dernières contiennent des catalyseurs de taille nanométrique (10-300 nm) dispersés uniformément dans l'électrode au moyen d'une technique de **pressurisation** [So-1]. Le principe de l'anode hétérogène est représenté sur la figure II-4. En faisant une cavité coaxiale de 3,5 mm de diamètre dans une anode en graphite pur et homogène de longueur 5 cm et de 6 mm de diamètre, il est possible d'y introduire des poudres de graphite et de catalyseurs suivant des pourcentages atomiques préalablement définis.

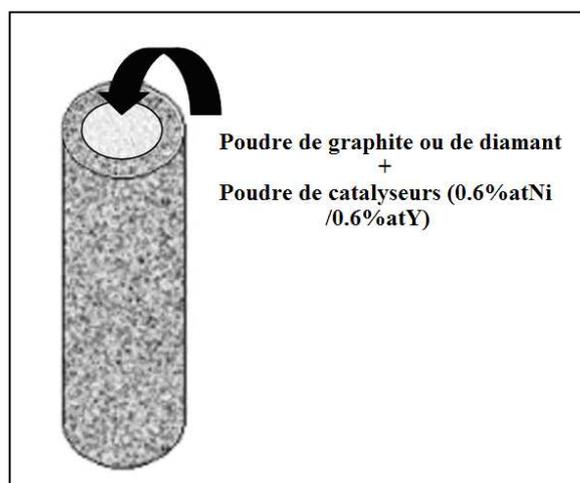


Figure II-4: Principe de l'anode hétérogène

Les poudres de nickel, d'yttrium et de graphite préalablement broyées à l'aide d'un mortier en carbure de bore sont ensuite mélangées afin de constituer un mélange le plus homogène possible. Nous avons utilisé deux types de carbone de remplissage : le graphite et le diamant. Deux granulométries moyennes de graphite de remplissage ont donc été utilisées: $1 \mu m$

(préparée au sein de notre équipe) et $100\mu\text{m}$ (fournisseur Chempure). La granulométrie moyenne des poudres de diamant est de $1\mu\text{m}$ (Sigma-Aldrich). Les résultats d'analyse de ces poudres réalisée au microscope électronique à balayage (MEB) sont représentés sur les figures II-5a, II-5b et II-5c.

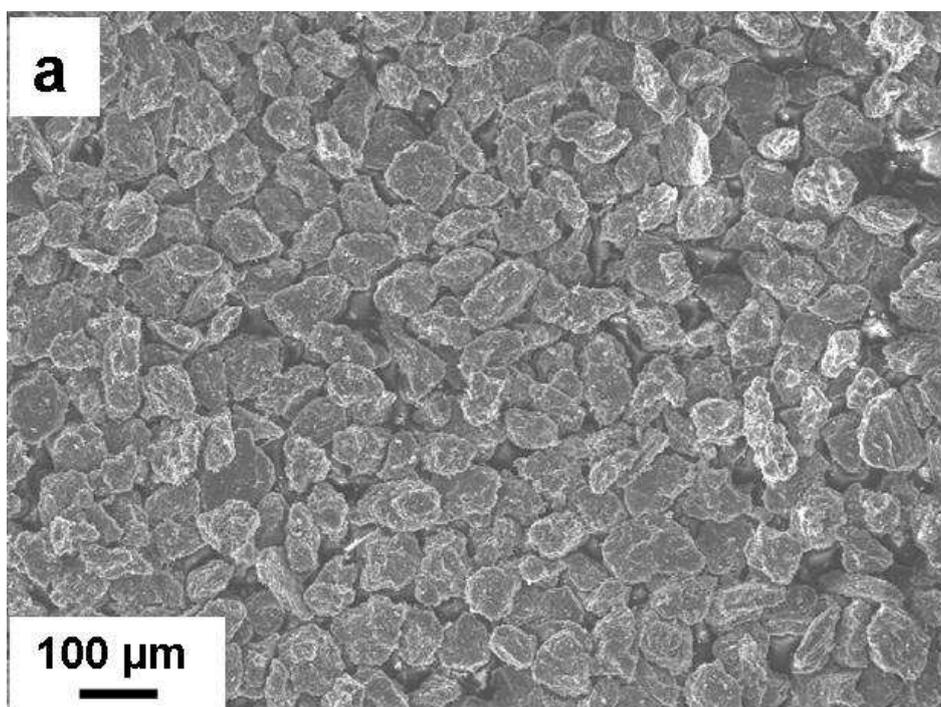


Figure II-5a: Micrographie réalisée au MEB de la poudre de graphite ($\phi=100\mu\text{m}$) (ChemPure, ref. 009075)

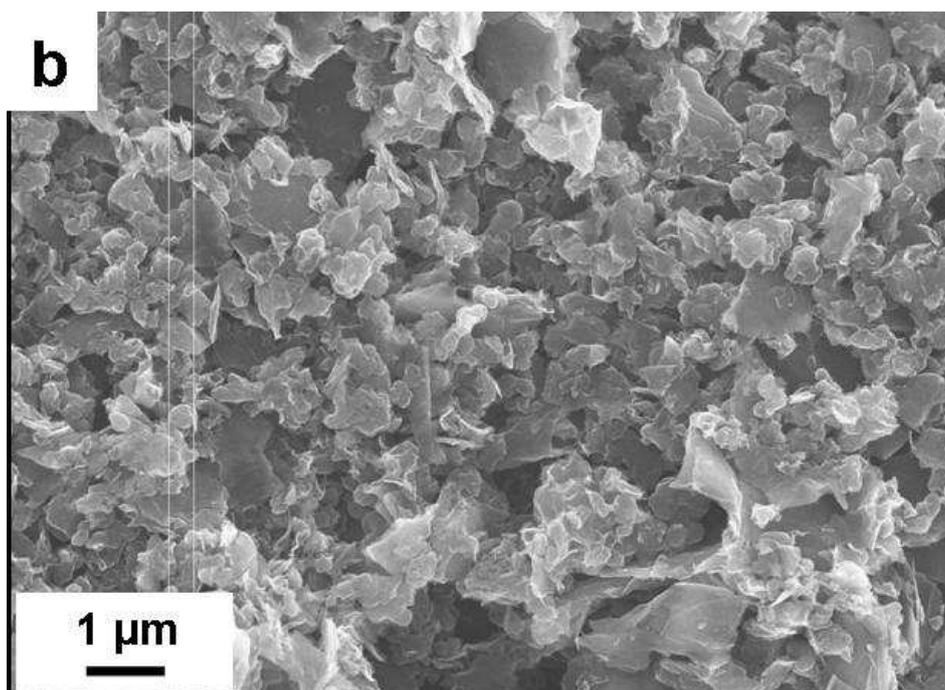


Figure II-5b: Micrographie réalisée au MEB de la poudre de graphite préparée au LAPLACE ($\phi < 1 \mu\text{m}$)

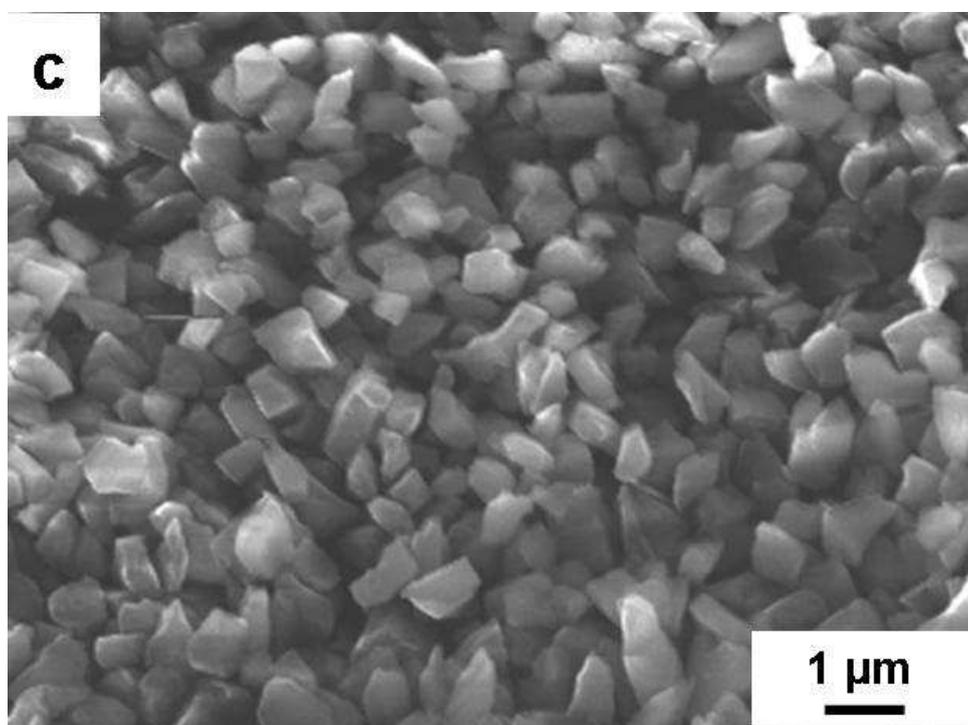


Figure II-5c : Micrographie réalisée au MEB de la poudre de diamant ($\phi = 1 \mu\text{m}$) (Sigma-Aldrich, ref. 483591-5G)

Les pourcentages des poudres de remplissage utilisées sont consignés dans le tableau II-1

Elément	Graphite $\phi < 1 \mu\text{m}$	Graphite $\phi = 100 \mu\text{m}$	Diamant $\phi = 1 \mu\text{m}$	Yttrium	Nickel
Proportion en % atomique	29	23	31	0.6	0.6

Tableau II-1: Les matières de remplissage utilisées

Les densités apparentes du mélange des poudres de remplissage pour chaque type d'anode sont reportées dans le tableau II-2.

Type de l'anode	Ni/Y/graphite $\phi = 100 \mu\text{m}$	Ni/Y/graphite $\phi < 1 \mu\text{m}$	Ni/Y/diamant $\phi = 1 \mu\text{m}$
Densité apparente D_a (g/cm^3)	1.25	1.51	1.56

Tableau II-2: Densités apparentes des poudres de remplissage

L'influence de l'utilisation de chaque type d'anode sur la propreté et le rendement des SWCNTs obtenus ainsi que sur les caractéristiques du plasma feront l'objet du chapitre IV.

2.2.3 Les thermocouples

Les gradients thermiques dans la zone de croissance des SWCNTs jouent un rôle déterminant sur la propreté et le rendement des SWCNTs obtenus [Ga-1][Yu-1][Ba-1][Ka-1]. Nous avons effectué des mesures de l'évolution temporelle de la température aux positions *P1*, *P2* et *P3* (figure II-3) au moyen de thermocouples. Ceux-ci ont un temps de réponse relativement court (100ms) et peuvent mesurer une température maximale de 1400°C.

Les thermocouples *P1* et *P2* sont placés à 1 cm et à 8cm de la périphérie de la décharge respectivement et perpendiculairement à l'axe des électrodes ; *P3* est placé à proximité de la T.A (cf. figure II-3)

2.2.3.1 Sensibilité de la température pour différentes conditions opératoires

Nous avons effectué une série d'expériences qui avaient pour but de vérifier si l'évolution temporelle de la température pour une position donnée du thermocouple est sensible d'une condition opératoire à l'autre.

Sensibilité à la position P1

Sur la figure II-6, nous avons reporté l'évolution temporelle de la température relevée par le thermocouple P1 pour deux conditions opératoires différentes. On peut constater que les deux courbes sont tout à fait analogues. Nous considérerons donc que l'évolution de la température à la position P1 dépend très faiblement des conditions opératoires.

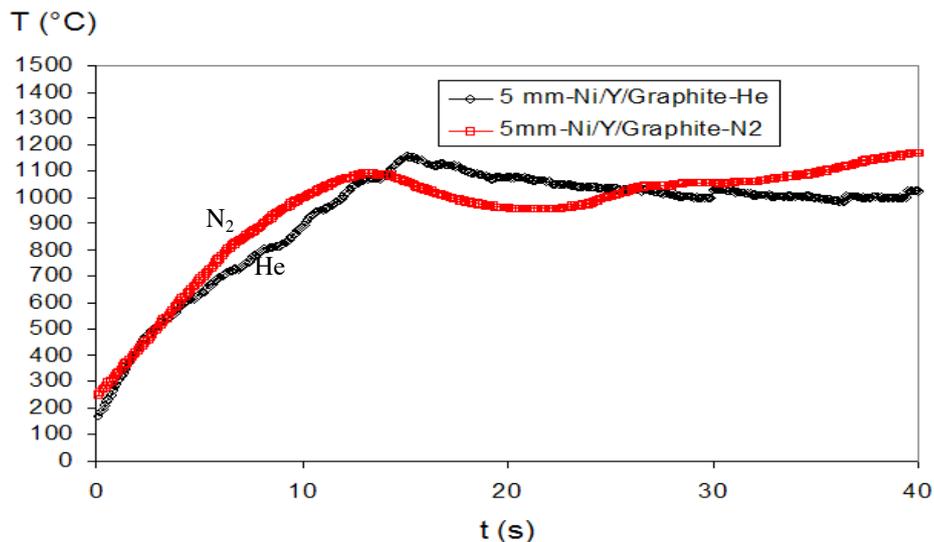


Figure II-6 : Evolution temporelle de la température relevée par le thermocouple P1 pour deux conditions opératoires différentes

Sensibilité à la position P2

Sur la figure II-7, nous avons reporté l'évolution temporelle de la température à la position P2 pour trois conditions expérimentales différentes. On peut constater que les courbes sont similaires tant au niveau allure qu'au niveau de la température maximale atteinte (environ 180°C). Nous considérerons donc également qu'à la position P1, l'évolution de la température est la même quelles que soient les conditions opératoires.

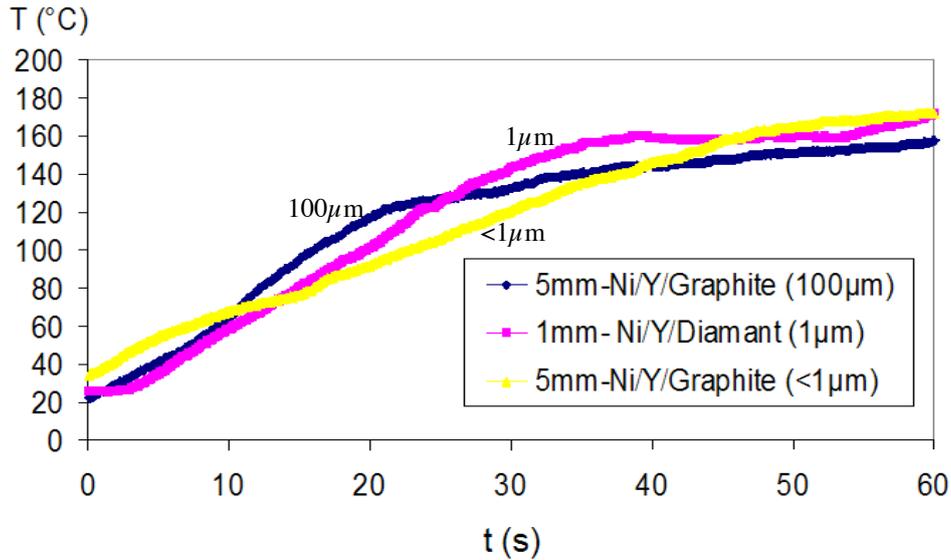


Figure II-7 : Evolution en temps réel de la température relevée par le thermocouple P2 pour trois conditions opératoires différentes

Sensibilité à la position P3

Sur la figure II-8, nous avons reporté l'évolution de la température au voisinage de la T.A relevée par le thermocouple P3 pour différentes conditions expérimentales. On peut constater que les courbes peuvent présenter un écart relativement important pour deux conditions opératoires différentes comme c'est le cas pour les courbes bleu ($\phi=100\mu\text{m}$) et jaune ($\phi<1\mu\text{m}$) où l'écart est d'environ 400°C à $t=35\text{s}$.

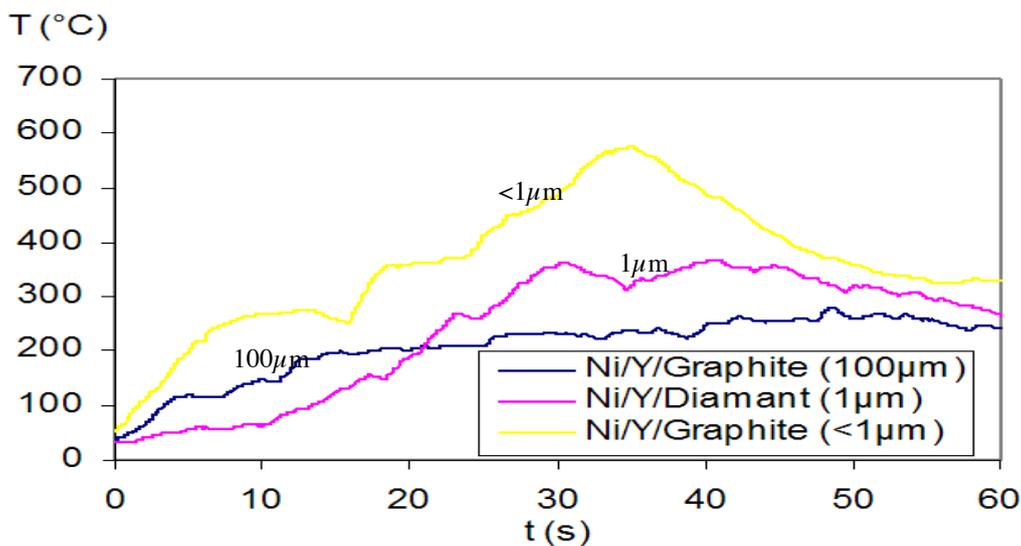


Figure II-8: Evolution en temps réel de la température relevée par le thermocouple P3 pour trois conditions opératoires différentes

Pour les raisons évoquées ci-dessus, nous présenterons pour chacune des conditions expérimentales considérées l'évolution temporelle de la température au voisinage de la T.A uniquement.

2.2.4 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 NTCs par arc et d'autres phases carbonées [Wa-1][Li-1][Jo-1][Pa-1].

Dans cette étude, nous avons également utilisé l'azote et le mélange He/H₂. L'influence de ces deux autres gaz sur les SWCNTs formés sera étudiée dans le chapitre IV.

3. Dispositif spectroscopique

Le schéma bloc du montage optique est présenté sur la *figure II-9*. L'arc électrique est créé par contact, puis séparation des électrodes A et K. La lentille L₁ (f₁=200mm) permet l'observation agrandie de l'image de l'arc sur l'écran d'observation. L'arc se trouve dans le plan focal objet de la lentille L₂ (f₂=600mm). Les rayons parallèles sortant de L₂ traversent un Dove prisme dont le rôle est de tourner l'image de l'arc de 90°. Un diaphragme de 0.5mm de diamètre est placé après le Dove prisme pour sélectionner uniquement les rayons parallèles à l'axe optique du système qui sont ensuite focalisés via L₃ (f₃=300mm) sur la fente d'entrée du monochromateur.

L'alignement des éléments optiques avec la chambre à arc est effectué au moyen d'un laser He-Ne ($\lambda=632.8\text{nm}$).

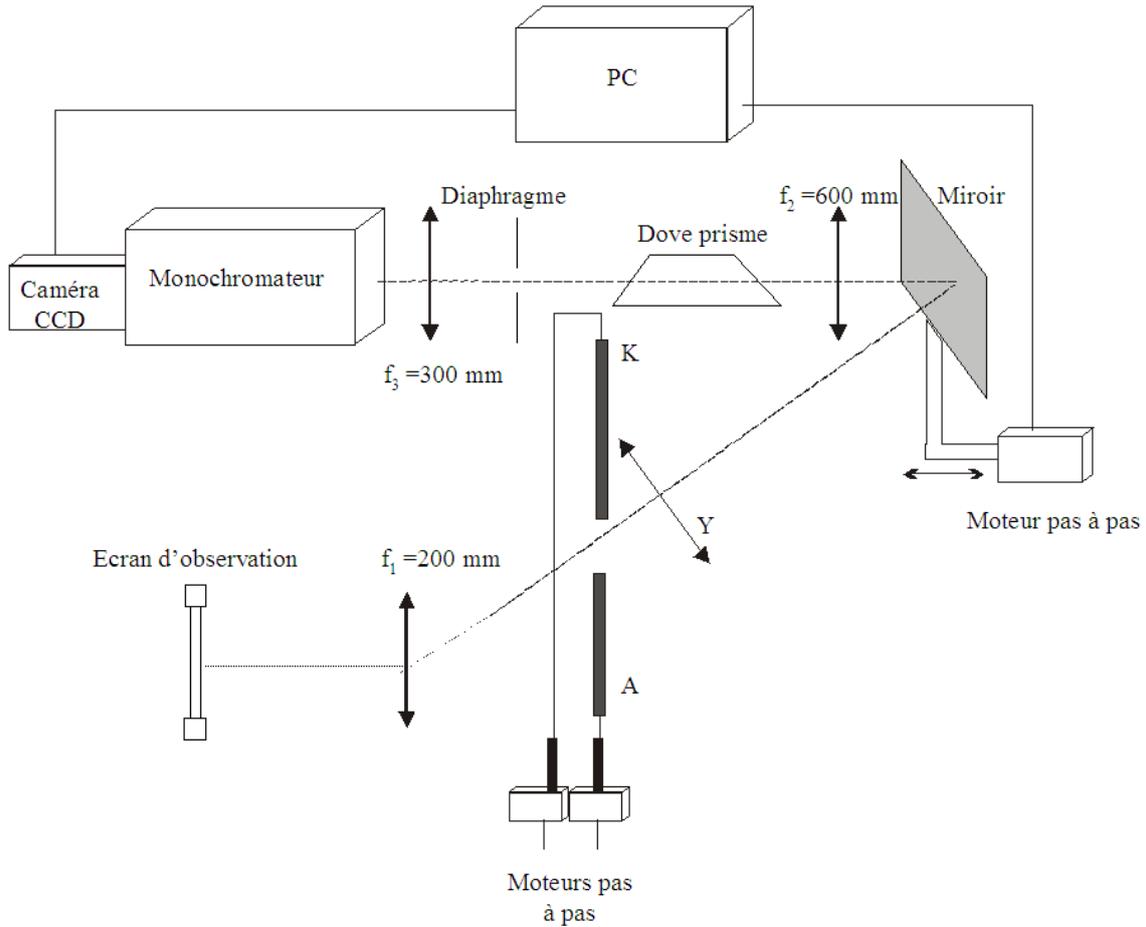


Figure II-9: Schéma bloc du montage optique

3.1 Rôle du Dove prisme

Tout rayon lumineux parallèle à l'hypothénuse du prisme, émerge parallèlement à sa direction d'incidence. Une rotation du Dove prisme d'un angle α engendre une rotation de l'image de l'arc dans le plan de sortie du Dove prisme d'un angle 2α . Ainsi, il est possible de faire tourner l'image du plasma d'arc d'un angle de 90° . L'avantage de ce dispositif c'est qu'il nous a permis d'obtenir les profils radiaux au centre de la décharge (suivant Y) d'une façon instantanée, contrairement à [Pa-1] où un balayage suivant la section droite du plasma est effectué.

3.2 Le Monochromateur

Le monochromateur est un THR1000 de Jobin Yvon, de 1 m 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 micro-ordinateur de type 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 $5\mu\text{m}$.

3.2.1 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 une 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:

$$D(\lambda) = \frac{\Delta\lambda}{n_d} \quad (\text{II.1})$$

La variation de la dispersion du monochromateur en fonction de la longueur d'onde, donnée par le constructeur, est représentée sur la *figure II-10*.

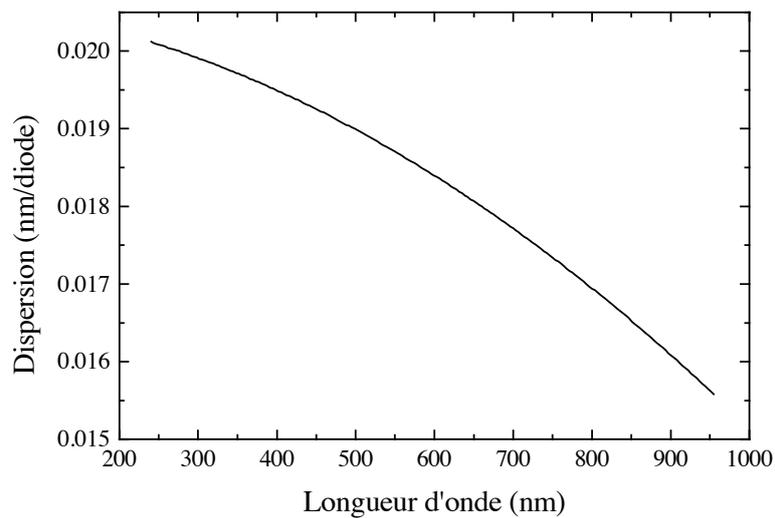


Figure II-10: Dispersion du monochromateur en fonction de la longueur d'onde.

La résolution R permet de distinguer deux longueurs d'onde λ_1 et λ_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 :

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad (II.2)$$

Sur la *figure II-11* nous avons représenté la variation de R donnée par le constructeur (sans tenir compte du système de détection) en fonction de la longueur d'onde λ (en nm).

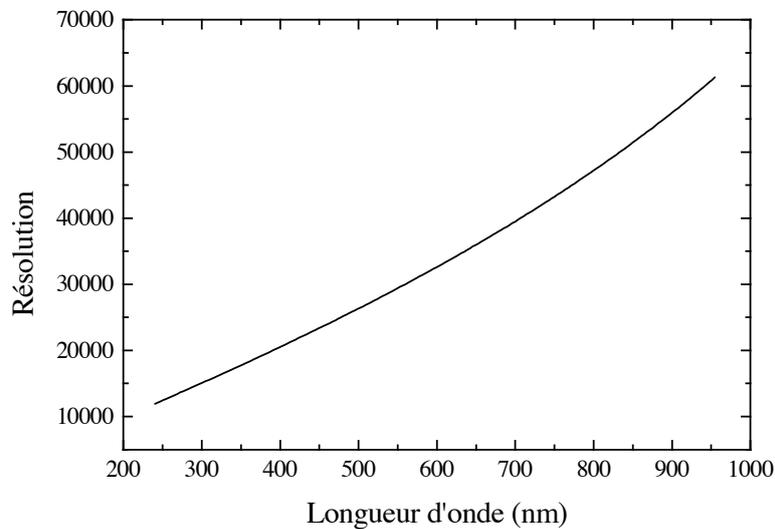


Figure II-11: Résolution du monochromateur en fonction de la longueur d'onde.

3.2.2 Le détecteur CCD

La camera CCD utilisée est une matrice constituée de 512×512 photodiodes mesurant chacune $25\mu\text{m}$ de côté. La largeur efficace de chaque photodiode est de l'ordre de $13\mu\text{m}$. 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 travaillons la CCD peut couvrir un intervalle spectral d'émission entre 80 et 100 Angströms. Dans chaque intervalle de longueur d'onde considéré, nous avons effectué une correspondance entre la position des pixels et la longueur d'onde à l'aide de plusieurs lampes spectrales basse pression (Hg, Ar, Ne, Kr).

3.3 Lampe étalon

L'accès aux valeurs absolues des raies nécessite leur étalonnage. La source étalon utilisée est une lampe à ruban de tungstène alimentée en courant continu, à l'aide d'une alimentation stabilisée.

L'émission du filament de la lampe étalon dépend directement de sa température T_v . La température de filament est de 2780K pour un point de fonctionnement (9V, 15A).

La luminance spectrique du ruban de tungstène est déduite de la loi de Planck en tenant compte de l'émissivité $\epsilon(\lambda, T_v)$ du tungstène à la température T_v .

Les valeurs du coefficient d'émissivité du tungstène en fonction de la température T_v et de la longueur d'onde λ sont représentées sur la *figure II-12* [Sh-1].

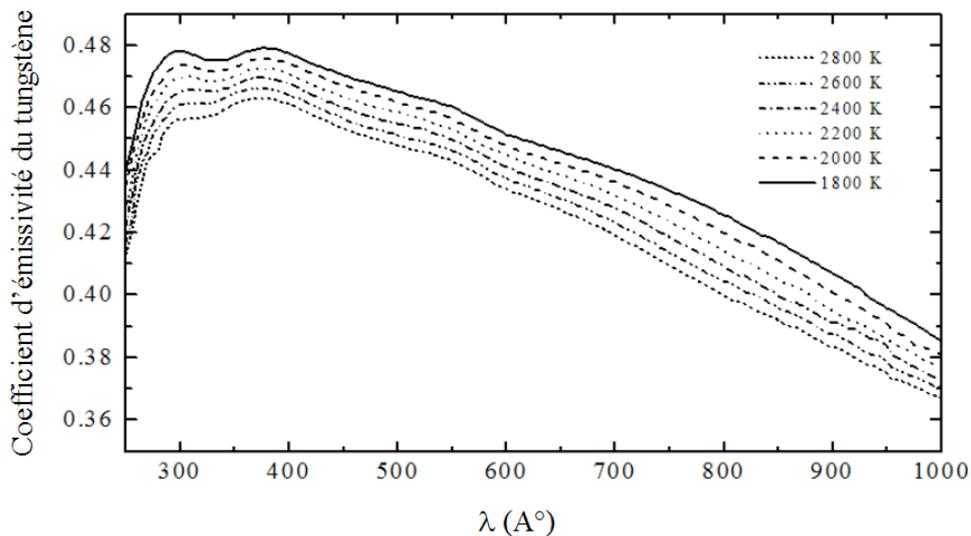


Figure II-12: Coefficient d'émissivité du tungstène pour différentes températures.

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

Soit :

$$\varepsilon(\lambda, T_v) \frac{2hc^2}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{hc}{k_B T_v \lambda}\right) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \exp\left(-\frac{hc}{k_B T_b \lambda}\right) \quad (2.1)$$

ce qui conduit à la relation suivante :

$$\frac{1}{T_v} = \frac{1}{T_b} + \frac{k_B \lambda}{hc} \ln \varepsilon(\lambda, T_b) \quad (2.2)$$

La luminance spectrique de l'étalon est déduite de la loi de Planck en tenant compte de l'émissivité du tungstène:

$$L_{\lambda}^E(T_v) = \varepsilon(\lambda, T_v) \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(-\frac{hc}{k_B T_v \lambda}\right) - 1} = \varepsilon(\lambda, T_v) L_{\lambda}^{corpsnoir} \quad (2.3)$$

Les mesures avec la lampe d'étude conduisent à un signal S_v^L pour un temps d'exposition t_L . Après chacune de ces expériences, on réalise une mesure avec l'étalon, le système étant dans la même configuration optique. Nous obtenons un signal S_v^E pour un temps d'exposition t_E . Si l'on admet que la réponse du système est linéaire, on peut écrire en ramenant les mesures d'acquisition par unité de temps :

$$\frac{S_v^L}{t_L} = C^{te} \int_{\lambda - \frac{\Delta\lambda_s}{2}}^{\lambda + \frac{\Delta\lambda_s}{2}} L_{\lambda}^L d\lambda = C^{te} L_{\lambda}^L \Delta\lambda_s \quad (2.4)$$

$$\frac{S_v^E}{t_E} = C^{te} \int_{\lambda - \frac{\Delta\lambda_s}{2}}^{\lambda + \frac{\Delta\lambda_s}{2}} L_{\lambda}^E d\lambda = C^{te} L_{\lambda}^E \Delta\lambda_s \quad (2.5)$$

d'où :

$$L_{\lambda}^L = L_{\lambda}^E \frac{S_v^L t_E}{S_v^E t_L} \quad (2.6)$$

Dans le cas de la lampe à ruban de tungstène, la luminance doit être corrigée de la transmission du hublot du réacteur (τ_H) et la transmission de la fenêtre de la lampe étalon ($\tau_E=0.927$).

La luminance s'écrit alors :

$$L_{\lambda}^L = \frac{\tau_E}{\tau_H} L_{\lambda}^E \frac{S_v^L t_E}{S_v^E t_L}$$

4. Difficultés rencontrées

Le contrôle de la synthèse des SWCNTs passe obligatoirement par le contrôle des différents paramètres régissant le plasma d'arc afin d'assurer la reproductibilité des résultats. Dans nos conditions expérimentales, nous avons rencontré les difficultés décrites sommairement ci-dessous :

- 1- Maintien de la distance interélectrode constante pendant toute la durée de l'expérience. Ceci est d'autant plus difficile que l'anode s'érode et la cathode se charge simultanément pendant toute la durée de l'expérience. Afin de minimiser l'incertitude sur ce paramètre, nous avons projeté l'image de l'arc agrandie sur un écran.
- 2- Maintien de la pression constante durant l'expérience. Sur la figure II-13 nous avons reporté un exemple illustrant l'évolution en temps réel de la pression durant une expérience de trois minutes. L'électrovanne permettant de maintenir la pression constante dans le réacteur a été abandonnée par la suite, à cause des perturbations dans la chambre d'arc causées par le pompage automatique. Nous avons donc limité la durée de l'expérience à 1 minute. L'augmentation de la pression pendant une minute est d'environ 15%.

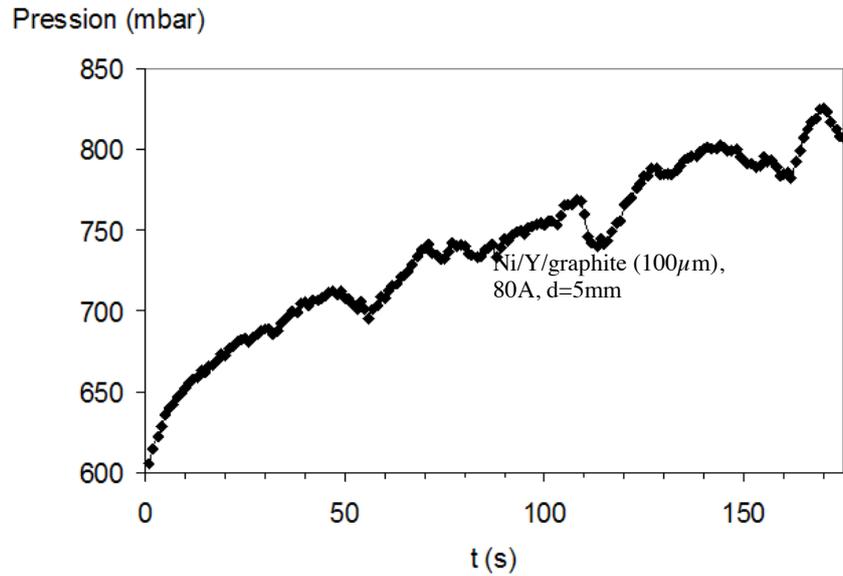


Figure II-13: Evolution en temps réel de la pression durant une expérience de 3 minutes

5. Reproductibilité des résultats relatifs aux caractéristiques du plasma

L'érosion du matériau d'anode résulte du transfert d'énergie entre l'arc et le matériau. Comme nous le verrons ultérieurement dans le chapitre IV, l'utilisation des poudres de gros diamètre ($\phi=100\mu\text{m}$) entraîne non seulement une érosion tout à fait aléatoire mais également des instabilités prononcées du plasma d'arc. Dans ces conditions, nous avons effectué plusieurs acquisitions espacées dans le temps du même spectre avec la même anode afin de montrer les écarts susceptibles d'exister entre les profils considérés. Nous avons reporté sur la figure II-14 un exemple illustrant les écarts entre les profils de température obtenus avec la même anode pour différentes acquisitions durant une même expérience. On peut noter des écarts relativement importants entre les trois profils tout au long de la décharge. Les conséquences de ces écarts sur la propreté et le rendement des SWCNTs obtenus seront abordées dans le chapitre IV.

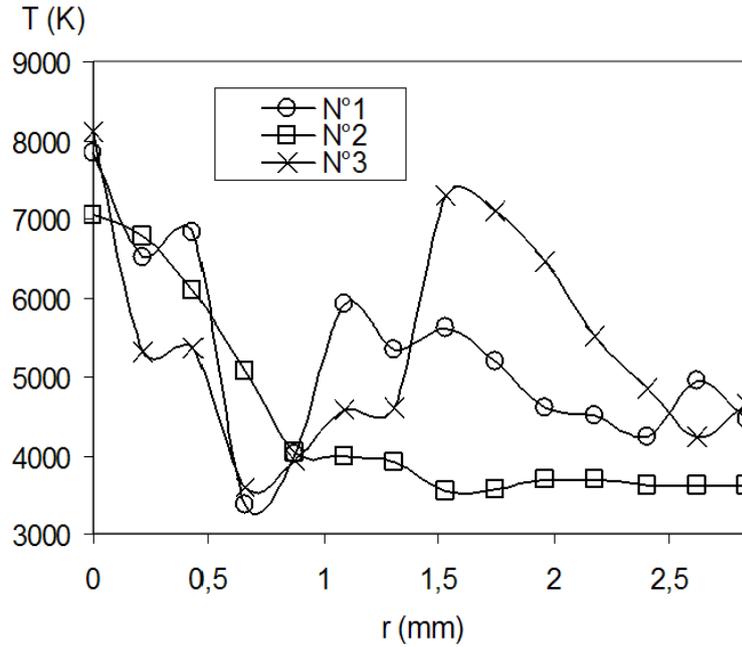


Figure II-14: Profils de température obtenus avec une anode en Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu\text{m}$) ($d=1\text{mm}$, 80A, 60kpa He)

En revanche, l'utilisation des poudres de graphite de taille plus réduite ($\phi < 1\mu\text{m}$) et du diamant ($\phi \sim 1\mu\text{m}$) entraîne une érosion plus uniforme durant toute l'expérience. Les caractéristiques du plasma calculées dans ces cas sont remarquablement reproductibles. Nous avons reporté sur la figure II-15 un exemple de deux profils de température obtenus en utilisant la même anode pour deux acquisitions différentes. On peut noter que les deux profils sont similaires tout au long du rayon de la décharge.

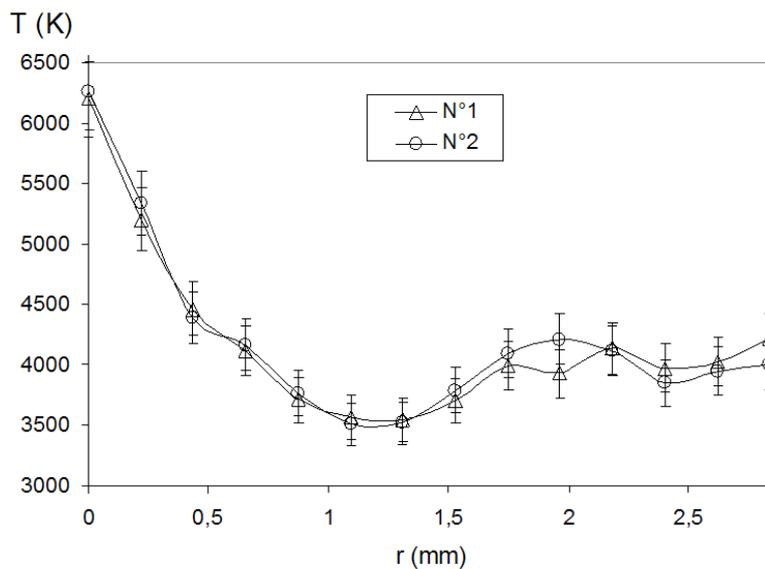


Figure II-15: Profils de température obtenus avec une anode en Ni/Y/graphite ($\phi < 1\mu\text{m}$), $d=1\text{mm}$, 80A, 60kpa He

6. Protocole d'expérimentation.

Dans le souci de respecter scrupuleusement la cohérence de l'ensemble des expériences, il nous a paru absolument nécessaire de prendre plusieurs précautions, ce qui nous a amenés à adopter un protocole expérimental en deux étapes. En effet, en raison de la vitesse d'érosion élevée en présence de catalyseurs, il est impossible avec une même anode d'acquérir tous les spectres expérimentaux nécessaires à la détermination des caractéristiques du plasma (bande de Swan 516.5nm, raie du NiI 349.3 nm et raie du CI 909.4 nm). La première étape consiste à éroder l'anode entièrement et de récupérer les suies pour analyse au MET. La deuxième étape consiste à effectuer les acquisitions des différents spectres avec une nouvelle anode identique. On suppose que les caractéristiques du plasma sont les mêmes que celles de la première étape.

7. Conditions opératoires fixes

Sauf indications contraires, les conditions d'opérations fixes que nous avons adoptées tout au long de ce travail sont les suivantes:

- anode hétérogène 0,6%at Ni/ 0,6%at Y/ 98,8%at graphite ($\phi=100 \mu\text{m}$)
- pression $p=60\text{kpa}$ (hélium)
- courant $I=80\text{A}$
- volume standard de la chambre d'arc $V=60\text{l}$

Références bibliographiques

- [At-1] Atomic Weights of the Elements 1999, *Pure & Appl. Chem.*, **73**, 667 (2001)
- [Ba-1] S. Bandow, S. Asaka, Y. Saito, A. M. Rao, L. Grigorian, E. Richter, P. C. Eklund, *Phys. Rev. Lett*, **80**, 3779 (1998)
- [Ga-1] 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)
- [Go-1] J-J. Gonzalez, F. Lago, P. Freton, M. Masquère, X. Franceries, *J. Phys. D :Appl. Phys.* **38**, 318 (2005)
- [Hi-2] Hinkov I, Grand J, Lamy de La Chapelle M, Farhat S, Scott CD, Nikolaev P, et al. *J Appl Phys* **95**, 2029 (2004)
- [Hi-3] Hinkov I, Farhat S, Scott CD, *Carbon*, **43**, 2453 (2005)
- [Ii-1] Iijima S, Yudasaka M, Yamada R, Bandow S, Suenaga K, Kokai F, et al., *Chem Phys Lett* **309**, 165, (1999)
- [Jo-1] Journet C, *La production des nanotubes de carbone*, Thèse de doctorat de l'Université de Montpellier II- France (1998)
- [Jo-2] Journet C, Maser W. K, Bernier P, Loiseau A, de la chapelle L. M, Lefrant S, Deniard P, Lee R, Fischer J. E, *Nature* **388** 756 (1997)
- [Ka-1] H. Kataura, Y. Kumazawa, Y. Maniwa, Y. Ohtsuka, R. Sen, S. Suzuki, Y. Achiba, *carbon*, **38**, 1691 (2000)
- [Ka-2] A. Kaddani. *Modélisation 2D et 3D des arcs électriques dans l'argon à la pression atmosphérique avec la prise en compte du couplage thermique et électrique arc électrodes et de l'influence des vapeurs métalliques*. Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie Paris 6- France (1995).
- [Ka-3] Kaddani A., Delalondre C., Simonin O., Mino H. *High Temp. Chem. Processes* **3**, 441 (1994)
- [La-1] Lauerhaas JM, Dai JY, Setlur AA, Chang RPH, *J Mater Res* **12**, 1536 (1997).
- [La-2] F. Lago, J-J. Gonzalez, P. Freton, A. Gleizes, *J. Phys. D :Appl. Phys.* **37**, 883 (2004)
- [Le-1] Lee SJ, Baik HK, Yoo J-E, Han JH, *Diam Relat Mater* **11**, 914 (2002)
- [Ne-1] V. A. Nemchinsky, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 736 (1998).
- [Ne-2] A. Z. Nemirovskii and V F Puchkarev, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **25**, 802 (1992)

- [Pa-1] Pacheco M. *Synthèse des Nanotubes de Carbone par Arc Electrique*, Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse III- Paul Sabatier- France (2003).
- [Pa-2] Pacheco M, Allouche H, Monthieux M, Razafinimanana M, Gleizes A. Correlation between the plasma characteristics and the morphology and structure on the carbon phases synthesized by electric arc discharge. Extended Abstracts, 25th Biennial Conference on Carbon, Lexington (Kentucky, USA): American Carbon Society: Novel/14.1 (CDRom) (2001).
- [Pa-2] Pacheco M, Allouch H, Monthieux M, Razafinimanana M, Gleizes A: Correlation between the plasma characteristics and the morphology and structure on the carbon phases synthesized by electric arc discharge, *Proc. 25th Biennial conf. On Carbon*, Lexington (2001)
- [Pa-3] Paladugu MC, Maneesh K, Nair PK, Haridoss P, *J Nanosci Nanotechnol*, **5**, 747 (2005).
- [Pa-4] Pacheco M, Monthieux M, Razafinimanana M, Donnadiou L, Allouche H, Caprais N, et al. A. 2002 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).
- [Pa-5] Park YS, Kim KS, Jeong HJ, Kim WS, Moon JM, An KH, et al., *Synth Metals* **126**, 24551 (2002)
- [Po-1] J. Pousse, *Modélisation et validation expérimentale d'un arc électrique dans un réacteur de synthèse de fullerènes*. Thèse de doctorat de l'Université de Toulouse III- Paul Sabatier- France (1999)
- [Ra-1] Razafinimanana M, Pacheco M, Monthieux M, Donnadiou L, Allouche H, Caprais N, et al. 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).
- [Sa-1] K. Saidan. *Caractérisation expérimentale d'un plasma d'arc à électrodes de graphite dans l'hélium. Contribution à l'optimisation de la production des fullerènes*. Thèse de doctorat de l'Université Toulouse III- Paul sabatier- France (1999)
- [Sh-1] A. Shadee, *JQSRT*, **19**, 451 (1978)
- [So-1] T. Sogabe, T. Masuda, K. Kuroda, Y. Hirohaya, T. Hino, T. Yamashina, *Carbon* **33**, 1783 (1995)

- [Te-1] Ph. Teste, T. Leblanc, R. Andlauer and J-P. Chabrierie, *Plasma Sources Sci. Technol.* **10**, 10 (2001)
- [Ti-1] Tiberiu M. Minea, M. Razafinimana, J-J. Gonzalez, M. Monthieux, Potentialités des procédés PECVD et plasmas d'arc pour la synthèse de nanotubes et nanofibres de carbone, *Plasmas Froids*, ISBN 2862724254, Publications de l'Université de Saint Etienne, Editeur Stéphane Mottin (2006)
- [Wa-1] Wang H, Chhowalla M, Sano N, Jia S, Amaratunga GAJ, *Nanotechnology*, **15**, 546 (2004)
- [Wa-2] Wang Y, Zhang Z, Liu H, Xu X, Pan G, Guo Z, Liu Y, Han X, Lan G, *Spectrochimica Acta A* **58**, 2089 (2002)
- [Yu-1] M. Yudasaka, T. Ichihashi, Y. Achiba, S. Iijima, *proceedings Eurocarbon* (1998)

Liste des figures

Figure I-1: Découpage des trois régions d'intérêt

Figure II-2: Schéma de l'alimentation électrique.

Figure II-3: La chambre à arc.

Figure II-4: Principe de l'anode hétérogène.

Figure II-5a: Micrographie MEB de la poudre de graphite disponible sur le marché (ChemPure, ref. 009075).

Figure II-5b: Micrographie réalisée au MEB de la poudre de graphite préparée au CPAT

Figure II-5c: Micrographie réalisée au MEB de la poudre de diamant (Sigma-Aldrich, ref. 483591- 5G).

Figure II-6: Evolution temporelle de la température relevée par le thermocouple P1 pour deux conditions opératoires différentes.

Figure II-7: Evolution en temps réel de la température relevée par le thermocouple P2 pour trois conditions opératoires différentes.

Figure II-8: Evolution en temps réel de la température relevée par le thermocouple P3 pour trois conditions opératoires différentes

Figure II-9: Schéma du montage optique

Figure II-10: Dispersion du monochromateur en fonction de la longueur d'onde

Figure II-11: Résolution du monochromateur en fonction de la longueur d'onde

Figure II-12: Coefficient d'émissivité du tungstène pour différentes températures.

Figure II-13: Evolution en temps réel de la pression durant une expérience de 3 minutes

Figure II-14: Profils de température obtenus avec une anode en graphite ($\phi=100\mu\text{m}$) (d=1mm, 80A, 60kpa He)

Figure II-15: Profils de température utilisant une anode en Ni/Y/graphite ($\phi<1\mu\text{m}$) (d=1mm, 80A, 60kpa He)

Liste des tableaux

Tableau II-1: Les matières de remplissage utilisées

Tableau II-2: Densités apparentes des poudres de remplissage relatives aux anodes utilisées

Chapitre III : Méthodes de diagnostic

Dans ce chapitre nous présenterons la description des techniques utilisées pour la détermination des caractéristiques du plasma qui nous ont servis par la suite d'établir des corrélations manifestes entre celles-ci et la propriété ainsi que le rendement des SWCNTs obtenus.

Le diagnostic du plasma a été développé par spectroscopie moléculaire appliquée à la bande de Swan $C_2(0,0)$ située à 516.5nm afin de déterminer les profils de température et de concentration de C_2 , et par spectroscopie d'émission atomique appliquée aux raies du carbone CI et du nickel NiI neutres situées à 909.4nm et 349.3nm respectivement afin de déterminer ensuite les profils de concentration du CI et du NiI ainsi que leur rapport de concentration dans le plasma. Nous discuterons particulièrement la détermination théorique du rapport $[CI]/[NiI]$ basé sur un calcul de composition du plasma à l'équilibre.

1. Spectroscopie d'émission des bandes moléculaires : La bande de Swan.

L'utilisation de la bande de Swan permet déterminer de la température de rotation (assimilée à celle particules lourdes). 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 représentés sur la *figure III-1* (les énergies étant rapportées au niveau $\nu=0, J=0$ de l'état électronique fondamental).

Le phénomène d'auto-absorption de la bande de Swan $C_2(0,0)$ a été utilisé pour la détermination de la concentration de la molécule C_2 dans le plasma.

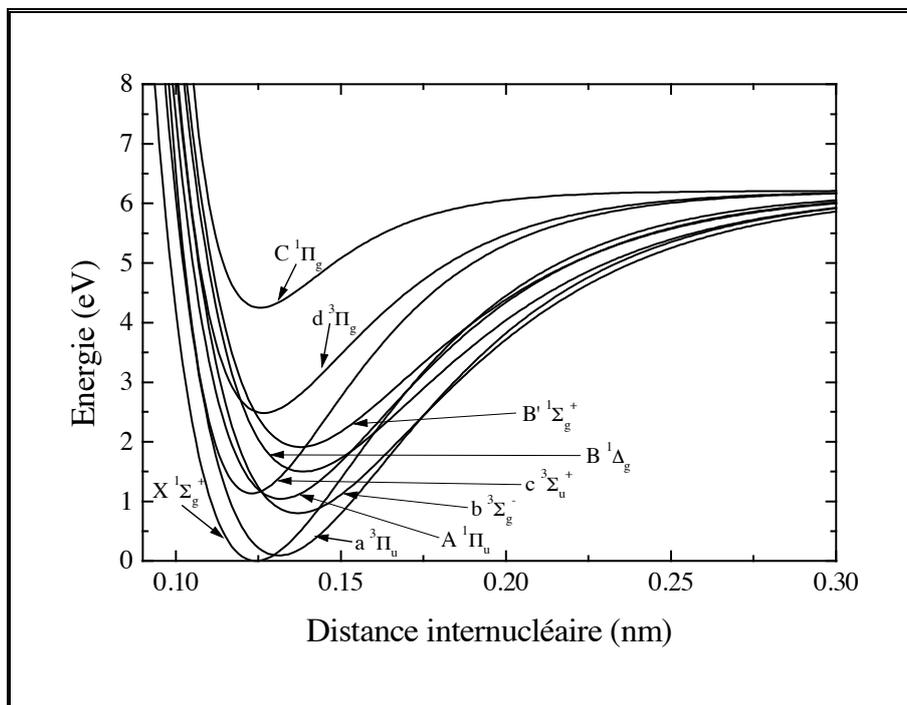


Figure III-1: Diagramme énergétique du radical C_2

Les états Π sont des états pour lesquels le nombre quantique Λ 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 aux relations:

$$2S+1=3 \quad S=1$$

1.1 Modélisation du rayonnement émis par la bande (0-0) du système de Swan.

Dans cette partie nous allons détailler 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) a été déjà détaillé par [Sa-1].

1.1.1 Transfert radiatif

Dans le cas stationnaire et en négligeant la diffusion du rayonnement, l'évolution de la luminance spectrique est régie par l'équation du transfert radiatif qui s'écrit sous la forme suivante:

$$\frac{dL_\nu(y)}{dy} = \varepsilon_\nu(y) - k'_\nu(y)L_\nu(y) \quad (3.1)$$

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:

$$k'_\nu(y) = k_\nu(y) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right) \right] \quad (3.2)$$

La solution de l'équation précédente suivant une direction donnée est obtenue après intégration des deux termes entre $-L/2$ et $L/2$ (figure III-2):

$$L_\nu\left(\frac{L}{2}\right) = L_\nu\left(-\frac{L}{2}\right) \exp\left[-\int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} k'_\nu(\xi) d\xi\right] + \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \varepsilon_\nu(\xi) \exp\left[-\int_{\xi}^{\frac{L}{2}} k'_\nu(\eta) d\eta\right] d\xi \quad (3.3)$$

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 $L-\xi$.

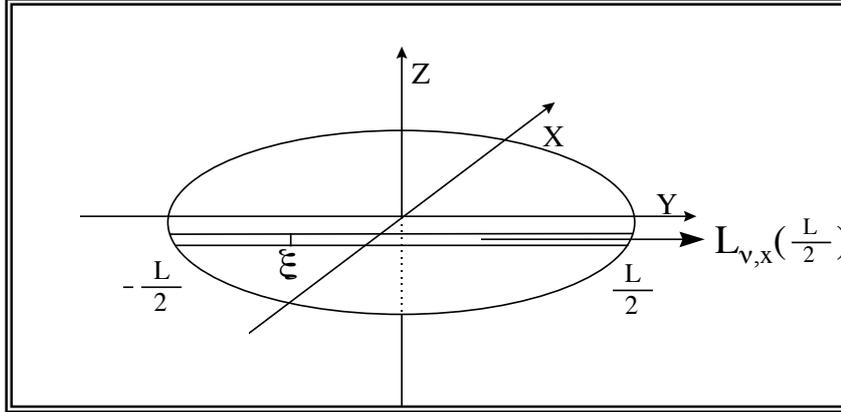


Figure III-2: Emission radiative selon une direction privilégiée x

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:

$$L_{raie}\left(\frac{L}{2}\right) = \int_{raie} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \varepsilon(\nu, \xi) \exp\left[-\int_{\xi}^{\frac{L}{2}} k'(\nu, \eta) d\eta\right] d\xi d\nu \quad (3.4)$$

Si on considère que le milieu est homogène et si on néglige l'émission induite, l'expression précédente devient alors:

$$L_{raie}\left(\frac{L}{2}\right) = \int_{raie} \frac{\varepsilon(\nu)}{k(\nu)} L \left[1 - \exp(-k(\nu) L)\right] d\nu \quad (3.5)$$

L'absorption spectrale inclue les contributions de toutes les transitions rotationnelles possibles entre les deux états électroniques pour une fréquence ν :

$$k(\nu) = \sum \kappa_{J',J''}(\nu) \quad (3.6)$$

Où κ_ν représente le coefficient d'absorption pour une raie de rotation de la bande.

1.1.2 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 :

$$P(\nu) = \frac{2}{\Delta\nu} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu} \right)^2 \right] \quad (3.7)$$

où:

$$\int_{raie} P(\nu) d\nu = 1 \quad (3.8)$$

On peut écrire donc :

$$\varepsilon_\nu = \varepsilon_0 \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu} \right)^2 \right] \quad (3.9)$$

et

$$\kappa_\nu = \kappa_0 \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu} \right)^2 \right] \quad (3.10)$$

où ε_0 et κ_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:

$$\Delta\nu = \nu_0 \sqrt{\frac{2k_B T}{Mc^2}} \quad (3.11)$$

Où T est la température du plasma et M la masse de l'atome émetteur. La mi-largeur à mi-hauteur a pour expression :

$$\delta = \Delta\nu \sqrt{\ln 2} \quad (3.12)$$

1.1.3. Coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption est donné pour chacune des raies de rotation par l'équation :

$$\kappa_\nu = \frac{\pi e^2}{m_e c} N(n', \nu'', K'', J'') f_{n'', \nu'', K'', J''}^{n', \nu', K', J'} \quad (3.13)$$

où:

$$f_{n'', \nu'', K'', J''}^{n', \nu', K', J'} = f_{n'', \nu'', K'', J''}^{n', \nu'} f_{K'', J''}^{K', J'} \quad (3.14)$$

où [Sh-1]:

$$f_{n'', \nu''}^{n', \nu'} = \frac{8\pi^2 \sigma^2 e^2 (2 - \delta_{0, \Lambda'})}{m_e c^2 (2 - \delta_{0, \Lambda''})} A_{n'', \nu''}^{n', \nu'} \quad (3.15)$$

et où [Br-1]:

$$f_{K'', J''}^{K', J'} = \frac{S_{K'', J''}^{K', J'}}{2J'' + 1} \quad (3.16)$$

En considérant une statistique de Boltzmann pour les niveaux rotationnels du niveau électro-vibrationnel bas, on peut écrire :

$$\kappa_{\nu} = \frac{\pi e^2}{m_e c} \frac{\exp\left[-\frac{hc}{k_B} \frac{F_{\nu}(J)}{T}\right]}{Q_{rot}(T)} N(n'', v'') f_{n'', v''}^{n', v'} S_{K'', J''}^{K', J'} \quad (3.17)$$

Les valeurs des probabilités de transition électro-vibrationnelle sont données par *Herzberg* [Da-1].

Dû aux très hautes températures dans l'arc (supérieures à 4000K) et à la faible masse de la molécule C_2 , les raies d'émission et d'absorption sont élargies par effet Doppler. Les profils pouvant être, donc, décrits par un profil Gaussien.

Les coefficients d'émission et d'absorption sont fonction de la densité et de la température de la façon suivante :

$$\varepsilon_{J', J''} L = \frac{2\pi h e^2}{m} \frac{v_{J', J''}^4}{\bar{\nu}} f_{mn} q_{v', v''} S_{K'', J''}^{K', J'} \times \exp\left(\frac{E_n + E_{J'}}{kT}\right) Q_r^{-1} N_{mv''} L \quad [Wcm^{-2}sr^{-1}] \quad (3.18)$$

$$\kappa_{J', J''} L = \frac{\pi e^2}{mc^2} S_{K'', J''}^{K', J'} f_{mn} q_{v', v''} \times \exp\left(\frac{E_{J''}}{kT}\right) Q_r^{-1} N_{mv''} L \quad [cm^{-1}] \quad (3.19)$$

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 $C_2(d \rightarrow a)$ [Da-2],

$q_{v', v''}$: facteur de Franck-Condon égal à 0.722 pour la bande (0,0) [Bu-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 [Ko-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 [Bu-1] et en utilisant les constantes moléculaires de Phillips et Davis [Ph-1].

1.1.4 Simulation de la bande de Swan

Le système $C_2(0-0)$ de la bande de Swan a été simulé en tenant compte de la fonction d'appareil et de 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 ω_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 :

$$E(\lambda) = \int_{-\infty}^{+\infty} \varepsilon(t) A_p(\lambda - t) dt \quad (3.20)$$

La réponse est 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 maximum 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 .

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

$$A_p(\lambda) = \frac{2}{\Delta\lambda} \sqrt{\frac{Ln2}{\pi}} \exp\left[-4Ln2\left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\Delta\lambda}\right)^2\right] \quad (3.21)$$

$\Delta\lambda$ représente la largeur de la fente ramenée dans l'espace des longueurs d'ondes par la relation :

$$\Delta\lambda = D_\lambda \cdot \omega_e \quad (3.22)$$

D_λ est la dispersion en fonction de la longueur d'onde du monochromateur.

Nous avons mesuré la fonction d'appareil de notre dispositif à l'aide d'une lampe de mercure basse pression. Sa valeur est de 0.035nm pour une ouverture de la fente d'entrée du monochromateur de 50 μ m.

Nous avons représenté sur les figures III-3 et III-4, deux exemples de spectre de C₂ simulés en présence d'une faible absorption et d'une très forte absorption de la tête de bande respectivement.

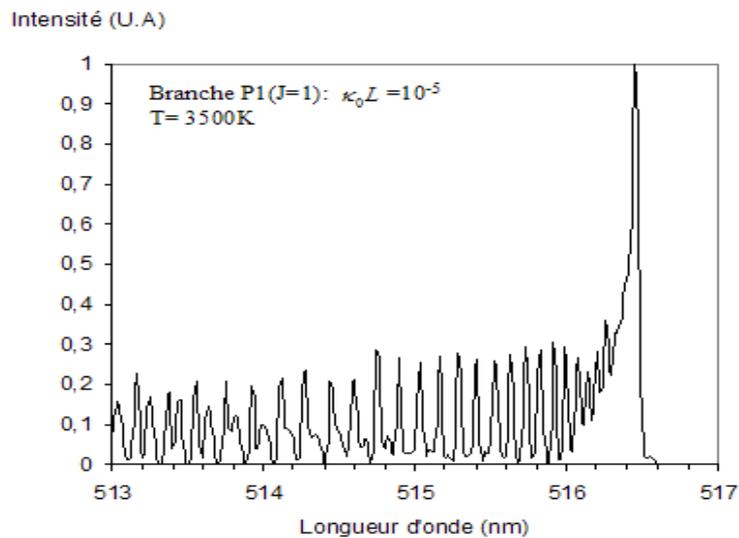


Figure III-3 : Spectre de C₂ simulé en présence d'une faible absorption. Cas du graphite pur- 60kpa Hélium- 1 mm- 80A

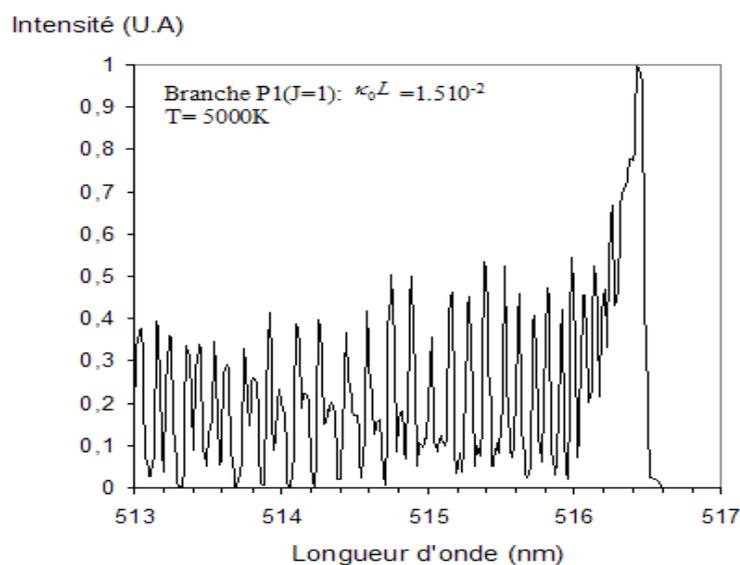


Figure III-4 : Spectre de C₂ simulé en présence d'une très forte absorption. Cas du graphite pur- 60kpa Hélium- 1 mm- 80A

1.2 Méthodes de mesure de la température rotationnelle.

1.2.1. Méthode de superposition.

Cette méthode consiste à faire coïncider pour une valeur donnée de la fonction d'appareil, le spectre synthétique 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.

Malheureusement méthode n'est applicable que dans le cas d'une absorption négligeable de la tête de bande (figure III-5) et ne peut être utilisée dans nos conditions opératoires en raison d'une très forte absorption de la tête de bande notamment dans les conditions où le taux d'érosion de l'anode est élevée (Figure III-6).

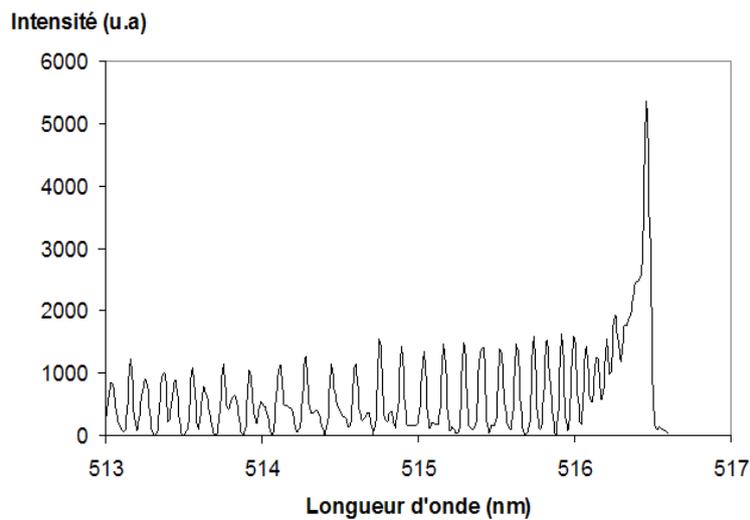


Figure III-5 : Spectre de C_2 obtenu expérimentalement sur l'axe de la décharge en présence d'une faible absorption. Cas du graphite pur- 60kpa Hélium- 1 mm- 80A

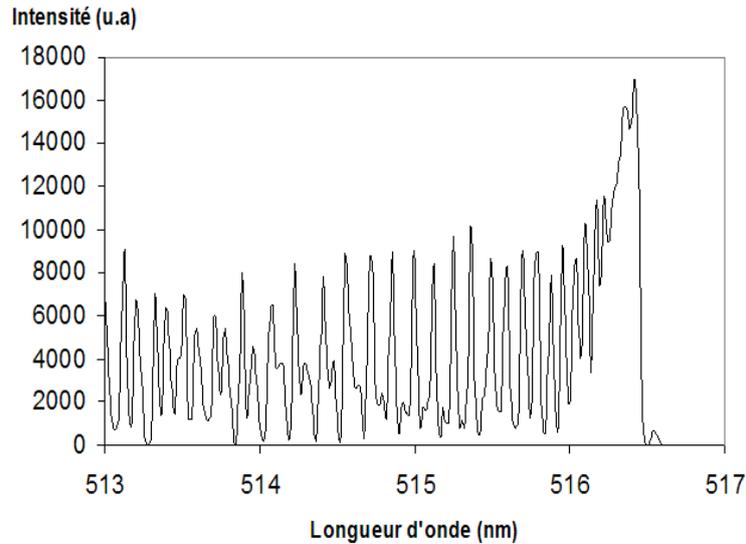


Figure III-6 : Spectre de C_2 obtenu expérimentalement sur l'axe de la décharge en présence d'une très forte absorption. Cas du Ni/Y/Graphite- 60kpa Hélium- 5 mm- 80A

1.2.2. 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 :

$$\ln \frac{\varepsilon}{\sigma^4 \sum S_{K'', J''}} = - \frac{hc F_v(J)}{k_B T} + \ln C \quad (3.23)$$

Pour une valeur donnée de la température, le premier terme de cette équation est une fonction linéaire du niveau supérieur d'émission de la raie rotationnelle. Le coefficient directeur de la droite a pour valeur $-1/kT$ (figure III-7) ; 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.

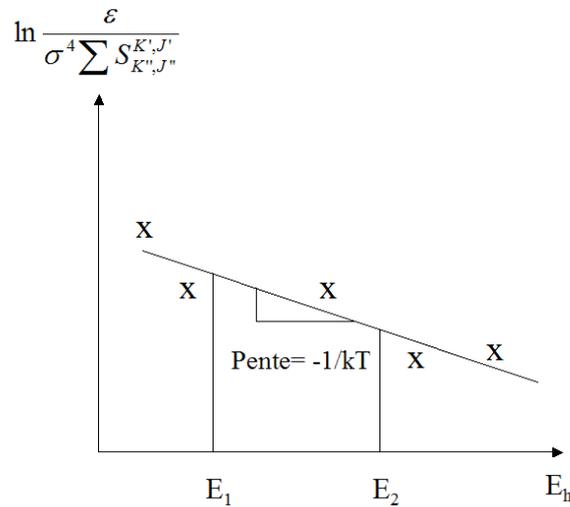


Figure III-7 : Diagramme de Boltzmann appliqué aux raies rotationnelles

Il est important 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 grand écart énergétique pour réduire l'incertitude sur la mesure de la température car l'intensité des raies de rotation est indépendante des coefficients d'Einstein qui ne sont généralement connus qu'avec très peu de précision. En revanche, les coefficients de Höln London sont connus avec une très bonne précision.

1.3. Méthode de mesure de la densité de C₂

L'une des méthodes pour la détermination de la densité de C₂ est la méthode de l'intensité absolue de la bande. Malheureusement cette méthode ne peut pas être appliquée dans notre cas en raison d'une très forte absorption de la tête de bande. 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 ³Π_u (v=0) après étalonnage.

Nous utiliserons la méthode décrite par Lange et al [La-1] qui consiste au préalable d'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 P₁(J=1) pour différentes températures, comme le montre la figure III-8. On peut noter que la surface de la bande normalisée par rapport à sa tête est d'autant plus grande que l'absorption est grande.

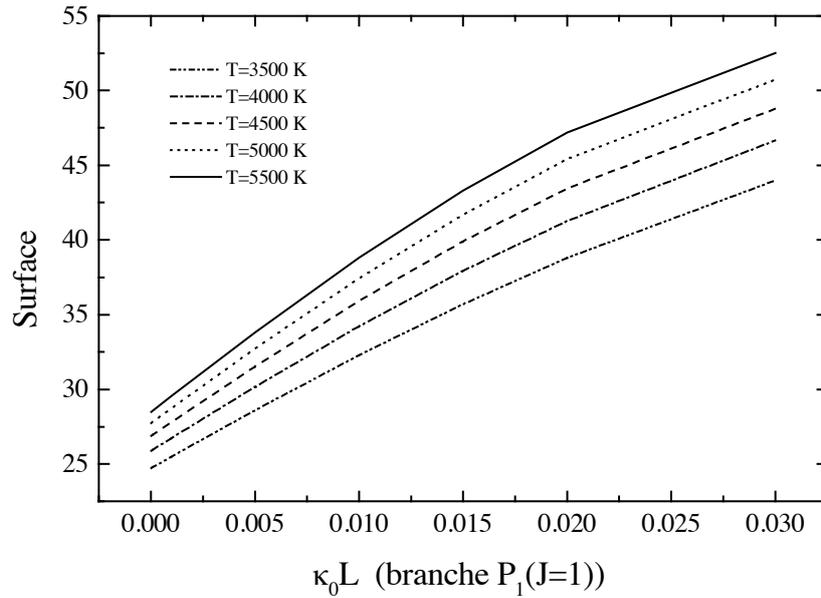


Figure III-8: Evolution du rapport de l'intensité du système (0,0) de C_2 à l'intensité de la tête de bande en fonction de l'épaisseur optique

Moyennant l'intensité mesurée de la bande suivant une section droite du plasma 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:

$$\kappa_0 L = \frac{\pi e^2}{m_e c} \frac{\exp\left[-\frac{hc F_v(J)}{k_B T}\right]}{Q_{rot}(T)} \frac{2}{\Delta v} N(n'', v'') L f_{n'', v''}^{n', v'} S_{K'', J''}^{K', J'} \quad (3.24)$$

Etant donné que le niveau $a^3\Pi_{u(v=0)}$ est situé à ~ 0.09 eV du niveau fondamental, on assimilera sa densité à celle de la densité de C_2 . Il est utile de mentionner que la densité de C_2 calculée est exprimée en $(m^{-2}.L)$ car l'épaisseur optique suivant une section droite du plasma n'est pas constante.

2. Diagnostic par spectroscopie d'émission atomique: raies du CI et du NiI

Nous présentons dans ce paragraphe les méthodes mises en oeuvre pour le diagnostic spectroscopique des raies atomiques observées dans le plasma. Elles sont relatives à l'exploitation de la raie 909.4nm du carbone neutre CI et de la raie 349.3nm du nickel neutre NiI. Nous avons ainsi pu calculer les concentrations totales du CI et du NiI dans le plasma

ainsi que leur rapport de concentration en vue de le corrélérer avec la pureté et le rendement des SWCNTs obtenus. Signalons que les raies d'yttrium neutre YI n'ont pas pu être exploitées en raison des difficultés rencontrées pour les observer isolées dans le spectre.

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

$$\varepsilon_{hb} = \frac{hc}{4\pi\lambda} \frac{N(T)}{Q(T)} A_{hb} g_h \exp\left(-\frac{E_h}{kT}\right) \quad (3.25)$$

La densité totale $N(T)$ de l'espèce considérée peut s'écrire :

$$N(T) = \frac{\varepsilon_{hb} \cdot \lambda \cdot 4\pi \cdot Q(T)}{h \cdot c \cdot g_h \cdot A_{hb}} \cdot e^{\frac{E_h}{kT}} \quad (3.26)$$

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 de la transition atomique hb (s^{-1}).

g_h : dégénérescence du niveau atomique h supérieur.

E_h : énergie du niveau atomique supérieur

k : constante de Boltzmann

h : constante de Planck

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

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

λ (nm)	E_h (cm^{-1})	Configuration	g_h	A_{hb} ($10^8 s^{-1}$)
CI : 909.483	71385	$2s^2 2p(^2P^o) 3s-$ $2s^2 2p(^2P^o) 3p$	5	0.228 (Précision : B)
NiII : 349.296	29500.674	$3d^9(^2D) 4s-$ $3d^9(^2D) 4p$	3	0.98 (Précision : C)

Tableau III-1 : Constantes des raies atomiques neutres utilisées.

Connaissant l'émissivité de la raie mesurée suivant une corde, on peut alors calculer pour chaque valeur de la température rotationnelle (déterminée à partir de la bande de Swan) la densité totale de l'espèce considérée.

Deux exemples de spectre de raies de CI et de NiI obtenus avec une anode hétérogène dopée au 0.6%atNi/0.6%atY/Graphite sont représentés sur les figures III-9 et III-10 respectivement.

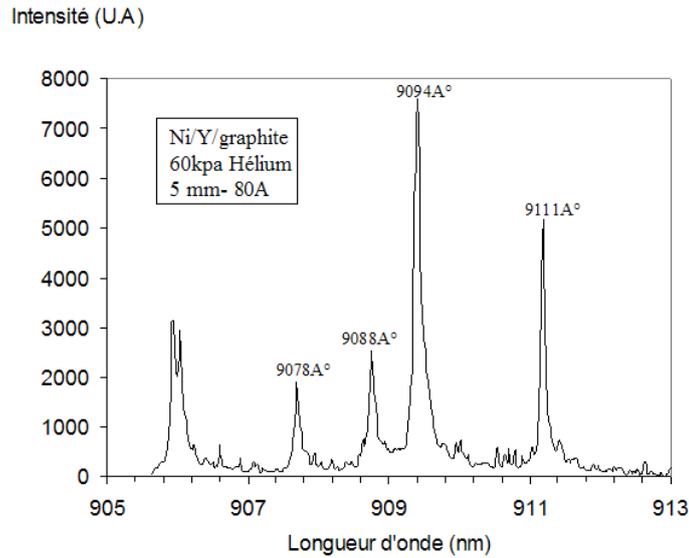


Figure III-9 : Exemple de raies du CI observées entre 905 et 913 nm dans un plasma de He/Ni/Y/Graphite

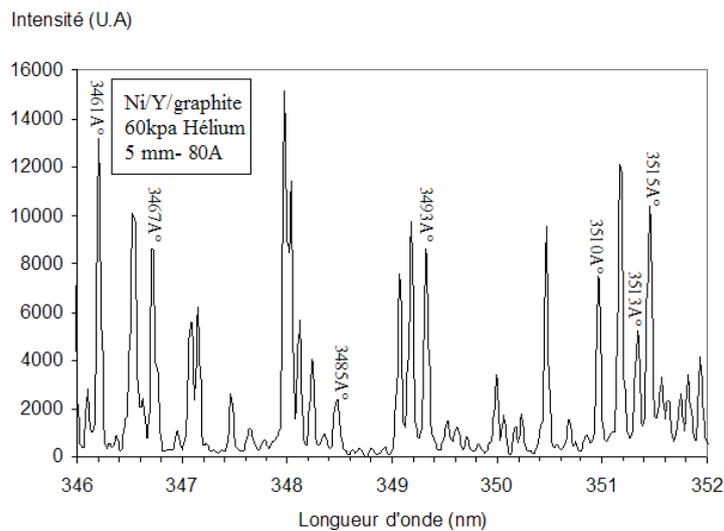


Figure III-10- Exemple de raies du NiI observées entre 346 et 352 nm dans un plasma de He/Ni/Y/Graphite

Les figures III-11 et III-12 représentent les profils radiaux des émissivités du CI (909.4nm) et du NiI (349.3nm) respectivement obtenus avec une anode Ni/Y/graphite. Dans cet exemple nous pouvons noter que l'émissivité du CI est relativement plus importante (environ d'un facteur 20 sur l'axe de la décharge) que celle du NiI en raison de la faible proportion de nickel (0.6%at contre 99%at pour le graphite) présente dans l'anode.

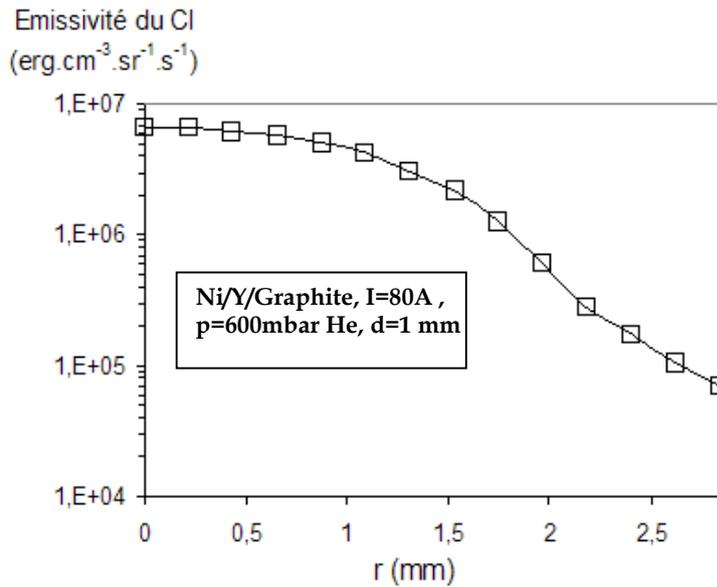


Figure III-11: Emissivité du CI- Ni/Y/graphite, I=80A, d=5mm

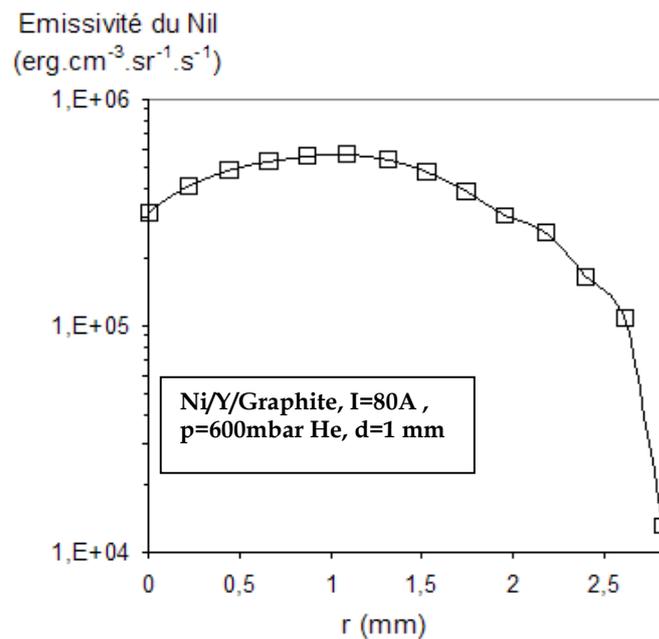


Figure III-12: Emissivité du NiI- Ni/Y/graphite, I=80A, d=5mm

3. Détermination théorique du rapport C/NiI

Le calcul de composition du plasma à l'équilibre présente un double avantage : il permet d'une part, de remonter au rapport de concentration [espèces carbonées] / [catalyseurs] dans le plasma lorsqu'il est difficile de déterminer ce rapport expérimentalement et connaissant les concentrations expérimentales du carbone, du nickel et de l'yttrium, il permet de remonter à la proportion de chacune de ces espèces dans le mélange global d'autre part.

Dans ce but, nous avons calculé la composition du plasma basée sur la méthode de la minimisation de la fonction de Gibbs. Les espèces que nous avons prises en compte sont:

- les atomes et molécules : NiI, YI, HeI, CI, C₂, C₃, C₄, C₅.
- les ions : NiII, YII, CII
- les électrons

Nous avons calculé la composition du plasma dans l'intervalle de température 3000K- 8000K pour le mélange (C-Ni-Y-He) pour une pression de 60kpa et en considérant les proportions initiales suivantes :

- a- 70%He- 28.24%C- 0.88%Ni- 0.88%Y
- b- 50%He- 47%C- 1.5%Ni- 1.5%Y
- c- 20%He- 75.34%C- 2.35%Ni- 2.35%Y

Les figures III-13, III-14, et III-15 présentent les résultats de calcul de composition du plasma pour différentes proportions de départ He/Ni/Y/C. Puisque nous ne connaissons pas la composition réelle du plasma issue de l'érosion de l'anode, nous avons considéré des valeurs extrêmes en ce qui concerne les pourcentages initiaux de carbone.

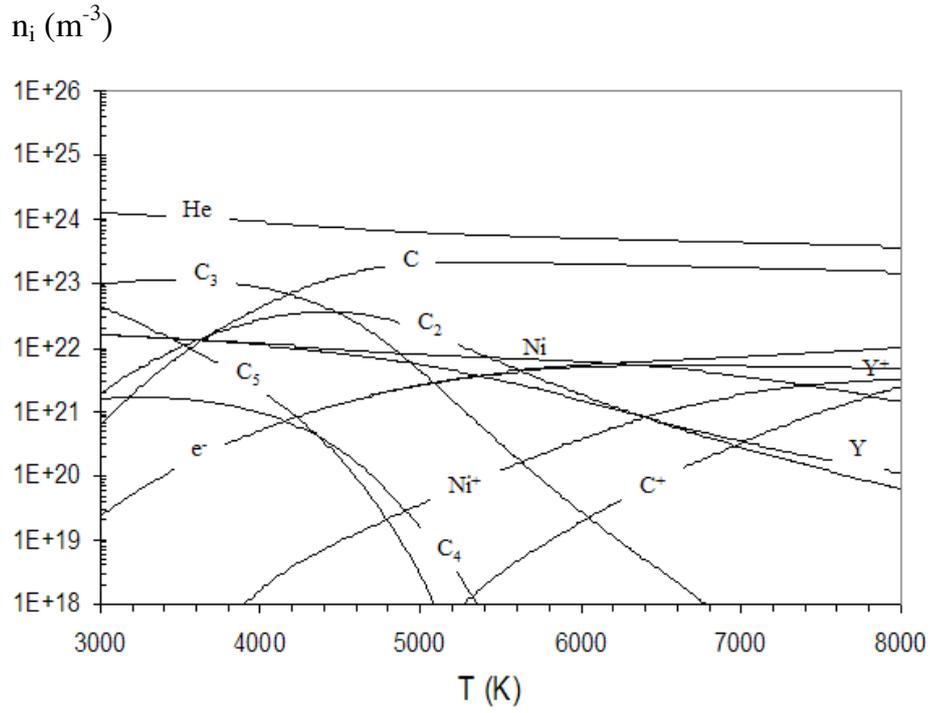


Figure III-13 : Composition d'un plasma 70%He ; 28.24%C ; 0.88Ni ; 0.88Y

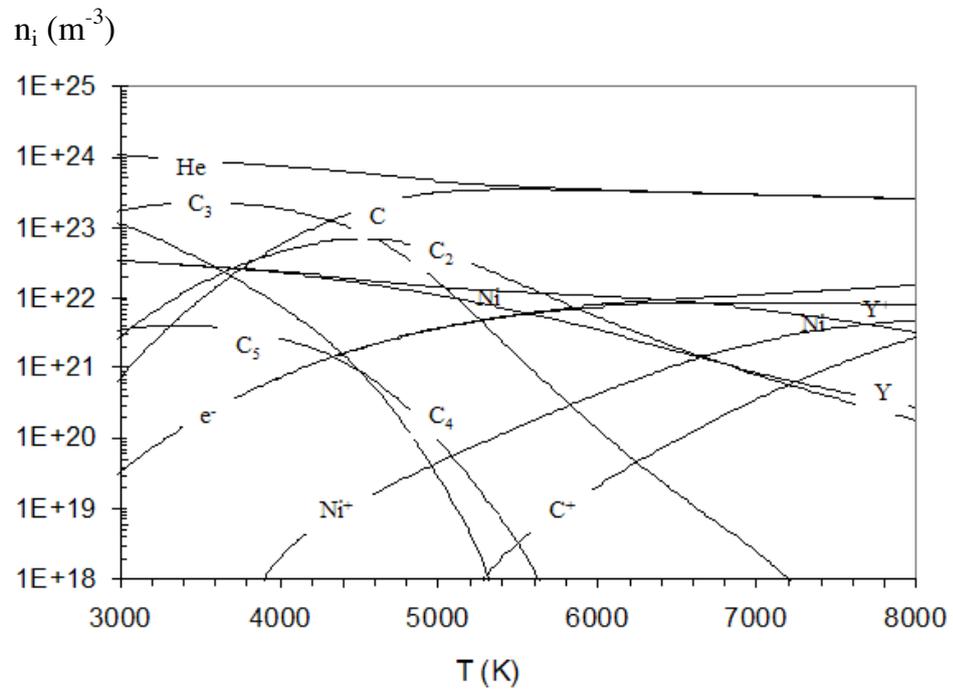


Figure III-14 : Composition d'un plasma 50%He ; 47%C ; 1.5%Ni ; 1.5%Y

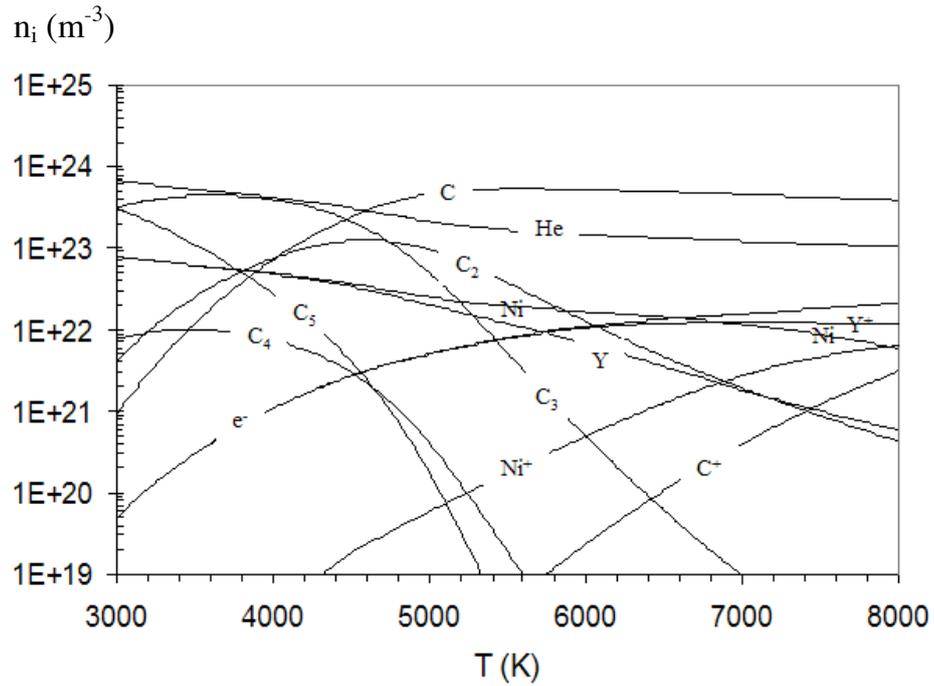


Figure III-15 : Composition d'un plasma 20%He ; 75.34%C ; 2.35%Ni ; 2.35%Y

On peut noter que la densité de chacune des espèces dans le plasma varie peu pour les trois proportions C/Y/Ni considérées.

Plus précisément, sur les figures III-16, III-17 et III-18 nous avons représenté l'évolution de la densité du CI, du NiI et de YI dans le plasma déduite du calcul de composition ci-dessus. On peut noter que la variation de la densité des différentes espèces (CI, NiI et YI) est peu sensible vis-à-vis des différentes proportions initiales considérées.

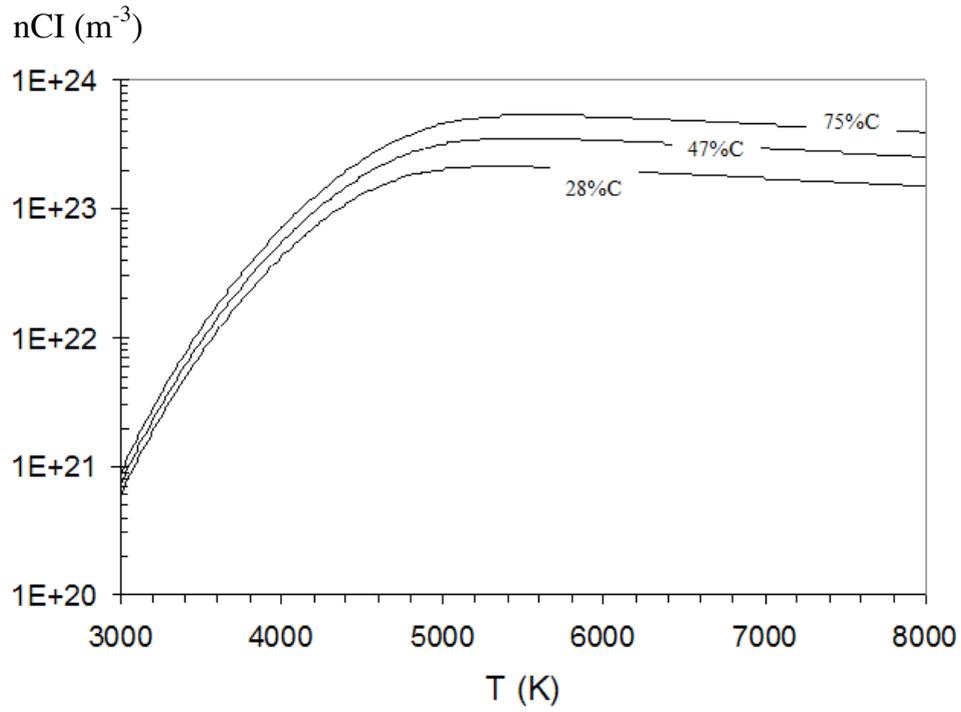


Figure III-16: Densité de CI pour différentes proportions initiales de carbone

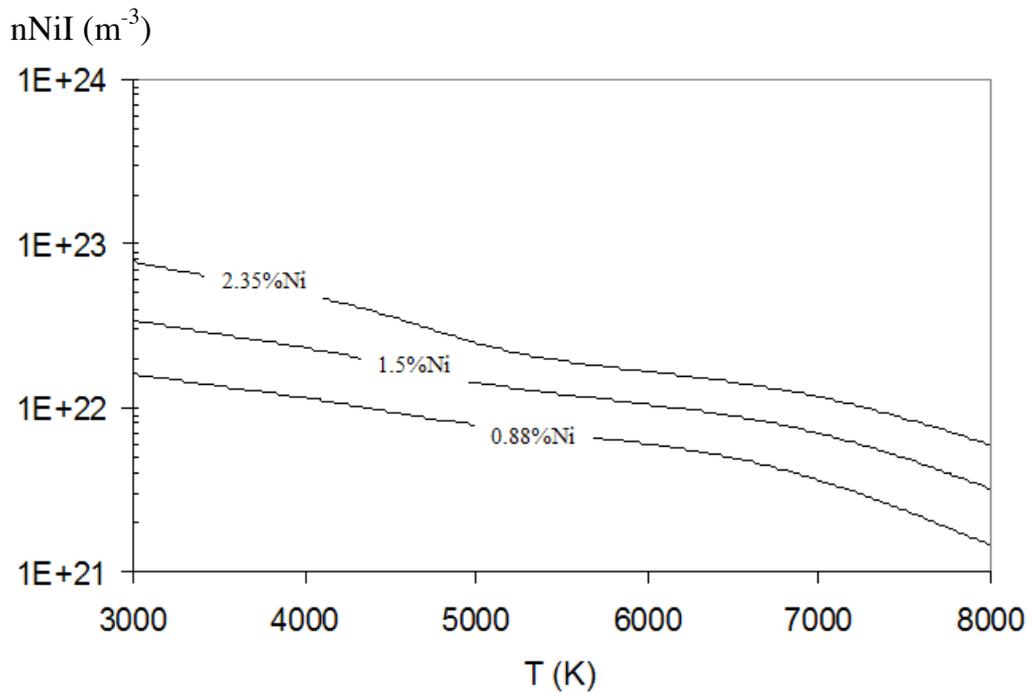


Figure III-17: Densité de NiI pour différentes proportions initiales de nickel

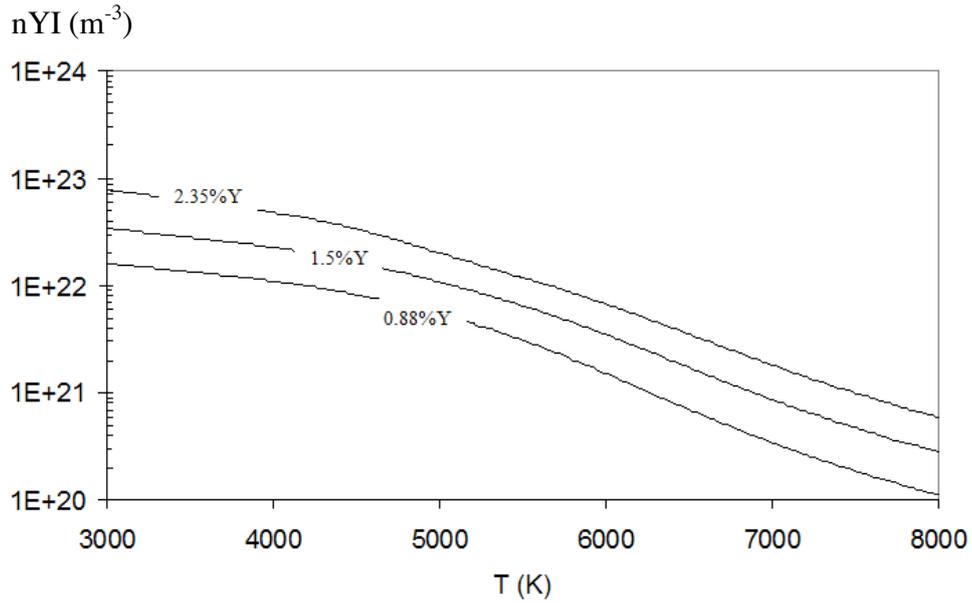


Figure III-18: Densité de YI pour différentes proportions initiales d'yttrium

Sur les figures III-19 et III-20, nous avons tracé l'évolution du rapport de concentration $[CI]/[NiI]$ et $[CI]/[YI]$ pour les trois proportions considérées. On peut constater que dans la gamme de température 3000K-7000K, la variation de ces rapports est peu sensible vis-à-vis des proportions initiales de carbone, d'yttrium et de nickel considérées. En effet, dans cette gamme de température, ces rapports présentent un très faible écart entre eux pour deux proportions extrêmes (75%C et 28%C).

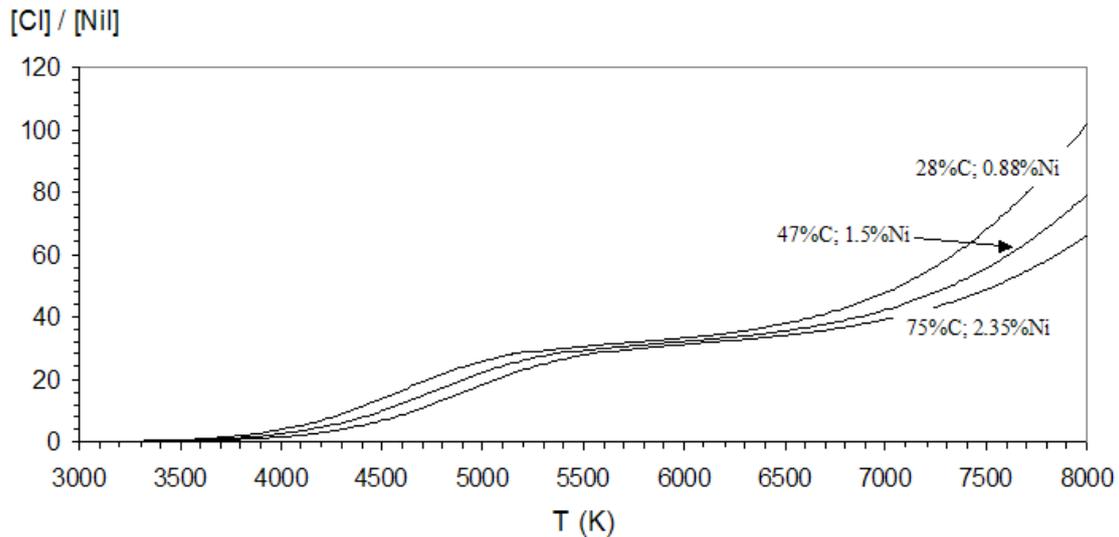


Figure III-19 : Rapport $[CI]/[NiI]$ en fonction des proportions initiales de carbone, d'yttrium et de carbone

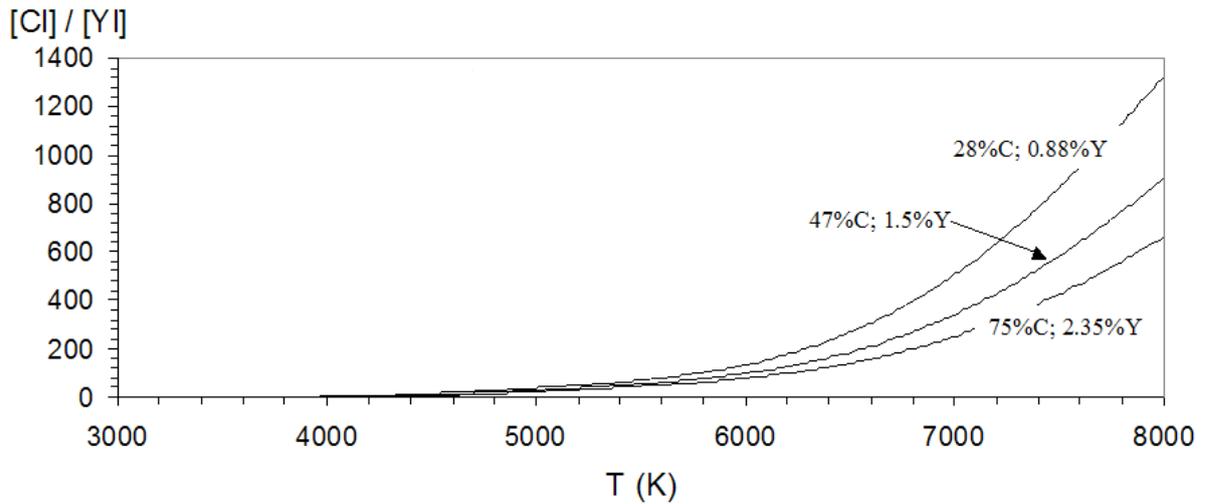


Figure III-20 : Rapport $[CI]/[YI]$ en fonction des proportions initiales de carbone, d'yttrium et de carbones

4. Conclusion

La méthode du calcul de composition est donc inadaptée à nos conditions opératoires pour remonter au rapport de concentration carbone/catalyseurs pour les raisons évoquées ci-dessus. Nous avons donc évalué le rapport CI/NiI à l'aide de la méthode décrite au paragraphe 2 (spectroscopie atomique). Nous verrons dans le chapitre IV que ce rapport déterminé avec cette méthode peut varier de trois ordres de grandeur d'une condition opératoire à l'autre.

Références Bibliographiques

- [Bu-1] A. Budo, *Z.Phys* **96**, 219 (1935)
- [Br-1] L. Brewer, L. Hagan, *High. Temp.Sci.*, **11**, 233 (1979)
- [Da-1] L. L. Danylewych, R.W.Nicholls, *Comm.Proc.R.Soc.Lond.*, **339**, 197 (1974)
- [Dr-1] H.W. Drawin, P.Felenboch « *Data for plasma in Local Thermodynamic Equilibrium* » Ed Gauthier-Villon, Paris (1965).
- [En-1] Endo et al, *J. Phys. Chem.* **96** (1992)
- [Ga-1] E.G. Gamaly, T.W. Ebbesen, *Phys. Rev. B* **52**, 2083 (1995)
- [Ko-1] I. Kovacs, *Rotational Structure in Spectra and of Diatomic Molecules* (1969)
- [La-1] H. Lange, K. Saidane, M. Razafinimanana and A. Gleizes, *J. Phys D: Appl.Phys.* **32**, 1024 (1999)
- [Ni-1] NIST Physical reference data. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/contents.html>
- [Os-1] Osawa et al, Full, *Sci. Technol.* **7**, 239 (1999).
- [Ph-1] J.G. Phillips, *Optical Spectrometric Measurements of High Temperatures*, Chicago : University of Chicago Press p 217 (1961).
- [Sa-1] K. Saidan. *Caractérisation expérimentale d'un plasma d'arc à électrodes de graphite dans l'hélium. Contribution à l'optimisation de la production des fullerènes*. Thèse de doctorat de l'Université Toulouse III- Paul Sabatier- France (1999).
- [Sc-1] C.D.Scott, S. Arepalli, P.Nikolaev, R.E. Smalley, *Appl. Phys. A* **72**, 573 (2001)
- [Sh-1] A. Shadee, *JQSRT*, **19**, 451 (1978)
- [Xi-1] Xia et al, *Phys Rev B* **61**, 11088 (2000)

Liste des figures

Figure III-1: Diagramme énergétique du radical C₂

Figure III-2: Emission radiative selon une direction privilégiée x

Figure III-3: Spectre de C₂ simulé pour T=3500K en présence d'une faible absorption.

Cas du graphite pur- 60kpa Hélium- 1 mm- 80A

Figure III-4: Spectre de C₂ simulé pour T=5000K en présence d'une très forte absorption. Cas du Ni/Y/Graphite- 60kpa Hélium- 5 mm- 80A

Figure III-5: Spectre de C₂ obtenu expérimentalement sur l'axe de la décharge en présence d'une faible absorption. Cas du graphite pur- 60kpa Hélium- 1 mm- 80A

Figure III-6: Spectre de C₂ obtenu expérimentalement sur l'axe de la décharge en présence d'une très forte absorption. Cas du Ni/Y/Graphite- 60kpa Hélium- 5 mm- 80A

Figure III-7: Diagramme de Boltzmann appliqué aux raies rotationnelles.

Figure III-8: Évolution du rapport de l'intensité du système (0,0) de C₂ à l'intensité de la tête de bande en fonction de l'épaisseur optique.

Figure III-9: Exemple de raies du CI observées entre 905 et 913 nm dans un plasma de Ni/Y/Graphite/He

Figure III-10: Exemple de raies du NiI observées entre 346 et 352 nm dans un plasma de Ni/Y/Graphite/He

Figure III-11: Emissivité du CI- Ni/Y/graphite, I=80A, d=5mm

Figure III-12: Emissivité du NiI- Ni/Y/graphite-I=80A, d=5mm

Figure III-13: Composition d'un plasma 70%He ; 28.24%C ; 0.88Ni ; 0.88Y

Figure III-14: Composition d'un plasma 50%He ; 47%C ; 1.5%Ni ; 1.5%Y

Figure III-15: Composition d'un plasma 20%He ; 75.34%C ; 2.35%Ni ; 2.35%Y

Figure III-16: Densité du CI pour différentes proportions initiales de carbone

Figure III-17: Densité du NiI pour différentes proportions initiales de nickel

Figure III-18: Densité du YI pour différentes proportions initiales d'yttrium

Figure III-19: Rapport [CI]/[NiI] en fonction des proportions initiales de carbone, d'yttrium et de carbone

Figure III-20: Rapport [CI]/[YI] en fonction des proportions initiales de carbone, d'yttrium et de carbones

Liste des tableaux

Tableau III-1: Constantes des raies atomiques neutres utilisées.

Chapitre IV : Résultats

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons présenter les résultats relatifs à l'influence des différents paramètres que nous avons fait varier (la distance interélectrode (d), le courant (I), le volume de la chambre d'arc (V), le gaz plasmagène et la granulométrie moyenne (ϕ) des poudres du carbone de remplissage), sur le rendement et la propreté des SWCNTs obtenus, sur les caractéristiques du plasma notamment les profils de température, de concentration de C_2 , du CI, du NiI, ainsi que le rapport de concentration $[CI]/ [NiI]$, et sur l'évolution temporelle de la température au voisinage de la T.A.

Dans la deuxième partie, nous discuterons des résultats relatifs à l'analyse MET et les caractéristiques du plasma et nous établirons les corrélations manifestes entre ceux-ci et la propreté ainsi que le rendement des SWCNTs. Nous discuterons également des gradients thermiques dans la région externe à l'arc et leur importance vis à vis du rendement et de la propreté des SWCNTs obtenus.

I- Influence des différents paramètres sur le rendement et la propreté des SWCNTs obtenus et sur les caractéristiques du plasma

1. Cas simples : anodes de référence

Nous avons choisi comme anode de référence, un barreau de graphite percé et rempli avec un seul élément de remplissage (poudres de nickel, d'yttrium ou de graphite ($\phi=100 \mu\text{m}$)) afin d'étudier son influence sur l'érosion de l'anode (région A) et les caractéristiques du plasma (région B) associées sans nous intéresser dans un premier temps à la morphologie des produits carbonés obtenus avec ces anodes. En effet, rappelons que la synthèse des SWCNTs est favorisée par l'utilisation d'un mélange de catalyseurs bimétalliques (e.g. Ni/Y, Ni/Co, Fe/Ni, Rh/Pd) [Wa2].

Les anodes de référence que nous avons définies dans nos conditions expérimentales sont les suivantes :

- Anode en graphite pur
- Anode (0.6%at Y; 99.4%at graphite)
- Anode (0.6%at Ni; 99.4%at graphite)
- Anode (0.6%at Fe; 99.4%at graphite)
- Anode (0.6%at Co; 99.4%at graphite)

Quelques caractéristiques physiques des différentes poudres de remplissage utilisées ainsi que les taux d'érosion moyens des anodes associées et ceux disponibles dans la littérature sont consignées dans le tableau IV-1.

Nous avons effectué ces mesures préliminaires sous les mêmes conditions: $I=80\text{A}$; $p=60\text{kPa}$ (Hélium) ; $d= 5 \text{ mm}$; $V=60\text{l}$.

Matière de remplissage	Conductivité thermique (W/(m.K à 300 K)) [Ro-1]	Résistivité électrique ($10^{-8} \Omega.m$ à 300 K) [Ro-1]	p (kW)	$\tau_{\text{érosion}}$ (mg/s)	Présence des différents dépôts
0.6%at Yttrium	17.2	59.6	~2.6	40	K, C, S: oui W: non
0.6%at Fer	80.2	9.98	~3	6.5 [Pa-1]	W, C, S: Non K: oui
0.6%at Nickel	90.7	7.2	~3	5	W, C, S: Non K: oui
0.6%at Cobalt	100	6.24	~3	4	W, C, S: Non K: oui
100%at Graphite	\perp plans graphènes: 5.7 // plans graphènes: 1950	\perp plans graphènes: 980 // plans graphènes: 4100	~3	3	W, C, S: Non K: oui

Tableau IV-1 : caractéristiques physiques des poudres de remplissage considérées et les taux d'érosion des anodes associées. Les puissances mentionnées sont des valeurs moyennes

1.1 Taux d'érosion moyen

L'érosion en présence du nickel, du cobalt ou du fer est faible et uniforme. En revanche, l'utilisation de l'yttrium entraîne une érosion rapide et non-uniforme. Ceci occasionne des instabilités plus ou moins importantes de l'arc dont les origines proviennent du fait que l'anode est constituée de plusieurs parties dont les propriétés physico-chimiques sont différentes. Le tableau IV-1 permet de faire le commentaire suivant :

L'érosion est la conséquence de deux phénomènes : i) l'accumulation de l'énergie plus ou moins importante à la surface de l'anode pour des faibles valeurs de la conductivité thermique qui entraîne une augmentation locale de la température à la surface de l'anode provoquant une érosion rapide, et ii) l'effet Joule qui est d'autant plus important que la résistivité électrique est élevée. Ce sont les raisons pour lesquelles la vitesse d'érosion en présence de l'yttrium est élevée (conductivité thermique faible et résistivité électrique élevée) et faible en présence des éléments dont la conductivité thermique est élevée et la résistivité électrique faible (graphite, nickel,..).

En outre, l'yttrium est un élément très combustible et facilement inflammable [At-1], ce qui contribue également à l'augmentation de la vitesse d'érosion de l'anode.

1.2 Caractéristiques du plasma : Profils de température, de concentration de C_2 et de CI

Nous avons reporté sur les figures IV-1, IV-2 et IV-3 les profils radiaux de la température et des concentrations de C_2 et du CI respectivement pour quelques anodes de références dont les éléments de remplissage présentent des propriétés physico-chimiques différentes à savoir :

- 0.6%at Ni; 99.4%at graphite
- 0.6%at Y; 99.4%at graphite
- graphite pur ($\phi=100\mu\text{m}$)

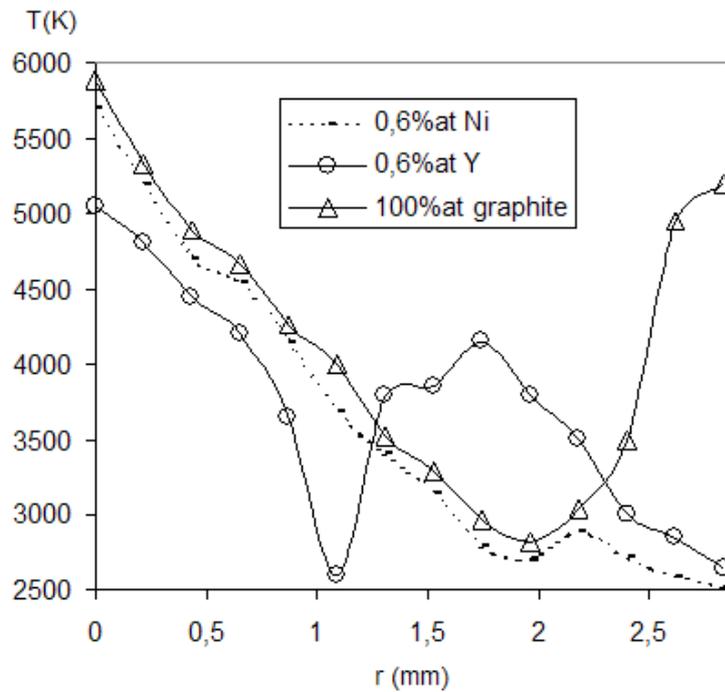


Figure IV-1 : Profils de température pour trois types d'anode: 99.4%at graphite/ 0.6%at Y, graphite/ 0.6%at Ni et graphite pur

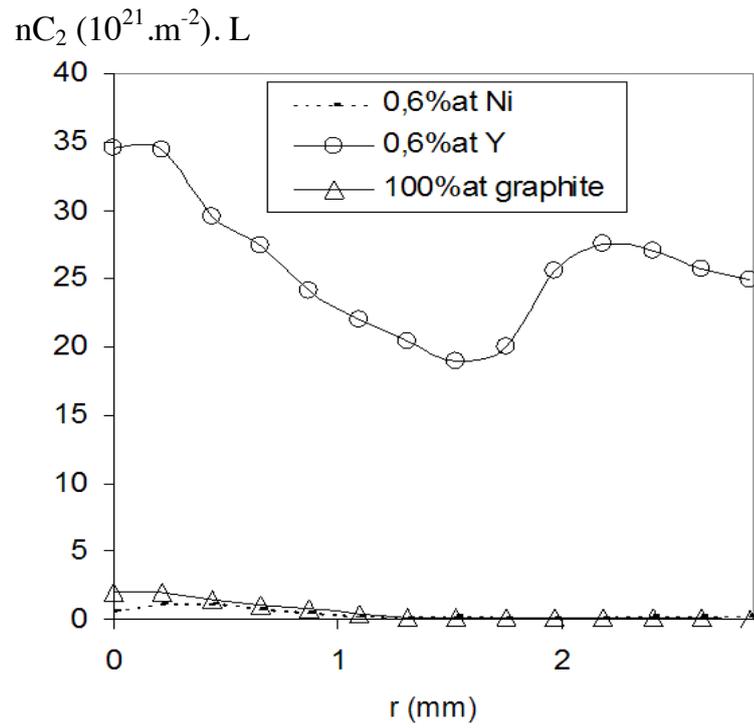


Figure IV-2 : Profils de densité de C_2 pour trois types d'anode: 99.4%at graphite/ 0.6%at Y, graphite/ 0.6%at Ni et graphite pur

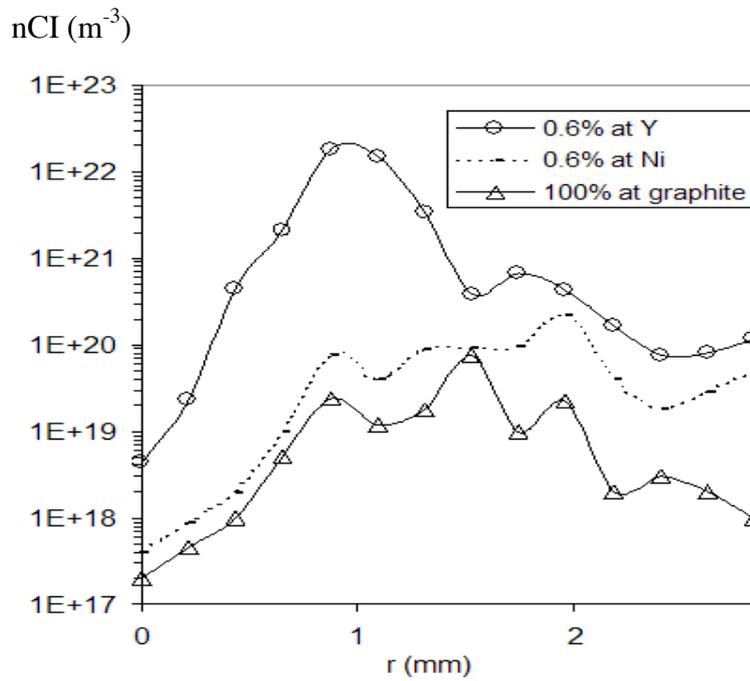


Figure IV-3 : Profils de densité de CI pour trois types d'anode: 99.4%at graphite/ 0.6%at Y; 99.4%at graphite/ 0.6%at Ni et graphite pur

Comme on peut le constater, les caractéristiques du plasma dépendent fortement du phénomène d'érosion de l'anode. On observe un refroidissement du plasma en présence des catalyseurs. D'une façon générale, deux mécanismes sont à l'origine de ce refroidissement :

- 1- les pertes radiatives dues à la présence des vapeurs de carbone et de catalyseurs dont les potentiels d'ionisation sont relativement faibles (11.26 eV pour le carbone, 7.63 eV pour le nickel et 6.21 eV pour l'yttrium contre 24.58 eV pour l'hélium). Elles sont d'autant plus importantes que le taux d'érosion de l'anode est élevée.
- 2- l'élargissement de la zone de conduction électrique dû à la conductivité électrique importante en présence des catalyseurs et du carbone en raison de leur potentiel d'ionisation faible par rapport à celui de l'hélium (gaz plasmagène).

1.2.1 En présence d'yttrium

On assiste dans ce cas à une décroissance monotone de la température avec un gradient de température de 2500K à 1mm près de l'axe de la décharge associé à une température axiale de l'ordre de 5000K. Le profil subit des instabilités à partir de $r=1\text{mm}$ jusqu'à la périphérie de la décharge en raison de l'érosion non uniforme dans ce cas.

Le profil de concentration de C_2 décroît d'une façon monotone jusqu'à $r=1.5\text{mm}$ pour enfin subir une montée jusqu'à la périphérie de l'arc. La concentration de CI est la plus importante parmi les trois cas envisagés (en moyenne $\sim 10^{21}/\text{m}^3$) avec un écart pouvant atteindre trois ordres de grandeurs en comparaison avec les autres cas étudiés.

1.2.2 En présence du Nickel ou du graphite

Les phénomènes d'instabilités sont nettement moins prononcés lors de l'utilisation d'éléments dont les conductivités thermiques sont relativement élevées notamment dans le cas des anodes remplies avec du nickel ou du graphite pur. L'érosion dans ces cas est uniforme. Ceci génère un plasma d'arc relativement stable dans le temps. Les profils de température décroissent d'une façon relativement monotone tout au long du rayon de la décharge avec un gradient de $\sim 1800\text{K}$ à 1mm près de l'axe de la décharge. Les concentrations de C_2 associées à ces deux cas sont constantes tout au long de la décharge et correspondent à une valeur moyenne de l'ordre de $1,5 \cdot 10^{21}/\text{m}^3$. Les profils de concentration du CI présentent un maximum de $10^{20}/\text{m}^3$ soit d'un ordre de grandeur inférieur en comparaison avec le cas de l'yttrium.

2. Influence de la distance interélectrode

2.1 Influence de la distance interélectrode sur les morphologies obtenues

Dans le tableau IV-2, nous avons reporté les résultats d'analyse au MET pour deux distances interélectrode $d=1$ et 5mm .

distance interélectrode	$d= 1 \text{ mm}$	$d= 5 \text{ mm}$
Présence des différents dépôts- Morphologies identifiées (MET)	T.A: absente Collerette: SWCNTs courts , en faisceaux ou isolés baignant dans du AC- particules de catalyseurs- POPAC- AC- MWS- SWNCs- fullerènes	T.A: absente Collerette: SWCNTs courts, en faisceaux ou isolés- particules de catalyseurs- POPAC- AC- MWS- SWNCs- fullerènes
Proportion en SWCNTs (volume)	20%	30%
Bilan de matière (par gramme d'anode érodé)	Collerette: 0.16 Dépôt à la cathode: 0.30 suie: 0.54	Collerette: 0.16 Dépôt à la cathode: 0.30 suie: 0.54

Tableau IV-2: Résultats obtenus pour $d=1$ et 5mm

Au premier abord, il est surprenant de constater une absence systématique de la toile d'araignée (T.A) dans les conditions expérimentales « standard » où la présence significative de ce dépôt a été reportée par d'autres auteurs [Pa-1][Jo-1][Jo-2]. Cette différence notable sera discutée ultérieurement dans la partie II du présent chapitre.

Les figures IV-4 et IV-5 montrent deux images à faible grandissement et représentatives des résultats des analyses réalisées au MET de deux échantillons en provenance des collerettes issues des deux expériences pour $d = 1$ et 5 mm respectivement. Nous avons mis en évidence pour $d=1 \text{ mm}$ une présence prépondérante de phases d'impuretés notamment des fullerènes, du POPAC, du MWS, du carbone amorphe (A.C) et des nanocapsules de carbone (SWNCs). Ces phases sont encore prépondérantes pour $d=5\text{mm}$. La principale amélioration constatée en considérant une distance interélectrode de 5 mm est l'augmentation du rapport SWCNTs/impuretés due à une augmentation de la proportion des SWCNTs dans la collerette. La proportion des SWCNTs pour $d=5\text{mm}$ est évaluée à 30% contre 20% pour $d=1\text{mm}$. Le bilan de matière reste cependant équivalent dans les deux cas.

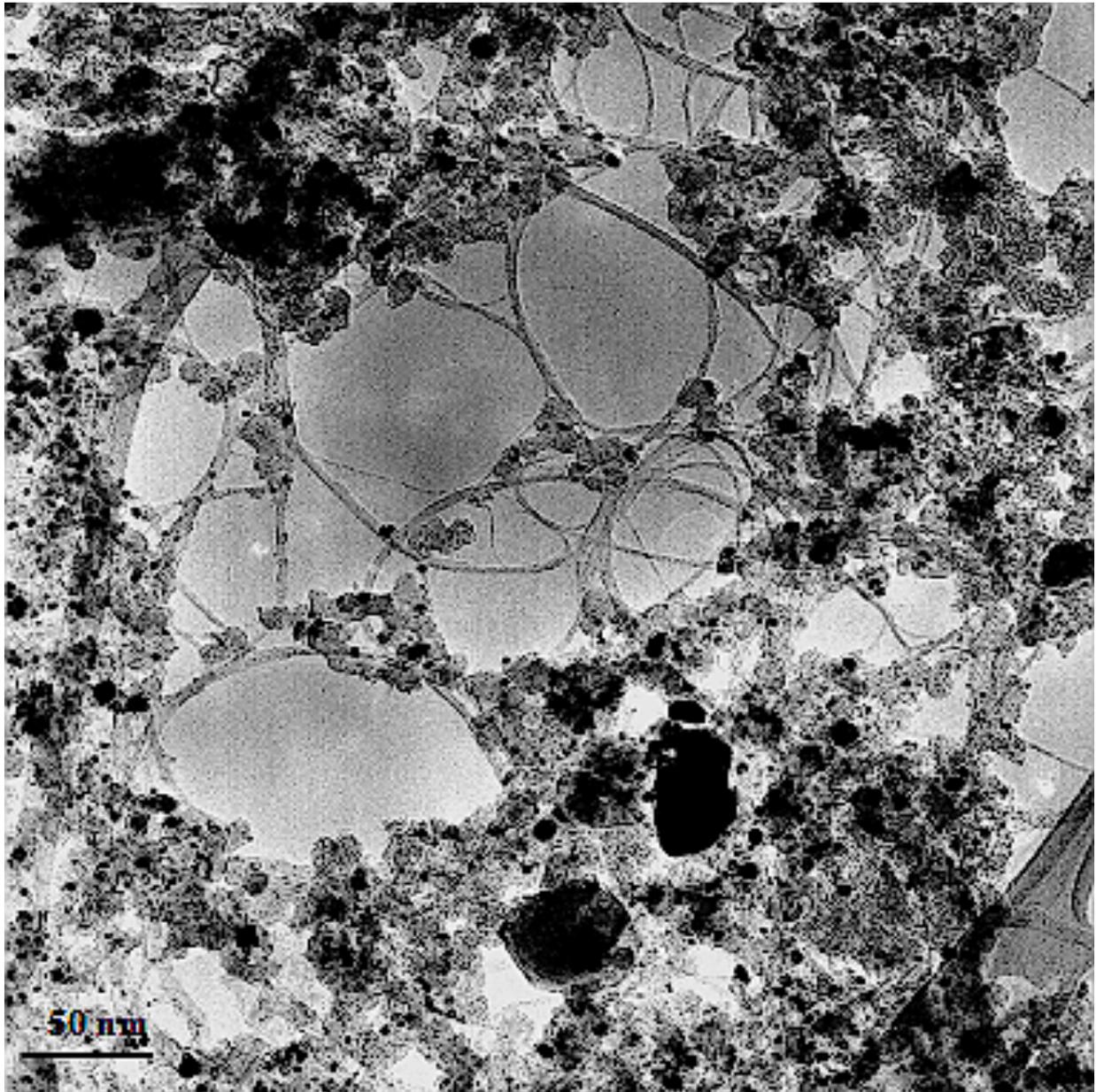


Figure IV-4 : Micrographie MET des phases identifiées dans la collerette pour $d=1$ mm.

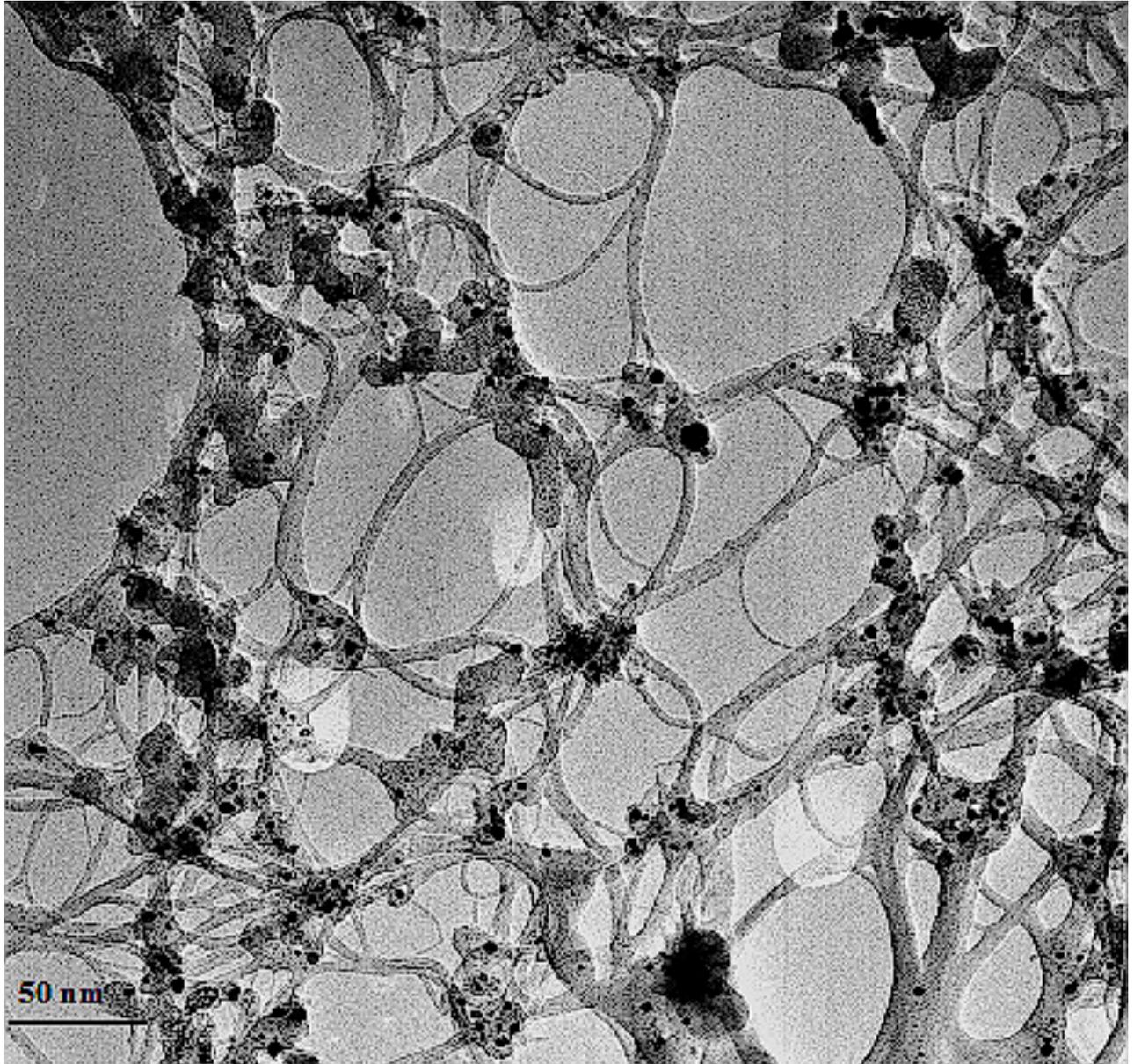


Figure IV-5 : Micrographie MET des phases identifiées dans la collerette pour $d=5$ mm.

2.2 Influence de la distance interélectrode sur l'érosion et les caractéristiques du plasma

Quelles que soient les conditions opératoires, il est impossible de contrôler le phénomène d'érosion du matériau d'anode qui résulte de l'interaction du plasma d'arc avec une anode constituée d'un mélange d'éléments dont les propriétés physico-chimiques sont différentes. Nous proposons dans ce qui va suivre trois modes susceptibles de gouverner l'érosion du matériau d'anode pour les raisons suivantes:

- 1- la grande variété des phases carbonées que nous avons rencontrée dans un même dépôt pour $d=1$ et 5mm (tableau IV-2) laisse supposer que durant une même expérience, sont réunies les différentes conditions favorables à la formation de ces phases (SWCNTs, fullerènes, SWNCs, MWS, AC, POPAC.).
- 2- l'examen systématique de l'anode résiduelle après extinction de l'arc a révélé pour $d=1$ et 5mm , une anode dont la face supérieure directement en contact avec l'arc n'est plus plane mais biseautée et dont le trou servant de remplissage est vidé de son contenu (Ni+Y+poudre de graphite). En revanche, comme nous le verrons un peu plus loin dans ce chapitre, ce phénomène est systématiquement inexistant lors de l'utilisation des poudres fines notamment le graphite ($\phi < 1\mu\text{m}$) et le diamant ($\phi \sim 1\mu\text{m}$).

2.2.1 Les trois modes d'érosion

Mode 1 : Evaporation de la matière de remplissage

Dans ce mode d'érosion, il y a évaporation du mélange des poudres (Ni+Y+graphite) se trouvant dans le trou coaxial du barreau en graphite. En réalité, la partie annulaire de l'anode (graphite homogène pur) tend à s'éroder moins rapidement que sa partie centrale (poudres) en raison de sa conductivité thermique relativement élevée. La présence du trou vide dans l'anode résiduelle après extinction de l'arc confirme l'existence ce mode d'érosion. Ce constat nous amène à faire les commentaires suivants:

Les pourcentages atomiques prédéfinis initialement dans l'anode hétérogène (0,6%at Ni, 0,6%at Y, 98,8% at graphite) ne sont plus respectés dans ce mode d'érosion. Nous avons calculé les nouveaux pourcentages atomiques ne prenant pas en compte la quantité de matière

de carbone provenant de la partie annulaire de l'anode (car elle est faiblement érodée). Ainsi nous obtenons un mélange de poudres de remplissage dont la composition est de 94%at graphite et 6%at de catalyseurs. Aucun résultat correspondant à ces proportions n'est considéré dans la littérature, les proportions de dopants utilisées classiquement ne dépassent guère les 2%. La prépondérance de ce mode d'érosion peut alors expliquer en partie l'obtention d'un rendement faible en SWCNTs (20% en volume) et des phases carbonées très variées pour $d=1$ et 5mm en utilisant une granulométrie moyenne de graphite de $100 \mu\text{m}$.

Mode 2 : Erosion de la partie annulaire en graphite

Ce mode d'érosion ne concerne que la partie annulaire suite à l'absence de la poudre de remplissage. Ainsi l'énergie est principalement déposée à la surface de l'anode en graphite. Nous nous trouvons par conséquent dans des conditions opératoires favorables à la formation des nanocapsules de carbone et des fullerènes (plasma constitué de mélange hélium-carbone) et non pas à celles des SWCNTs [Sa-3][Wa-1][No-1]. En effet, la synthèse des SWNCs par vaporisation d'une cible de graphite sous atmosphère d'hélium utilisant un dispositif d'ablation laser CO_2 a été reporté dans la littérature avec un rendement pouvant atteindre 70% [Wa-1]. Aussi, la synthèse des fullerènes déjà réalisée dans notre équipe s'effectue naturellement dans un plasma d'hélium et de carbone avec un rendement optimal de 12% [Sa3]. Ainsi, la prépondérance de ce mode d'érosion pour $d=1$ et 5mm est confirmée par la présence prépondérante de fullerènes et des SWNCs.

Mode 3: Erosion uniforme

Une fois la partie homogène de l'anode érodée (partie annulaire sans matière de remplissage), il est tout à fait possible d'assister à une érosion assez uniforme de l'ensemble poudres de remplissage + partie homogène de l'anode, respectant ainsi les pourcentages atomiques prédéfinis au départ (~99%at carbone et 1%at catalyseurs) en favorisant ainsi la formation des SWCNTs. Par ailleurs, il est important de signaler que ces trois modes d'érosion peuvent avoir lieu d'une façon tout à fait aléatoire. Il est possible qu'une fois l'arc établi, nous assistons soit :

- à une érosion uniforme de l'anode suivie du départ de la poudre de remplissage et ensuite l'érosion de la partie annulaire en graphite pur.

- au départ de la poudre de remplissage en début du phénomène d'arc suivi de l'érosion de la partie annulaire suivie d'une érosion uniforme.

2.2.2 Distance interélectrode $d=1\text{mm}$ (condition standard)

2.2.2.1 Erosion de l'anode

L'érosion pour $d=1\text{mm}$ est tout à fait aléatoire avec un taux moyen d'environ 33mg/s . Compte tenu des trois modes d'érosion proposés qui gouvernent ce cas, les caractéristiques du plasma ne peuvent pas être reproductibles. En effet, chaque mode d'érosion correspond à une puissance d'arc bien déterminée et donc à une composition du plasma différente de celle engendrée par un autre mode. Il en résulte un plasma plus ou moins contaminé en vapeurs de carbone et de catalyseurs ; ceci conduit à des profils de température, de concentration de C_2 , de CI et de NiI dépendant du mode d'érosion actif au moment où on effectue l'acquisition du spectre expérimental. La figure IV-6 illustre les fluctuations de l'évolution temporelle de la tension d'arc observées lors d'une séquence en utilisant des poudres de graphite de granulométrie moyenne de $100\mu\text{m}$.

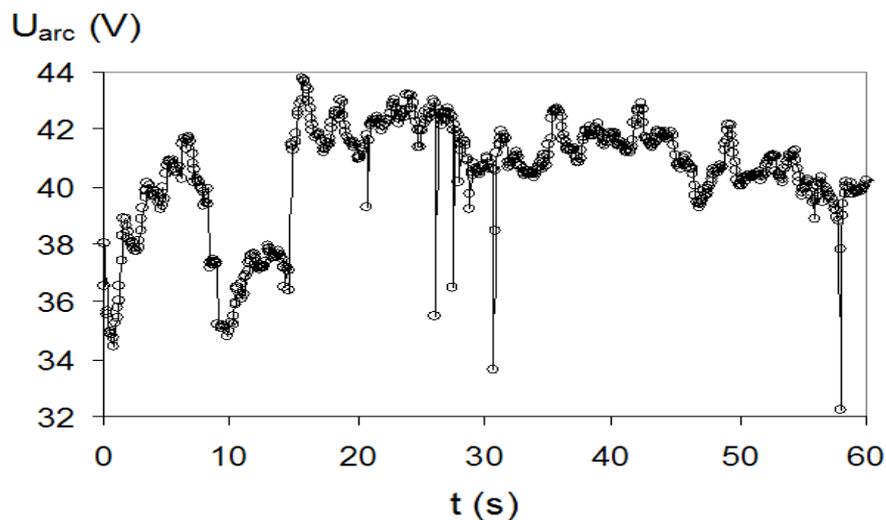


Figure IV-6: Evolution temporelle de la tension d'arc, $d=1\text{mm}$, $I=80\text{A}$, 60kpaHe , $\phi=100\mu\text{m}$

2.2.2.2 Caractéristiques du plasma

Sur les figures IV-7 et IV-8 nous avons reporté trois profils de température et les trois profils de concentration de C_2 associés. Ils sont obtenus avec la même anode lors d'une même expérience à trois intervalles de temps.

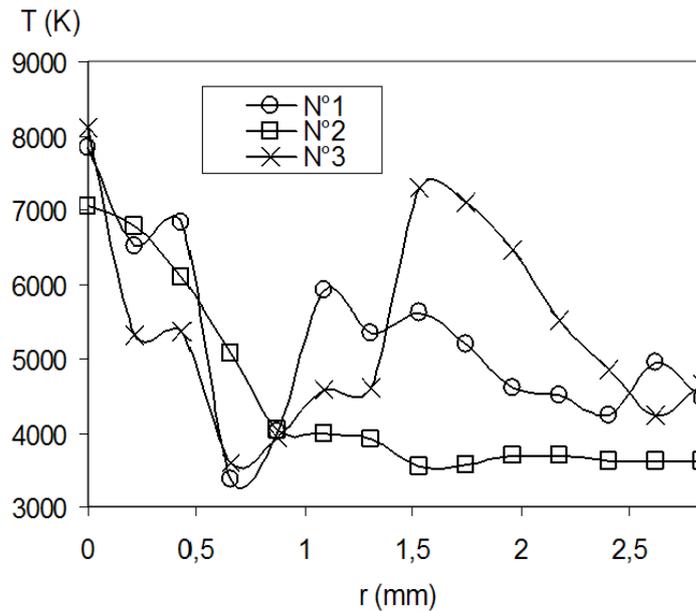


Figure IV-7 : Profils de température pour trois acquisitions espacées dans le temps, $d=1\text{mm}$, $I=80\text{A}$, 60kpa (He), $\phi=100\mu\text{m}$

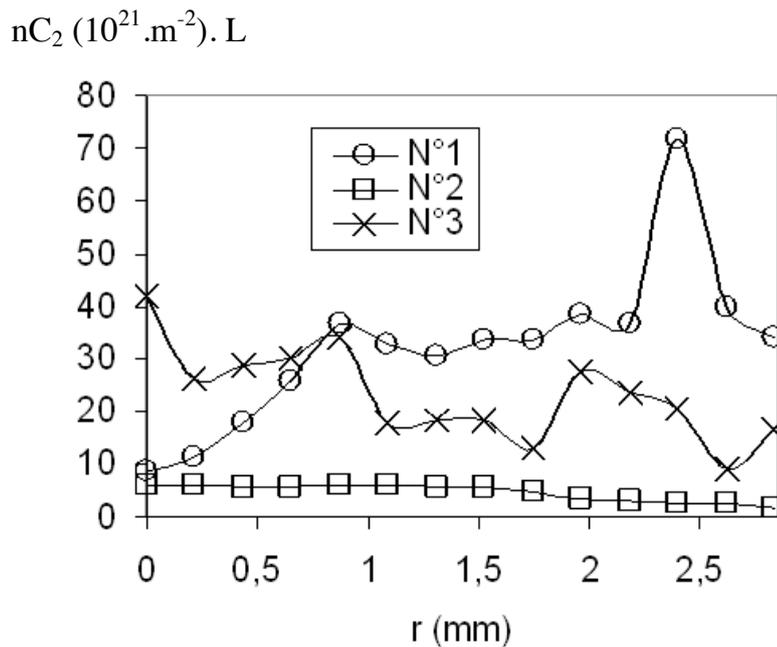


Figure IV-8: Profils de densité de C_2 pour trois acquisitions espacées dans le temps, $d=1\text{mm}$, $I=80\text{A}$, 60kpa (He), $\phi=100\mu\text{m}$

On peut noter que les trois profils sont manifestement différents.

En considérant chaque profil individuellement, nous pouvons noter les fluctuations tout au long de la décharge aussi bien sur la température que sur la densité de C_2 , plus marquées pour les acquisitions N°1 et N°3. On observe un fort gradient de température (de l'ordre de 4000K à $r \sim 0.5\text{mm}$) associé à une température axiale de 8000K dans ces cas avec des fluctuations prononcées jusqu'à la périphérie de la décharge. L'écart en température pour les différentes acquisitions peut atteindre 4000K comme c'est le cas pour les acquisitions N°2 et N°3 à $r=1,5\text{mm}$. L'écart en concentration de C_2 pour ces mêmes acquisitions peut être d'un facteur 4.

L'acquisition N°2 présente un profil de température décroissant d'une façon monotone avec un gradient de température d'environ 3000K à 1 mm près de l'axe de la décharge associé à une température axiale de 7000K. Le profil présente ensuite peu de fluctuations jusqu'à la périphérie de la décharge. Ce profil est associé à une concentration de C_2 relativement constante tout au long de la décharge, ce qui laisse supposer que le profil N°2 correspond à un mode d'érosion uniforme.

Sur les figures IV-9, IV-10 et IV-11, nous avons reporté les profils de concentration de CI, NiI ainsi que le rapport de leur concentration respectivement pour trois acquisitions espacées dans le temps. Comme pour les profils de température et de densité de C_2 , nous pouvons noter les fluctuations dans un même profil. Les écarts en concentration entre les différents profils peuvent être de deux ordres de grandeur. Les valeurs des concentrations du CI pour les trois profils ne dépassent pas une valeur moyenne de $10^{20} \cdot \text{m}^{-3}$. Quant aux profils de concentration du NiI, ils ne dépassent pas une valeur de $10^{15} \cdot \text{m}^{-3}$. Les profils du rapport de concentration $[\text{CI}] / [\text{NiI}]$ présentent des fluctuations tout au long du rayon de la décharge et peuvent présenter deux ordres de grandeurs d'écart. Ceci traduit de l'érosion non uniforme et montre que la composition du plasma varie d'une façon tout à fait aléatoire.

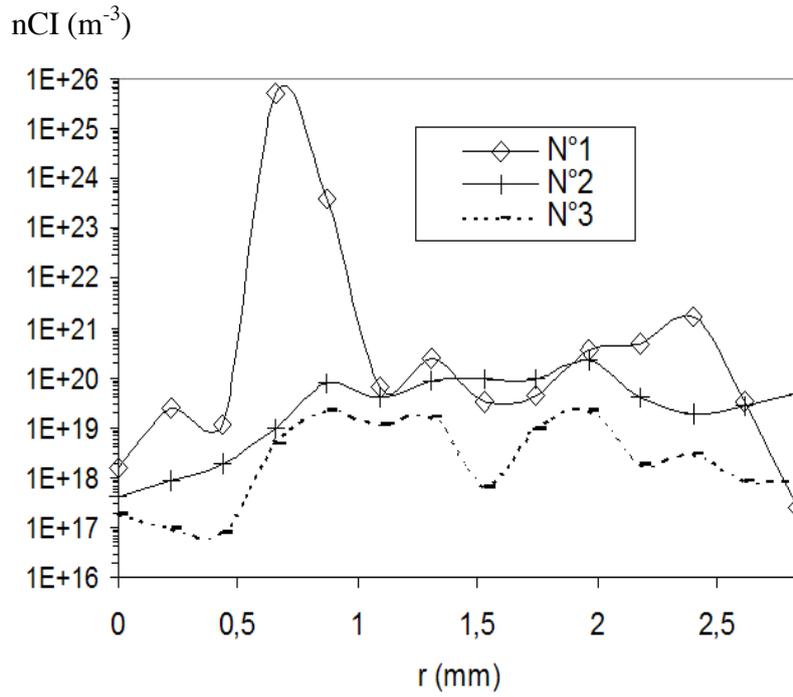


Figure IV-9: Profils de concentration du CI pour trois acquisitions espacées dans le temps, $d=1\text{mm}$, $I=80\text{A}$, 60kpa (He), $\phi=100\mu\text{m}$

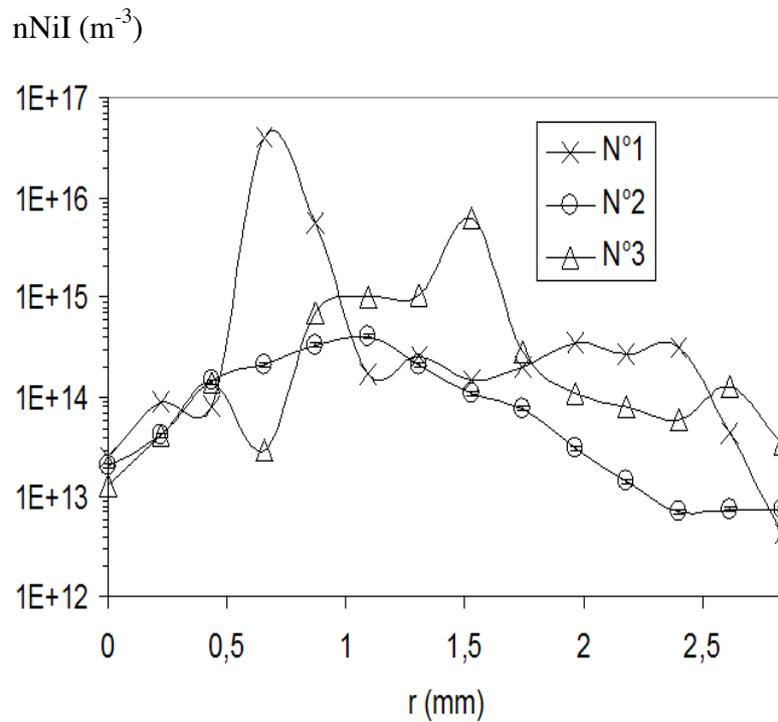


Figure IV-10: Profils de concentration du CI pour trois acquisitions espacées dans le temps, $d=1\text{mm}$, $I=80\text{A}$, 60kpa (He), $\phi=100\mu\text{m}$

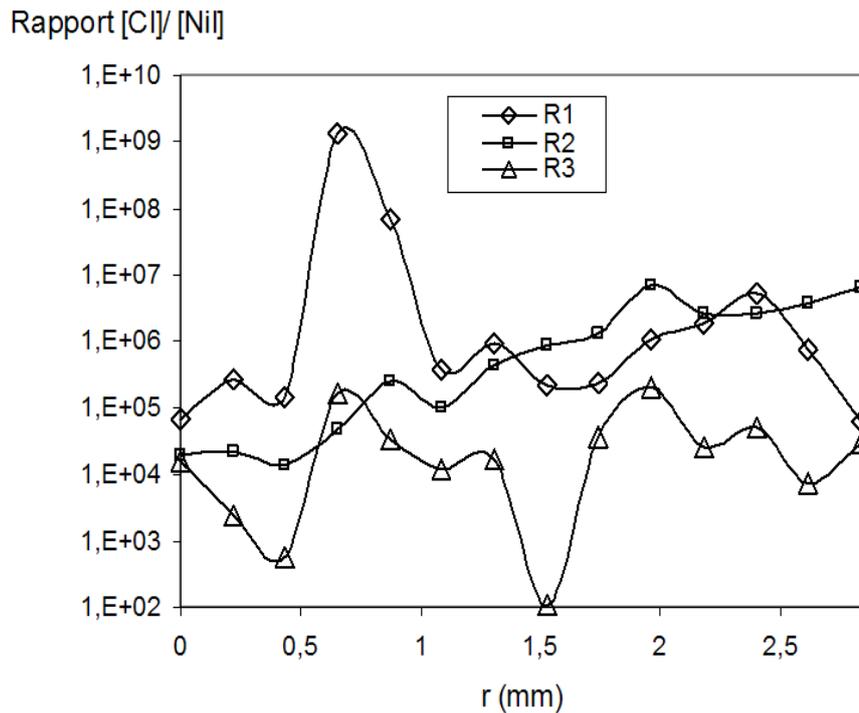


Figure IV-11: Profils du rapport de concentration CI/NiI pour trois acquisitions espacées dans le temps, $d=1mm$, $I=80$, $60kpa$ (He), $\phi=100\mu m$

2.2.3 Distance interélectrode $d=5mm$

Nous présentons dans cette partie les caractéristiques du plasma pour une distance interélectrode de 5 mm. Le taux d'érosion moyen mesuré dans ce cas est de 35mg/s.

2.2.3.1 Erosion de l'anode

Sur la figure IV-12, nous avons reporté l'évolution temporelle de la tension d'arc tout au long de l'expérience. Globalement, on peut remarquer des valeurs plus élevées que celles correspondant à $d=1mm$ (40V en moyenne contre 44V pour $d=5mm$). En effet, l'augmentation de la distance interélectrode entraîne l'augmentation du champ électrique et donc de la tension d'arc ; l'énergie transférée à l'anode est alors plus importante et entraîne une vitesse d'érosion plus rapide. Les instabilités du plasma sont moins prononcées par rapport à ($d=1mm$) et conduisent à une érosion plutôt uniforme.

L'examen de l'anode résiduelle après extinction de l'arc a révélé dans certains cas une anode biseauté et vidée de ses poudres de remplissage.

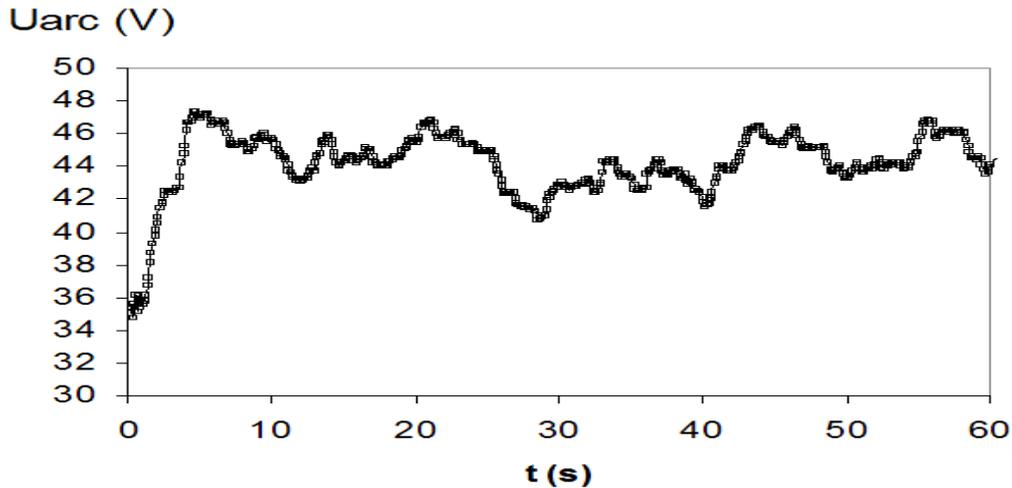


Figure IV-12 : Evolution temporelle de la tension d'arc, $d=5\text{mm}$, $I=80\text{A}$, 60kpaHe , $\phi=100\mu\text{m}$

2.2.3.2 Caractéristiques du plasma

Sur les figures IV-13 et IV-14 nous avons reporté les profils radiaux de température et de densité de C_2 pour deux acquisitions différentes obtenues avec la même anode pour une distance interélectrode de 5 mm.

On peut noter que les fluctuations des profils de température sont manifestement moins prononcées par rapport à $d=1\text{mm}$. En effet, on assiste pour les deux acquisitions à une décroissance monotone et à un gradient de température d'environ 2200K à 1mm près de l'axe de la décharge, associé à des températures axiales plus faibles (6200K et 6700K). Par ailleurs, l'évolution de la température jusqu'à la périphérie de la décharge est quasiment monotone avec un écart maximal entre les deux profils d'environ 500K (~8%).

Les profils radiaux de concentration de C_2 pour les deux acquisitions sont à peu près similaires entre $r=0.5\text{mm}$ et $r=2.5\text{mm}$. On n'observe pas de fluctuations prononcées dans chacun des deux profils comme dans le cas $d=1\text{mm}$.

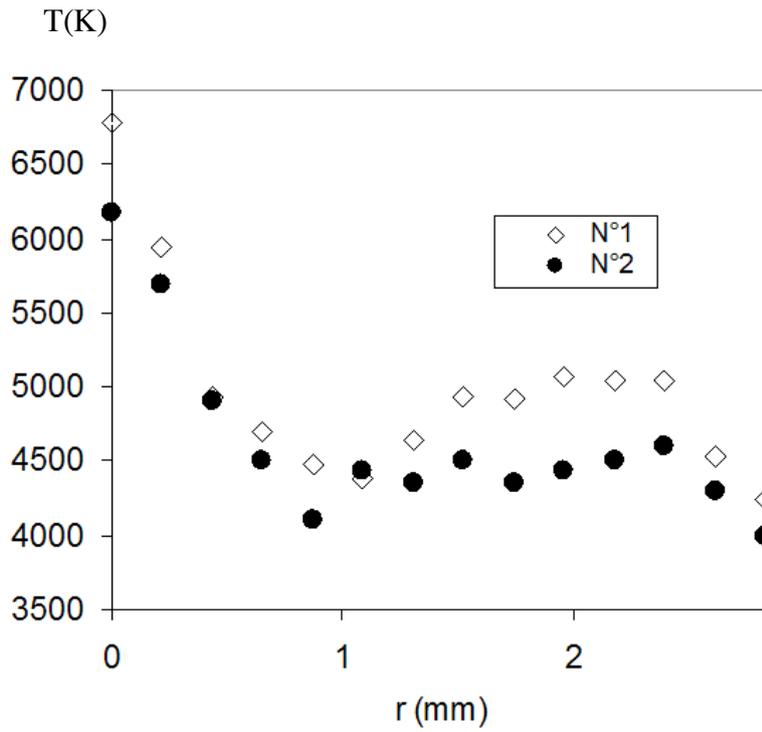


Figure IV-13: Profils de température pour deux acquisitions espacées dans le temps, $d=5\text{mm}$, $I=80\text{A}$, 60kpa (He), $\phi=100\mu\text{m}$

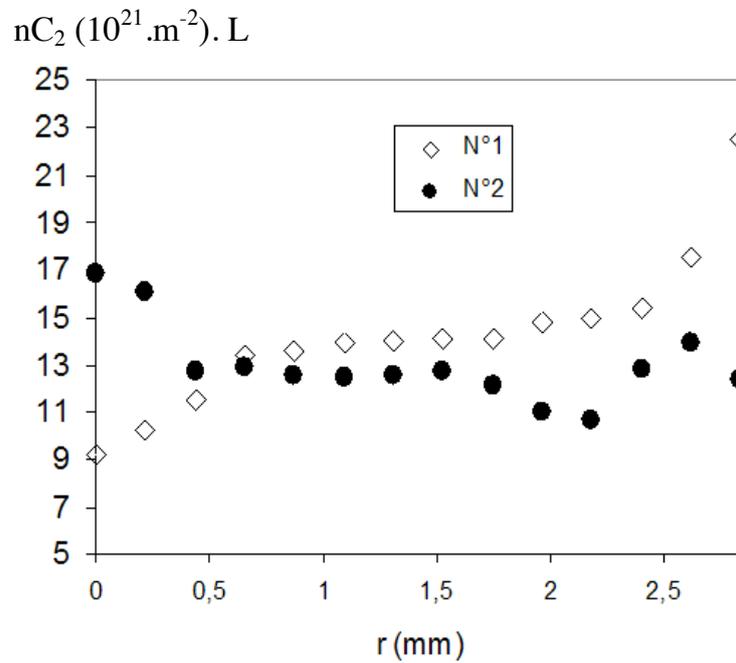


Figure IV-14: Profils de concentration de C₂ pour deux acquisitions espacées dans le temps, $d=5\text{mm}$, $I=80\text{A}$, 60kpa (He), $\phi=100\mu\text{m}$

Les figures IV-15, IV-16 et IV-17 montrent les profils radiaux de concentration du CI, du NiI ainsi que de leur rapport. On assiste d'une façon générale à des concentrations de $[CI] > 10^{20} \cdot m^{-3}$ et de $[NiI] > 10^{13} \cdot m^{-3}$ avec des valeurs pouvant atteindre $10^{23} \cdot m^{-3}$ et $10^{15} \cdot m^{-3}$ respectivement. Contrairement au cas $d=1mm$, les profils de $[CI]$ et de $[NiI]$ ne subissent pas de fluctuations prononcées.

Le rapport de concentration $[CI]/[NiI]$ varie entre 10^6 et 10^8 pour $d=5mm$ alors qu'il ne dépasse guère la valeur de 10^6 pour $d=1mm$.

D'après ces commentaires, nous pouvons constater que pour $d=5mm$, on favorise une certaine stabilité de l'arc et une homogénéisation du plasma. Il en résulte alors une distribution relativement uniforme de CI et de NiI dans le plasma.

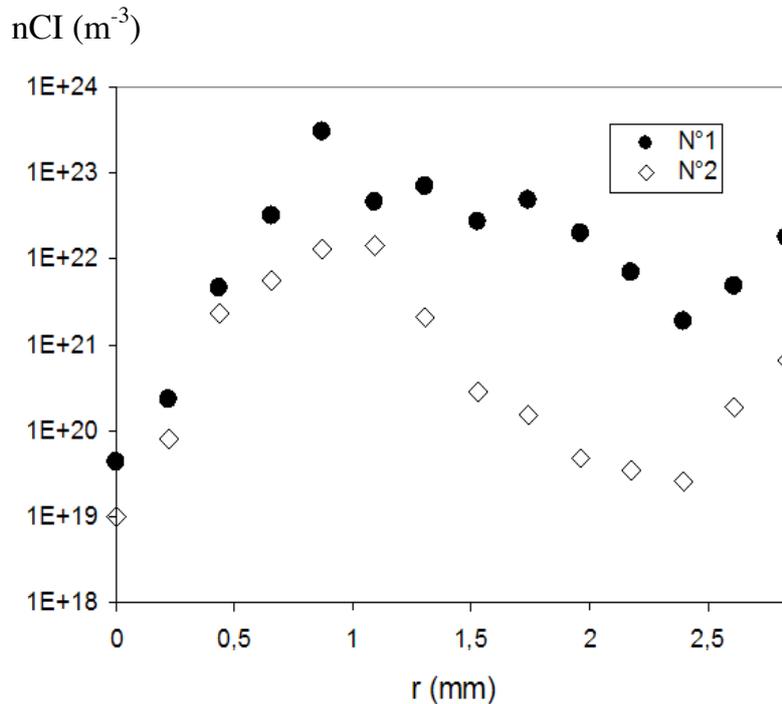


Figure IV-15: Profils de concentration du CI pour trois acquisitions espacées dans le temps, $d=5mm$, $I=80A$, $60kpa$ (He), $\phi=100\mu m$

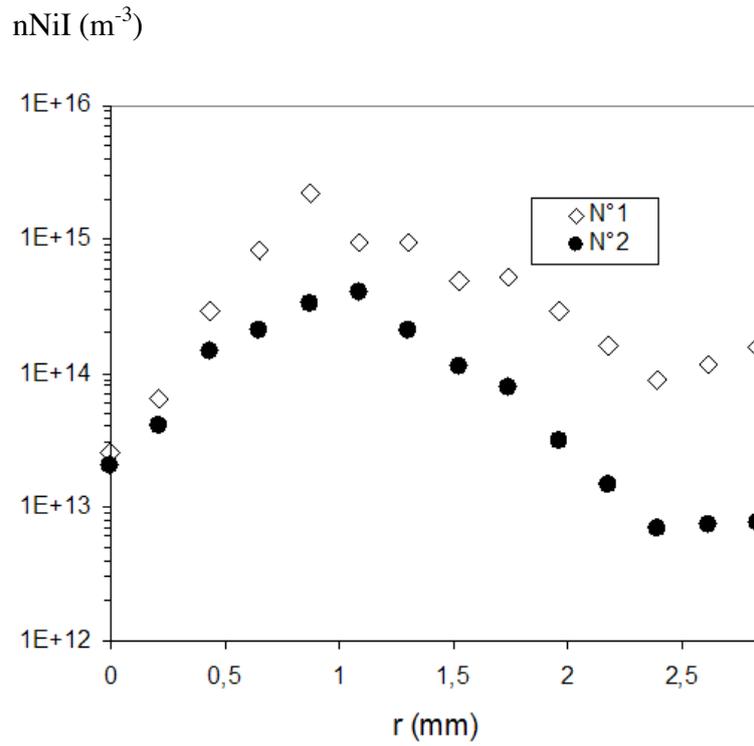


Figure IV-16: Profils de concentration du NiI pour trois acquisitions espacées dans le temps, $d=5mm$, $I=80A$, $60kpa$ (He), $\phi=100\mu m$

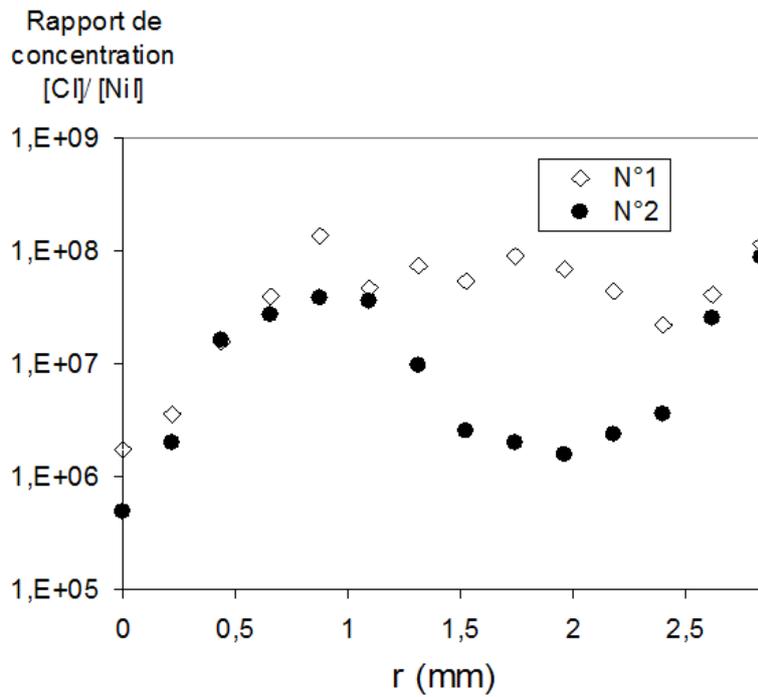


Figure IV-17: Profils du rapport de concentration CI/NiI pour trois acquisitions espacées dans le temps, $d=5mm$, $I=80$, $60kpa$ (He), $\phi=100\mu m$

2.2.3.3 Evolution temporelle de la température au voisinage de la T.A

La figure IV-18 montre l'évolution temporelle de la température au voisinage de la T.A. On peut noter un échauffement plus rapide pour $d=5\text{mm}$ ($\sim 400^\circ\text{C}$ à $t=5\text{s}$) contre 120°C pour $d=1\text{mm}$. On assiste à des températures nettement plus élevées pour $d=5\text{mm}$ pour les raisons suivantes :

- les phénomènes de convection naturelle sont plus importants pour $d=5\text{mm}$.
- la concentration du CI dans le plasma nettement plus élevée dans le cas de $d=5\text{mm}$ met en jeu des pertes radiatives plus importantes ce qui a pour conséquence un échauffement plus important de la zone externe au plasma. Ceci est confirmé par le profil de température pour $d=1\text{mm}$ (figure IV-7) mettant en jeu des températures supérieures à celles correspondant à $d=5\text{mm}$.

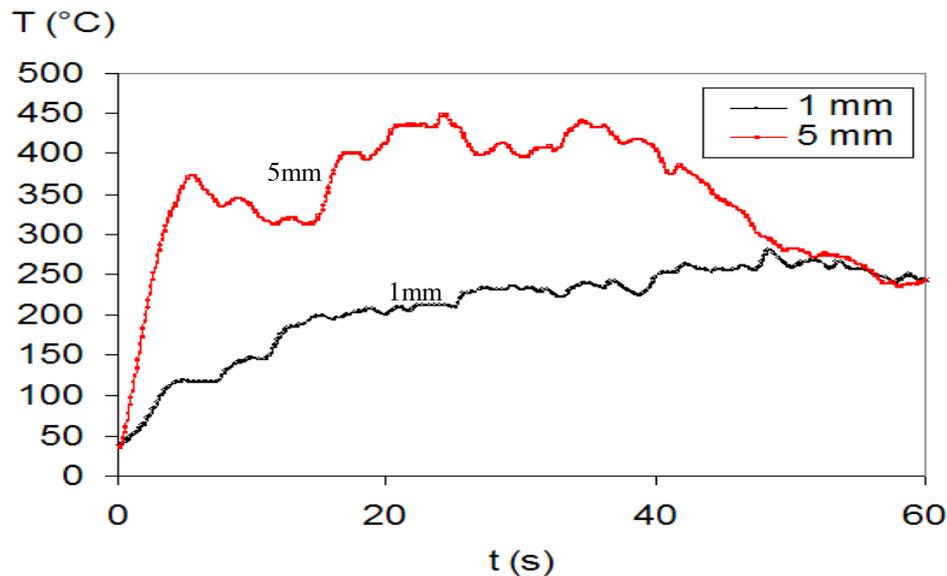


Figure IV-18 : Evolution temporelle de la température au voisinage de la T.A, $d=1$ et 5mm , $I=80\text{A}$, 60kpa He , $\phi=100\mu\text{m}$

3. Influence du courant

3.1 Influence du courant sur les morphologies obtenues

Dans le tableau IV-3 nous avons reporté les résultats d'analyse au MET pour trois courants (70, 80 et 90A) et pour $d=5$ mm.

Pour des courants inférieurs à 70A, l'érosion est très faible. Aucune analyse au MET n'a été effectuée dans ces conditions. Egalement, aucune analyse n'a été effectuée pour un courant de 100A en raison de la cassure de l'anode due à l'augmentation brutale de la pression de vapeur des catalyseurs présents dans l'anode.

L'absence de la T.A est systématique pour les trois courants pour un volume de la chambre à arc de 60l. Aucune amélioration liée au rendement et à la propreté des SWCNTs en provenance de la collerette n'a été mise en évidence dans cette gamme de courant. En effet, l'analyse au MET a plutôt montré la prépondérance des mêmes phases d'impuretés (SWNCs, CA, fullerènes, POPAC, MWS) déjà mises en évidence dans la section 2.2.3 pour $d=5$ mm avec un rendement similaire en SWCNTs (30% en volume). En outre, le bilan de matière est équivalent pour les trois cas.

Intensité (A)	Présence des différents dépôts	Proportion en SWCNTs (volume)	Bilan de matière (par gramme d'anode érodé)
70	K, C, S: oui T.A: non	30%	Collerette: 0.16 Dépôt à la cathode: 0.30 suie: 0.54
80	K, C, S: oui T.A: non	30%	Collerette: 0.16 Dépôt à la cathode: 0.30 suie: 0.54
90	K, C, S: oui T.A: non	30%	Collerette: 0.16 Dépôt à la cathode: 0.30 suie: 0.54

Tableau IV-3 : Résultats obtenus pour $d=5$ mm et $I=70, 80$ et 90A

3.2 Influence du courant sur les caractéristiques du plasma

Dans le tableau IV-4 nous avons reporté les résultats relatifs aux trois courants (70, 80 et 90A) pour une distance interélectrode de 5mm.

Intensité du courant (A)	Puissance d'arc (kW)	$\tau_{\text{érosion}}$ (mg/s)
70	3	32
80	3,4	35
90	4	38

Tableau IV-4 : Résultats obtenus pour différentes valeurs du courant I

On peut noter que le taux d'érosion est d'autant plus élevé que le courant est élevé.

Nous avons reporté sur la figure IV-19 les profils de température pour différentes acquisitions espacées dans le temps durant une même expérience pour un courant de 90A. On peut observer l'existence d'écarts importants d'un profil à l'autre pouvant atteindre 3000K environ. On observe également des gradients de température entre 1500K et 3000K à 1mm près de l'axe de la décharge associée à des températures axiales comprises entre 5000K et 8000K. On peut donc conclure que la modification du courant ne permet pas d'assurer une certaine stabilité de l'arc afin d'améliorer le rendement et la propreté des SWCNTs obtenus.

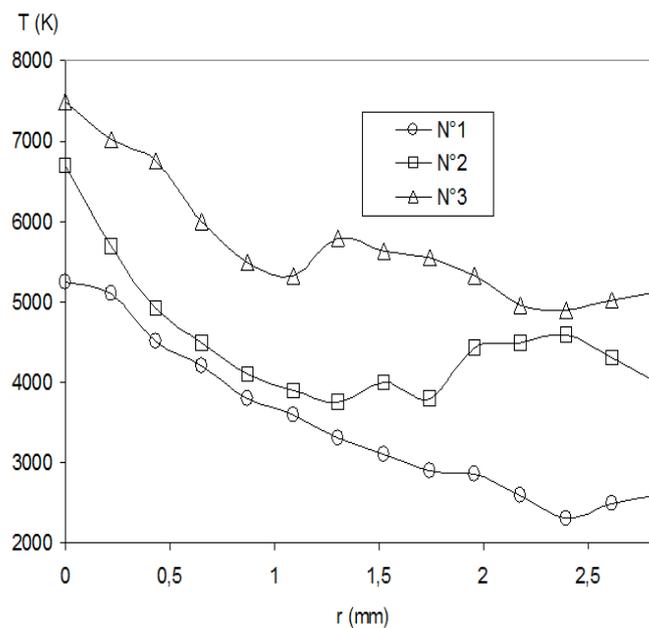


Figure IV-19: Profils de température pour trois acquisitions espacées dans le temps. Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu\text{m}$) $d=5\text{mm}$, $I=90\text{A}$, 60kpa (He).

4. Influence du gaz plasmagène

4.1 Influence de l'azote sur les morphologies obtenues

Il est reporté dans la littérature que l'utilisation de l'azote comme gaz tampon combiné au CH₄ limite la formation du carbone amorphe dans les suies formées en accélérant le taux de diffusion du carbone dans le catalyseur en phase liquide [Wa-1]. Par ailleurs, des travaux de simulation numérique à partir d'un modèle hydrodynamique corrélé à des résultats expérimentaux ont montré l'avantage lié à l'utilisation de l'hélium par rapport à l'argon comme gaz plasmagène. En effet, l'hélium permet une répartition de la chaleur dans le réacteur relativement uniforme [Ti-1].

Nous avons reporté dans le tableau IV-5 les résultats obtenus en utilisant l'azote comme gaz plasmagène pour une distance interélectrode de 5 mm.

	Présence des différents dépôts- Morphologies (MET)	Proportion en SWCNTs (volume)	Bilan de matière (par gramme d'anode érodé)
100% Azote	K, C, S: oui T.A: non <u>Collerette</u> SWNCs- SWCNTs- AC- MWS- POPAC- particules de catalyseurs- fullerènes	1%	Collerette: 0.16 Dépôt à la cathode: 0.30 Suie: 0.54

Tableau IV-5 : Résultats obtenus lors de l'utilisation de l'azote comme gaz plasmagène

La figure IV-20 montre une image MET à fort grossissement et représentative des phases identifiées dans la collerette obtenue sous atmosphère d'azote. Contrairement à ce que l'on pourrait s'attendre, la phase majoritaire présente dans la collerette est constituée de SWNCs, morphologie la plus problématique en terme de purification.

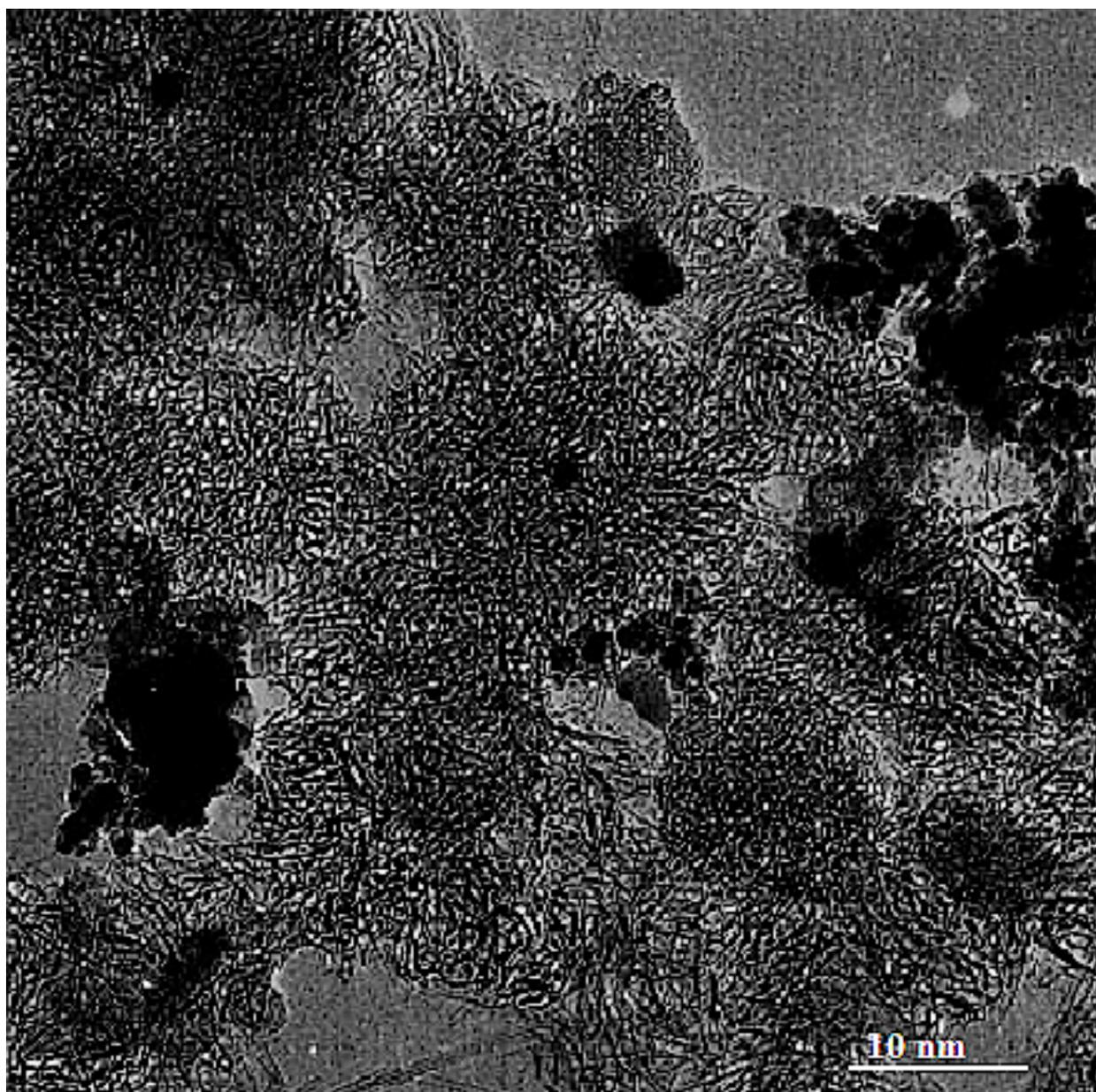


Figure IV-20 : Micrographie MET des phases identifiées dans la collerette obtenues avec l'azote. Les dépôts enchevêtrés forment la phase majoritaire (SWNCs)

4.1.1 Influence de l'azote sur l'érosion et les caractéristiques du plasma

4.1.1.1 Erosion de l'anode

Dans ces conditions, l'érosion de l'anode est uniforme. Nous avons reporté sur la figure IV-21 l'évolution temporelle de la tension d'arc dans ces conditions. On peut constater qu'elle est croissante d'une façon monotone et qu'elle subit peu de fluctuations. L'utilisation de l'azote entraîne une augmentation du champ électrique entraînant des valeurs de la tension d'arc nettement plus élevées par rapport à celles liées à l'utilisation de l'hélium pour les mêmes conditions. Il en résulte un taux d'érosion moyen plus élevé (d'environ 46mg/s).

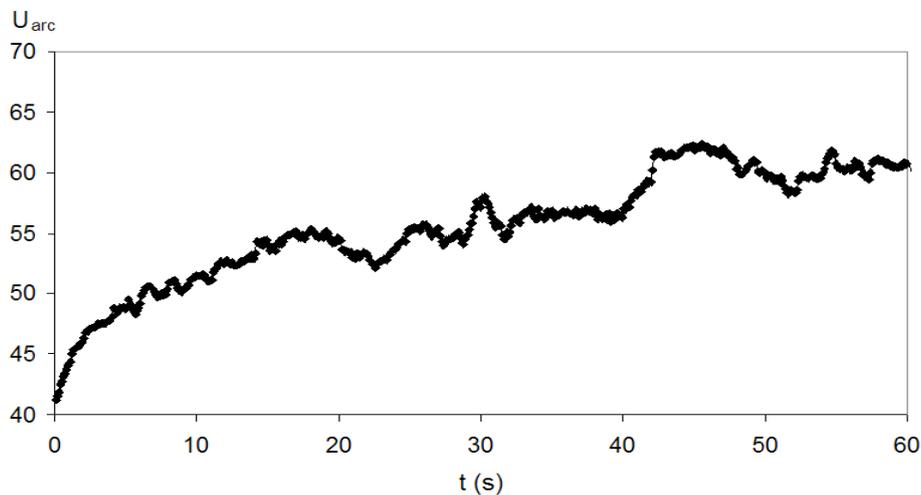


Figure IV-21: Evolution temporelle de la tension d'arc. Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu\text{m}$) $d=5\text{mm}$, $I=80\text{A}$, 60kpa (N_2)

4.1.1.2 Caractéristiques du plasma

Sur la figure IV-22, nous avons reporté une comparaison des profils radiaux de la température pour les deux gaz plasmagènes : l'hélium et l'azote. On peut constater que les profils sont complètement différents : dans le cas de l'azote, on assiste à un fort gradient de température d'environ 5000K à 1 mm près de l'axe de la décharge contre 2100K pour l'hélium et associé à une température axiale d'environ 9000K (contre seulement 6200K pour l'hélium). Le profil est globalement décroissant d'une façon monotone jusqu'à $r=2$ mm. L'augmentation de la concentration de C_2 dans le cas de l'azote est liée à la vitesse d'érosion plus importante. Un facteur maximal de 3 est noté entre les deux conditions. La concentration de C_2 (figure IV-23)

semble être peu sensible à la variation du taux d'érosion en comparaison avec les profils de concentration du CI (Figure IV-24). En effet dans ce dernier cas, on assiste à un écart entre les deux profils pouvant atteindre deux ordres de grandeurs avec des valeurs maximales de concentration de CI de $5.10^{23}/m^3$ et $10^{25}/m^3$ dans le cas de l'hélium et de l'azote respectivement. Les profils radiaux du NiI (Figure IV-25) montrent également un écart pouvant atteindre un ordre de grandeur entre les deux cas. Effectivement, cet écart est moins important par rapport à celui qui se manifeste dans les profils de CI. Ceci est dû à la faible proportion de catalyseurs présente dans l'anode (1.2%at) en comparaison avec la proportion du carbone (98.8%at). Notons que les profils de CI et de NiI montrent une distribution assez uniforme de ces espèces dans le plasma pour les deux cas, avec une concentration de CI globalement supérieure à $10^{20}/m^3$. Le rapport de concentration CI/NiI peut être d'un ordre de grandeur supérieur dans le cas de l'azote en raison de la vitesse d'érosion plus élevée dans ce cas (46mg/s contre 35mg/s pour l'hélium).

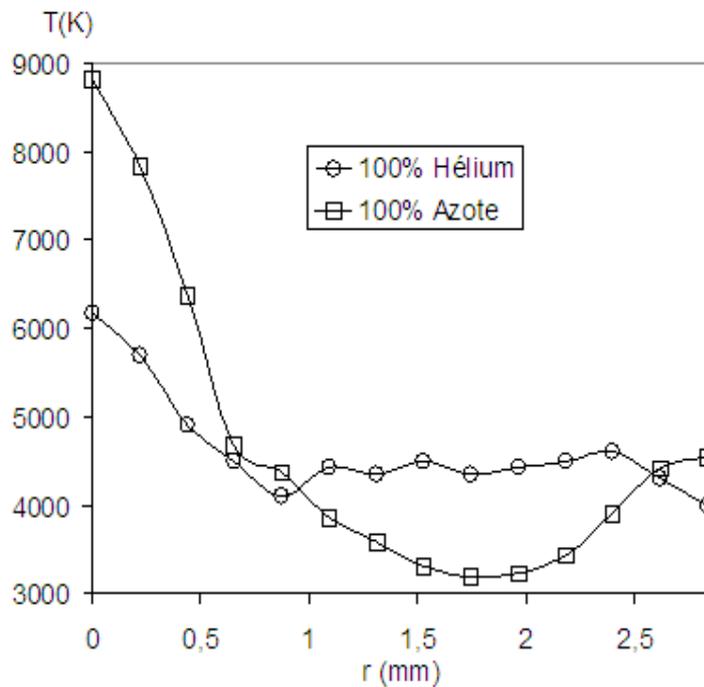


Figure IV-22: Profils de température. Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu m$) $d=5mm$, $I=80A$, $60kpa$ (He et N_2)

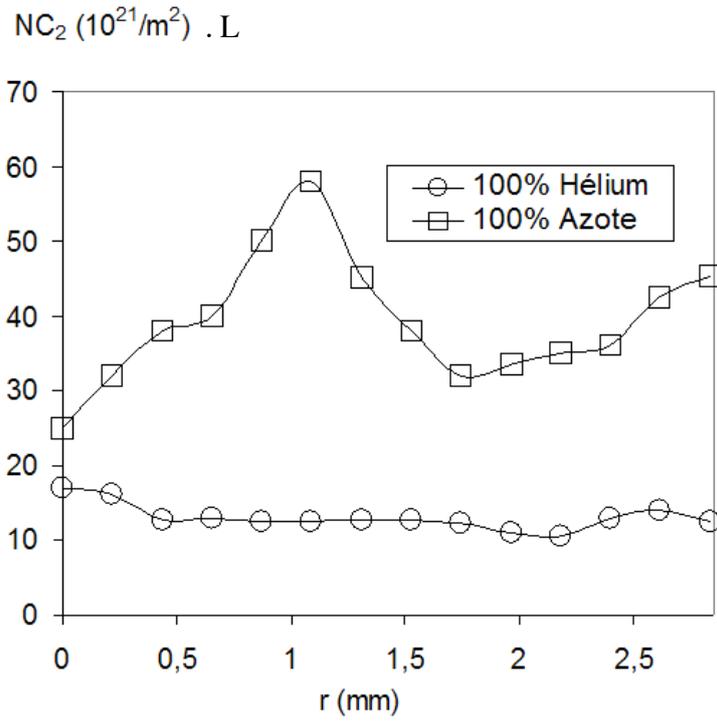


Figure IV-23: Profils de densité de C_2 . Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu m$)
 $d=5mm, I=80A, 60kpa$ (He et N_2)

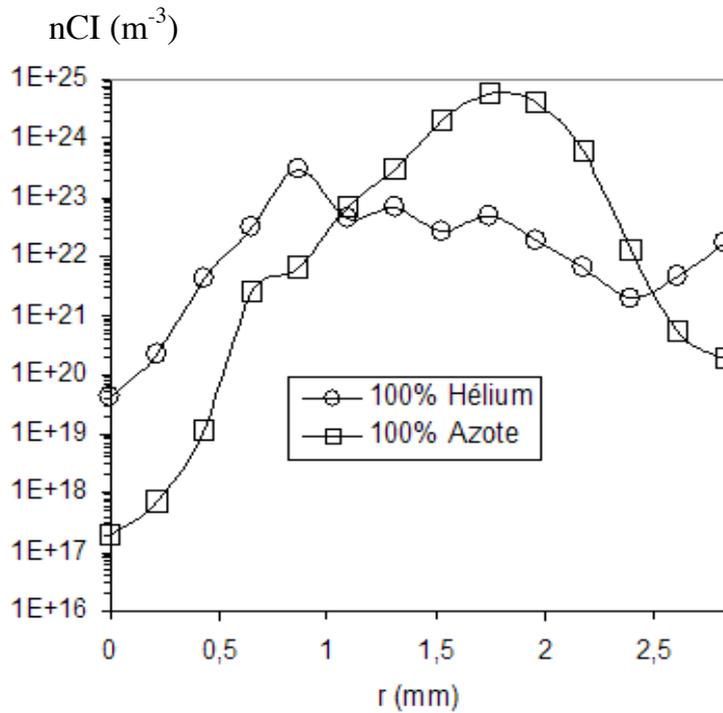


Figure IV-24: Profil de concentration du Cl. Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu m$);
 $d=5mm, I=80A, 60kpa$ (He et N_2)

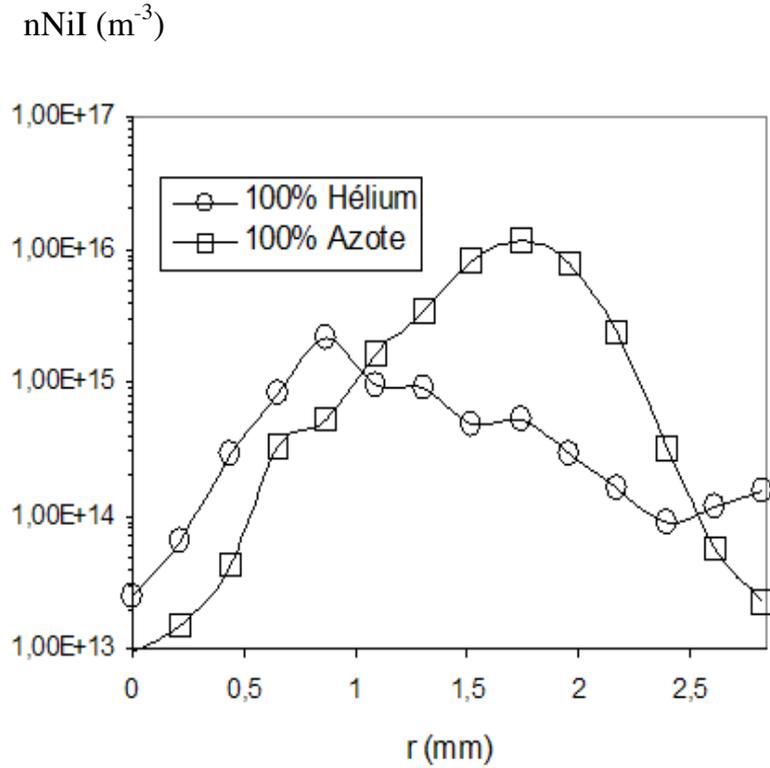


Figure IV-25: Profil de concentration du NiI. Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu m$), $d=5mm$, $I=80A$, $60kpa$ (He et N_2)

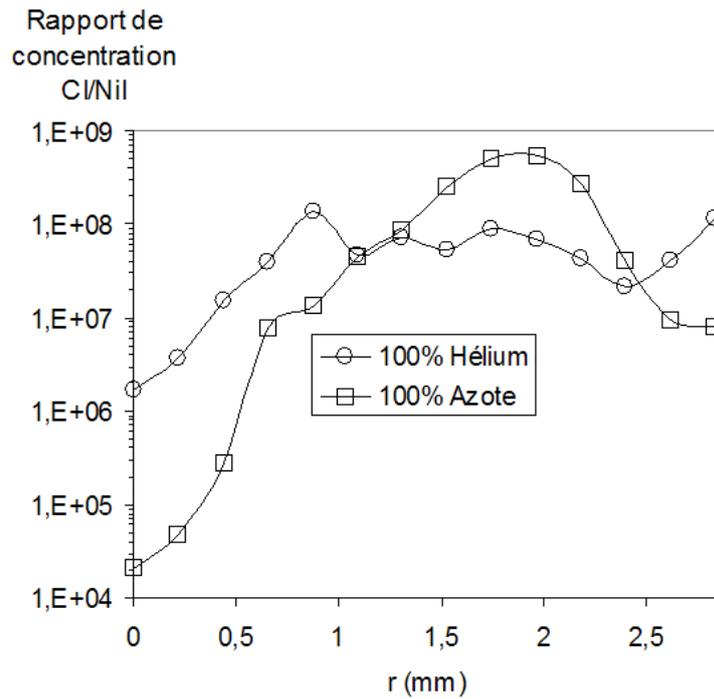


Figure IV-26: Profil du rapport de concentration C/NiI . Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu m$), $d=5mm$, $I=80$, $60kpa$ (He et N_2)

4.1.1.3 Evolution de la température au voisinage de la T.A

La figure IV-27 montre l'évolution temporelle de la température au voisinage de la T.A pour les deux cas considérés. Pendant les 20 premières secondes, l'échauffement est moins rapide dans l'azote et globalement la température est moins élevée par rapport au cas de l'hélium tout au long de la séquence. En effet, la mauvaise conductivité thermique de l'azote peut être en partie à l'origine de ces phénomènes ($44\text{mW}/(\text{m.K})$) pour l'azote contre $252\text{mW}/(\text{m.K})$ pour l'hélium à 600K; à la pression atmosphérique [Ro-1]). Au delà de $t=45\text{s}$, on assiste ensuite à une thermalisation pour les deux cas.

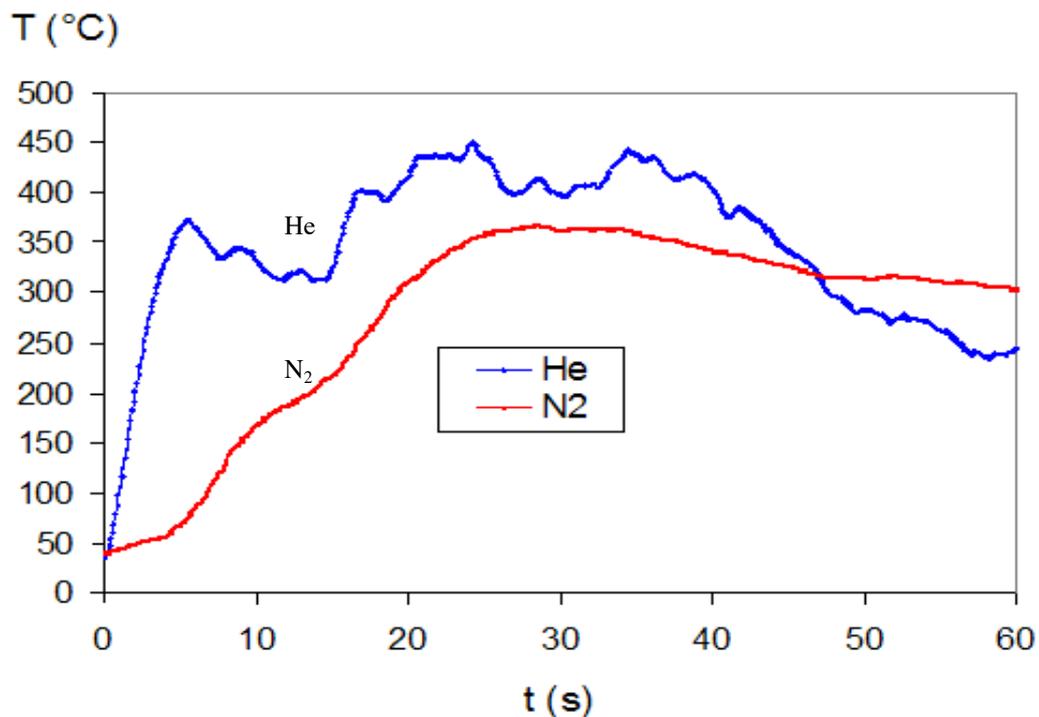


Figure IV-27 : Evolution temporelle de la température au voisinage de la T.A. Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu\text{m}$), $d=5\text{mm}$, $I=80\text{A}$, 60kpa (He et N₂).

4.2 Influence du mélange (He/H₂) sur les morphologies obtenues

L'utilisation d'un mélange He-H₂ comme gaz plasmagène est inspirée des résultats disponibles dans la littérature concernant la synthèse des NTCs des techniques basse température (CVD, CCVD). En effet, celles-ci reportent que l'utilisation d'un gaz porteur composé d'un mélange d'hydrogène et de gaz précurseur (CH₄) inhibe la formation du

carbone amorphe (A.C). En effet, l'hydrogène se combine avec la plupart des autres éléments car il possède une électronégativité moyenne. On s'attendait donc à une augmentation significative du rapport SWCNTs/impuretés lors de l'utilisation d'un mélange He-H₂ comme gaz plasmagène.

Les résultats obtenus en utilisant différentes proportions d'hélium et d'hydrogène pour une distance interélectrode d=5 mm sont reportés dans le tableau IV-6.

Proportion He: H ₂ (en volume)	Présence des différents dépôts- Morphologies (MET)	Proportion en SWCNTs (volume)	Bilan de matière (par gramme d'anode érodé)
1 :1 (50%He-50%H ₂)	T.A, C, S: non K: oui K : MWNTs en faisceaux et alignés - AC- particules de catalyseurs, MWS	-----	Dépôt à la cathode : 0.25g
5 :1 (83%He-17%H ₂)	T.A, C, S: non K: oui Même morphologie avec une augmentation de la proportion des catalyseurs	-----	Dépôt à la cathode : 0.5g
17 :1 (95%He-5%H ₂)	T.A, C, S: non K: oui Même morphologie avec une augmentation de la proportion des catalyseurs	-----	Dépôt à la cathode : 0.65g

Tableau IV-6 : Résultats obtenus pour différentes proportions d'H₂

Comme on peut le constater, l'utilisation de l'hydrogène entraîne une absence systématique de la collerette et des suies au profit d'un dépôt à la cathode dont la masse par gramme d'anode érodé est d'autant plus importante que la proportion d'hydrogène dans le mélange gazeux est faible. La figure IV-28 montre une image MET des différentes phases identifiées dans le dépôt à la cathode. Nous avons mis en évidence les mêmes phases rencontrées classiquement dans le dépôt à la cathode: nanotubes multiparois (MWNTs) en faisceaux et alignés ; carbone amorphe ; MWS, particules de catalyseurs. Notons qu'une augmentation

significative de la présence de particules de catalyseurs pour les faibles proportions d'hydrogène est observée.

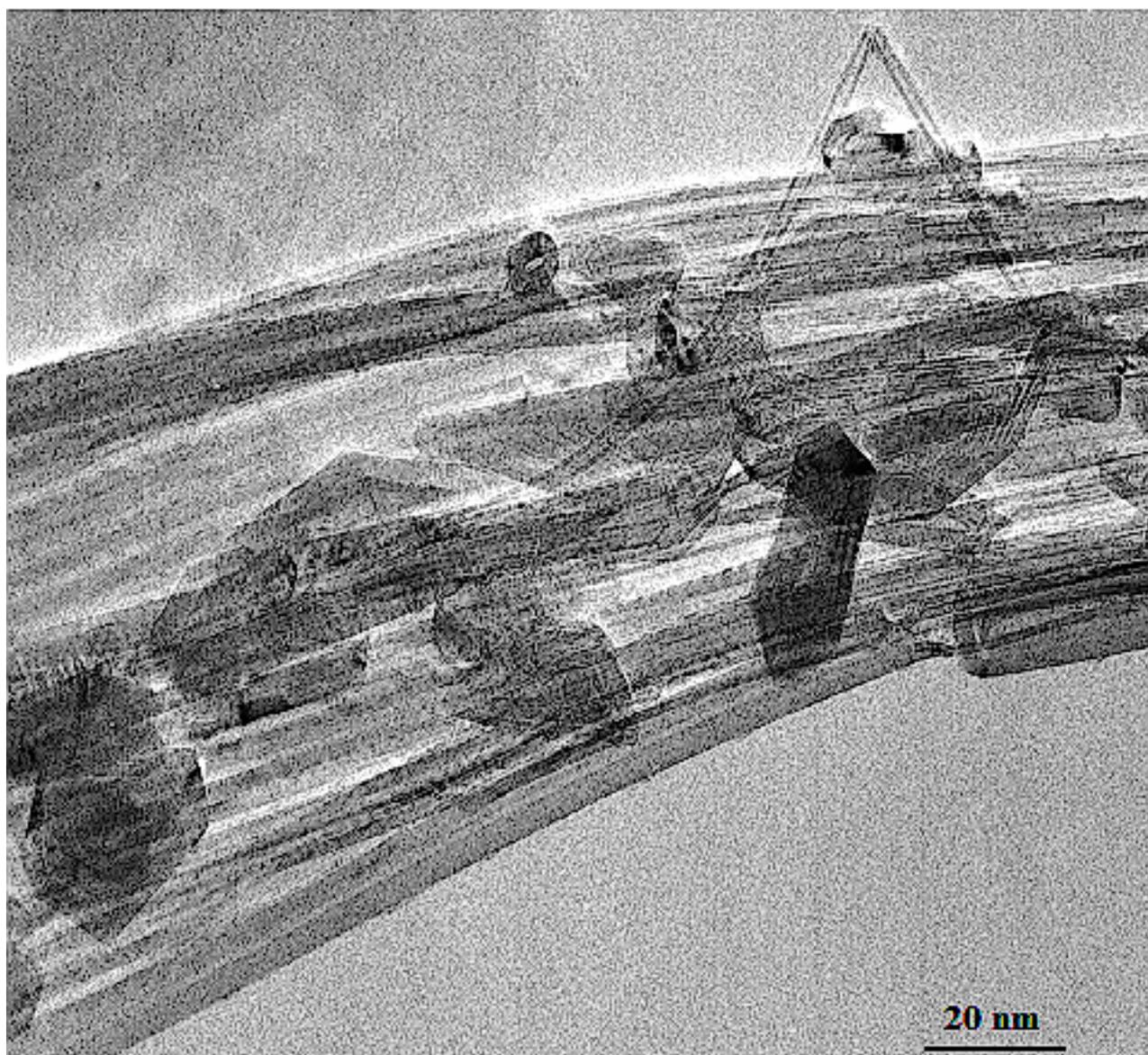


Figure IV-28 : Micrographie MET montrant des MWCNTs alignés en faisceaux dans le dépôt à la cathode, Ni/Y/graphite, $I=80A$, 60kpa (He/H_2)

4.2.1 Influence du mélange He/H₂ sur l'érosion et les caractéristiques du plasma

4.2.1.1 Erosion de l'anode

Nous avons reporté dans le tableau IV-7 les résultats obtenus pour différentes proportions du mélange He:H₂ et pour d=5 mm. L'érosion en présence de l'hydrogène est uniforme.

Proportion He:H ₂ (en volume)	Puissance d'arc (kW)	$\tau_{\text{érosion}}$ (mg/s)
1 :1 (50%He-50%H ₂)	4,5	15
5 :1 (83%He-17%H ₂)	4,2	20
17 :1 (95%He-5%H ₂)	3,6	31
100% He	3,4	35

Tableau IV-7: Résultats obtenus pour différentes proportions d'He :H₂. Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu\text{m}$), d=5mm, I=80A, 60kpa (He et N₂)

L'utilisation de l'hydrogène entraîne comme dans le cas de l'azote, une augmentation du champ électrique et donc de la puissance d'arc. Bien que la puissance observée en présence de l'hydrogène soit relativement élevée, le taux d'érosion est d'autant plus faible que la proportion d'hydrogène est importante.

4.2.1.2 Caractéristiques du plasma

Les profils de température, de concentration de C₂ et du CI sont reportés sur les figures IV-29, IV-30 et IV-31 respectivement. La raie du NiI n'a pas pu être observée en raison des hydrures susceptibles d'être formés dans ces conditions.

On assiste à différents gradients de température à 0,5 mm près de l'axe de la décharge selon la proportion d'hydrogène constituant dans le mélange global : 2600K pour une proportion d'He/H₂ de (1 :1) (avec une température axiale T_{axe} de ~8200K) ; 1500K pour une proportion de He/H₂ de (5 :1) (T_{axe} de ~8000K) ; 1000K pour une proportion de He/H₂ de (17 :1) (T_{axe} de

$\sim 6000\text{K}$). Les profils décroissent ensuite jusqu'à la périphérie de la décharge d'une façon monotone et sans instabilités notables.

Quantitativement, on peut noter que le profil de température présentant les valeurs les plus élevées, correspond à la proportion He/H_2 la plus élevée (1 :1). En effet, deux phénomènes peuvent entrer en compétition :

- 1- le refroidissement du plasma dû à la bonne conductivité thermique de l'hydrogène. Ce refroidissement croît avec la proportion d'hydrogène dans le mélange global.
- 2- l'échauffement du plasma en raison du faible taux d'érosion. Cet échauffement croît avec la proportion d'hydrogène dans le mélange global.

Les profils de C_2 et du CI montrent que le plasma est d'autant plus contaminé en espèces carbonées (C_2 et CI) que la proportion d'hydrogène est faible ce qui est en accord avec les taux d'érosion reportés.

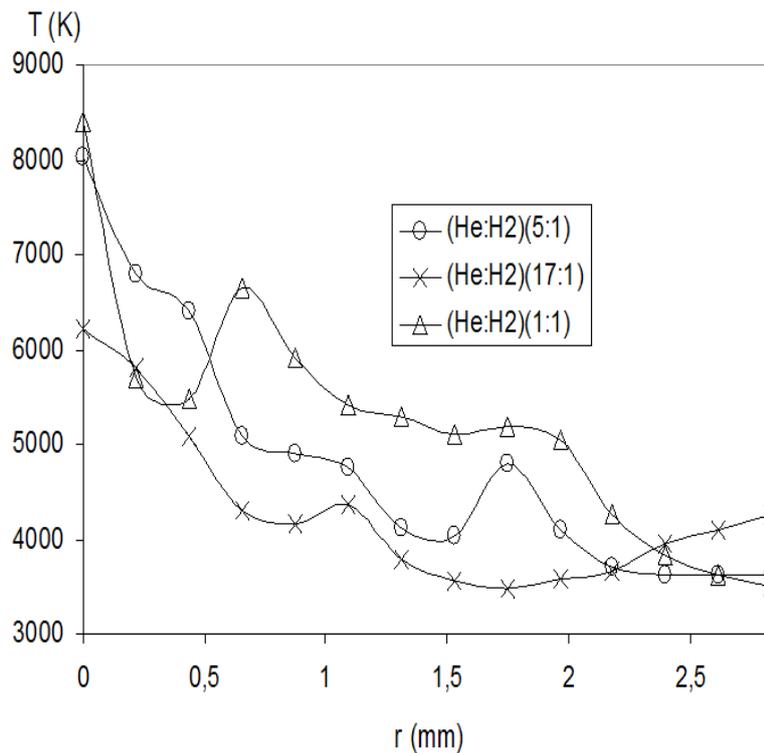


Figure IV-29: Profils de température pour trois proportions d'hélium et d'hydrogène. Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu\text{m}$), $d=5\text{mm}$, $I=80\text{A}$, 60kpa , $100\mu\text{m}$

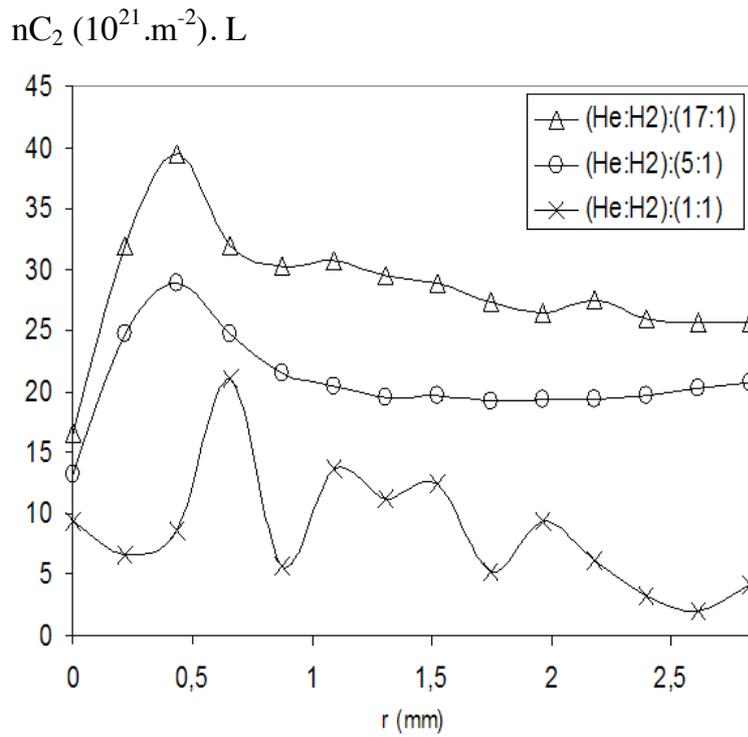


Figure IV-30: Profils de concentration de C_2 pour trois proportions d'hélium et d'hydrogène. Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu m$), $d=5mm$, $I=80A$, $60kpa$, $\phi=100\mu m$

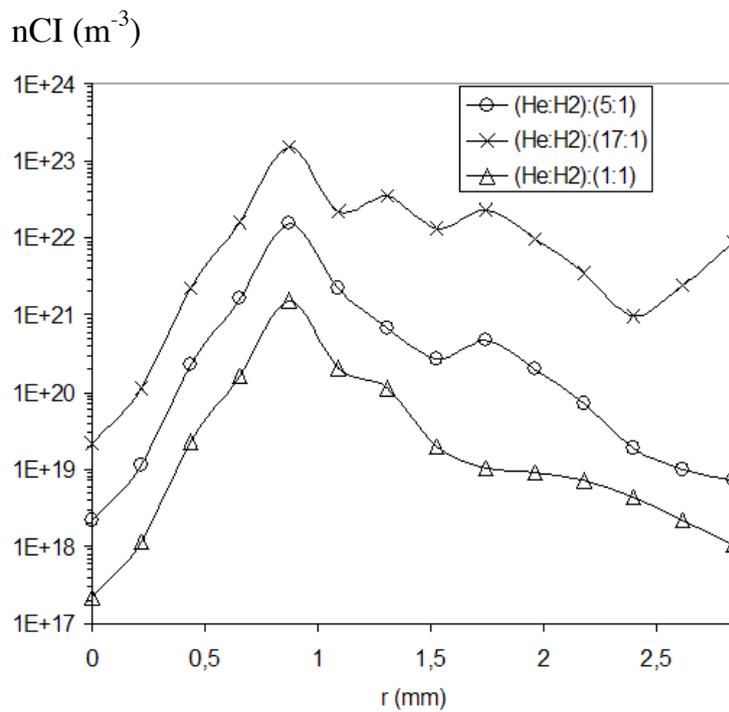


Figure IV-31 Profils de concentration du CI pour trois proportions d'hélium et d'hydrogène. Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu m$), $d=5mm$, $I=80A$, $60kpa$, $\phi=100\mu m$

Nous avons tenté d'expliquer l'absence de collerette et des suies et la diminution de la quantité du dépôt à la cathode au fur et à mesure que l'on augmente la proportion d'hydrogène dans le mélange global en calculant la composition à l'équilibre.

4.2.1.3 Calcul de composition dans la gamme de température 10^3 - 3.10^3 K

Compte tenu de la température dans la zone de croissance (région C) qui ne dépasse guère 3000K (~1500K pour le thermocouple P1), nous avons reporté sur les figures IV-32, IV-33, IV-34 le calcul de composition d'un mélange à l'équilibre composé de (C- Ni- Y- He/H₂) dans la gamme de température 1000-3000K pour différentes proportions d'H₂ (5%, 15% et 45%) dans le mélange global. Les résultats du calcul montrent que la concentration des hydrocarbures formés est d'autant plus grande que la proportion en hydrogène est grande. Ceci est dû au fait qu'une grande proportion d'hydrogène est disponible pour réagir avec le carbone issu de l'érosion du matériau d'anode. Dans ce cas, l'hydrogène se combine avec les métaux (Ni) pour former des hydrures (H_{Ni}) et avec le carbone pour former des cycles aromatiques stables et des radicaux libres très réactifs ainsi que des hydrocarbures (C₆H₆, C₄H₄, C₄H, C₂H, etc.). Les espèces carbonées (C, C₂, C₃, etc..) destinées à participer à la croissance des SWCNTs se recombinent avec l'hydrogène dans les zones basses température. On peut donc comprendre l'absence systématique de collerette et de suies et la diminution du dépôt à la cathode au fur et à mesure que l'on augmente la proportion d'hydrogène dans le mélange.

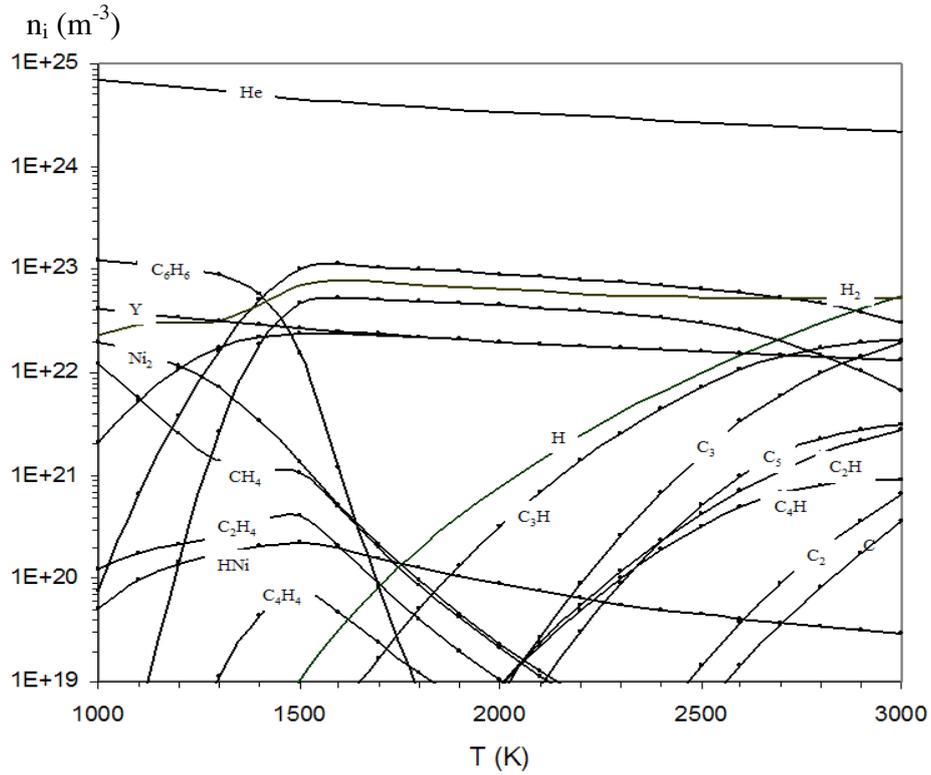


Figure IV-32 : Composition d'un mélange constitué de 85%He/ 5% H_2 / 9%C/ 0.5%Ni/ 0.5%Y

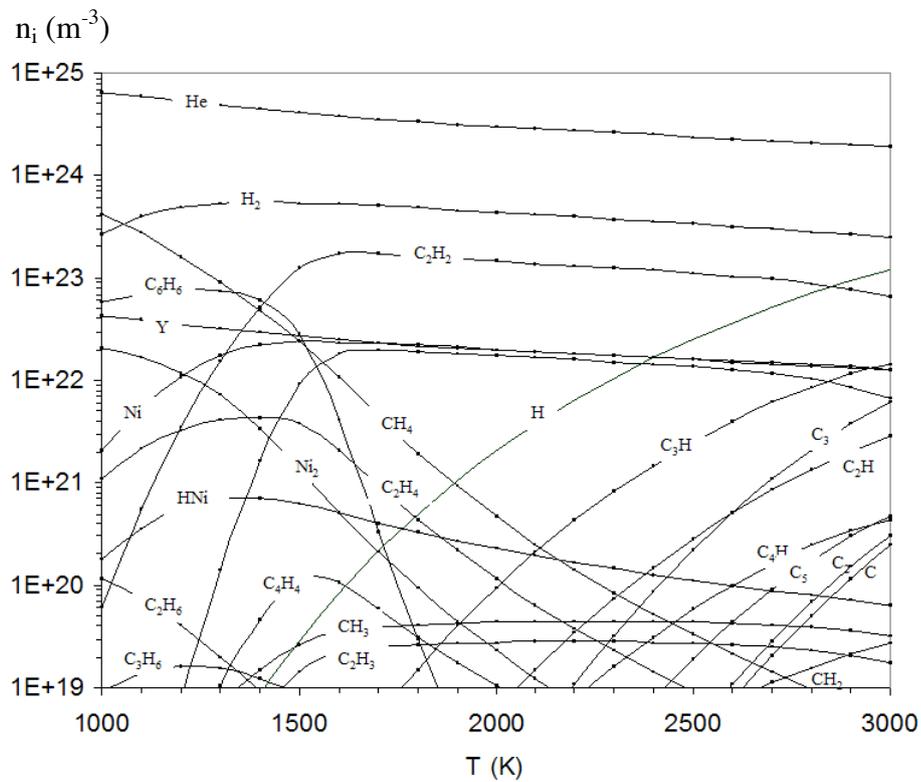


Figure IV-33 : Composition d'un mélange constitué de 75%He/ 15% H_2 / 9%C/ 0.5%Ni/ 0.5%Y

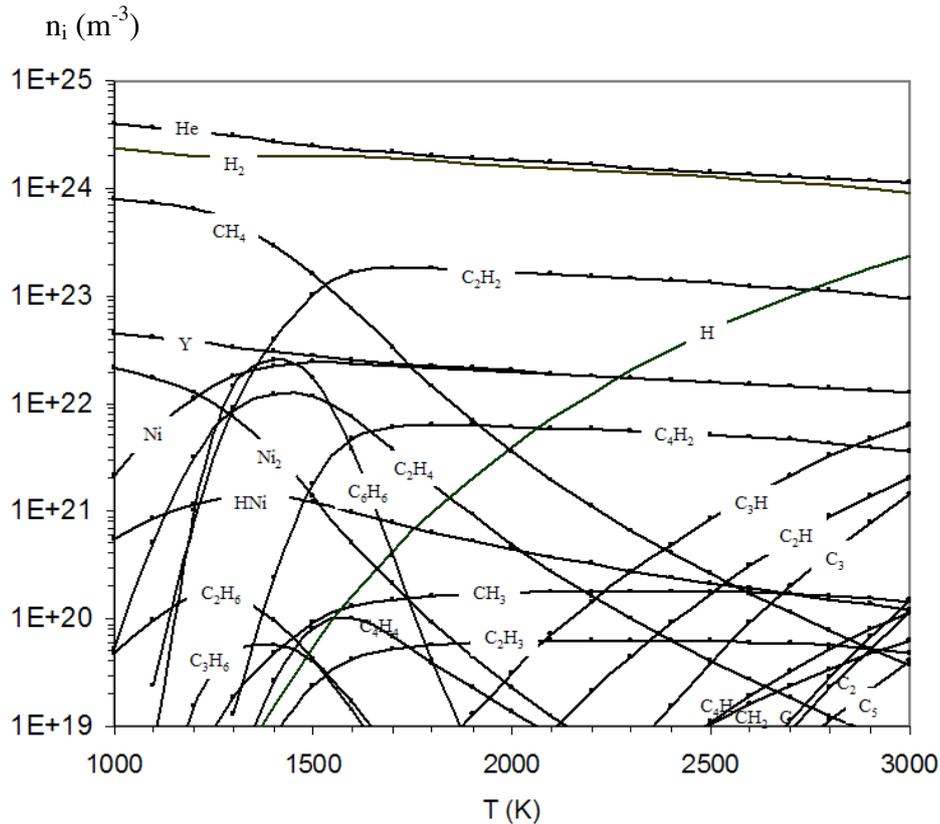


Figure IV-34 : Composition d'un mélange constitué de 45%He/ 45%H₂/ 9%Cl/ 0.5%Ni/ 0.5%Y

5. Influence du volume

5.1 Influence du volume sur les morphologies carbonées obtenues

La prise en compte du volume du réacteur n'a jamais été abordée dans la littérature. Or, les mécanismes de croissance des SWCNTs accordent un rôle primordial aux gradients thermiques qui conditionnent le devenir du couple carbone-catalyseur. Dans le cas d'un refroidissement rapide, le carbone en sursaturation ségrège vers la surface des particules de catalyseur sous forme de nanotubes de carbone. Si le refroidissement est lent, la ségrégation du carbone conduit à la formation de couches graphitiques [Ga-1][Ga-2][Ga-3][Ga4]. D'après ces hypothèses, les gradients thermiques dans la zone externe à l'arc (région C) sont donc d'une grande importance. Dans cette zone coexistent les différentes espèces (carbone et particules de catalyseurs) intervenant dans le processus de nucléation des SWCNTs. On peut donc imaginer que la modification du volume de la chambre d'arc entraîne une modification des gradients thermiques. En plus, la croissance d'un SWCNT a lieu quand la rencontre du

carbone et le catalyseur en phase liquide à la température eutectique (température à laquelle le carbone est soluble dans les particules de catalyseurs) est réalisée [Ga-1][Ga-2][Ga-3][Sa-1][Sa-2]. On peut alors imaginer que la probabilité de « catalyse » du carbone par le catalyseur est d'autant plus élevée que le volume de la chambre d'arc est réduit. Dans ce but, nous avons effectué des séries d'expériences qui avaient pour but de modifier les gradients thermiques dans le réacteur en faisant varier le volume de la chambre d'arc afin d'en étudier les conséquences sur les morphologies obtenues.

Nous avons reporté dans le tableau IV-8 les résultats obtenus pour trois volumes différents de la chambre d'arc et pour une distance interélectrode $d=5$ mm.

Volume de la chambre d'arc (litres)	Présence des différents dépôts- Morphologies (MET)	Proportion en SWCNTs (volume)	Bilan de matière (par gramme d'anode érodé)
60	C, K, S: oui T.A: non Collerette: SWCNTs en faisceaux ou isolés- catalyseurs- POPAC- AC- MWS- SWNCs- fullerènes	30% (collerette)	Collerette: 0.16 Dépôt à la cathode: 0.30 Suie: 0.54
25	C, K, S, T.A: oui T.A : SWCNTs propres isolés ou en faisceaux - absence de MWS et de SWNCs- particules de catalyseurs- POPAC- AC- fullerènes Collerette : SWCNTs propres ne baignant pas dans le AC- Absence de MWS et de SWNCs- POPAC- AC- fullerènes	30% (T.A) 30% (collerette)	Collerette: 0.20 Dépôt à la cathode: 0.30 T.A :0,05 Suie :0,45
18	C, K, S, T.A: oui T.A : SWCNTs courts - AC- MWS- particules de catalyseurs- SWNCs Collerette : MWS- catalyseurs- POPAC- SWNCs- SWCNTs courts-AC	1% (T.A) 3% (Collerette)	Collerette: 0.20 Dépôt à la cathode: 0.30 T.A :0,01 Suie :0,49

Tableau IV-8: Résultats obtenus pour trois volumes différents de la chambre à arc, $d=5$ mm

Les conséquences de la modification du volume du réacteur peuvent être résumées comme suit :

- présence de la T.A pour $V=25l$, absente pour le volume standard ($V=60l$).
- obtention d'une gamme très variée de dépôts carbonés dont la morphologie et la propreté dépendent fortement du volume de la chambre d'arc.

Sur les figures IV-35, IV-36, IV-37 et IV-38, nous avons reporté des images représentatives des différentes morphologies observées au MET pour $V= 25l$ et $18l$. Le cas de $V=60l$ a déjà fait l'objet du paragraphe 2.1 où l'absence de la T.A est systématique et où un rendement de 30% (en volume) de SWCNTs a été obtenu dans la collerette.

- Le volume de $25l$ est manifestement le plus intéressant du point de vue de la propreté des SWCNTs obtenus parmi tous les cas envisagés. En effet, nous avons mis en évidence dans la T.A (figure IV-35) la présence de SWCNTs propres. Par ailleurs, le dépôt ne contenait pas d'impuretés carbonées à structures fermées comme les MWS, les SWNCs difficilement purifiables. Quant à la collerette (figure IV-36), elle se distinguait surtout par l'absence de SWNCs en comparaison avec le cas $V=60l$, et par la propreté des SWCNTs obtenus. Nous avons également noté une augmentation de 25% la masse de la collerette par gramme d'anode érodée, et ceci au détriment de la formation des suies. Signalons que la suie contient d'une façon générale des MWNTs, des SWCNTs et d'autres impuretés (AC, POPAC, SWNCs) avec une propreté et un rendement en SWCNTs nettement moindres que ceux pouvant être obtenus dans la T.A ou dans la collerette dans les mêmes conditions.

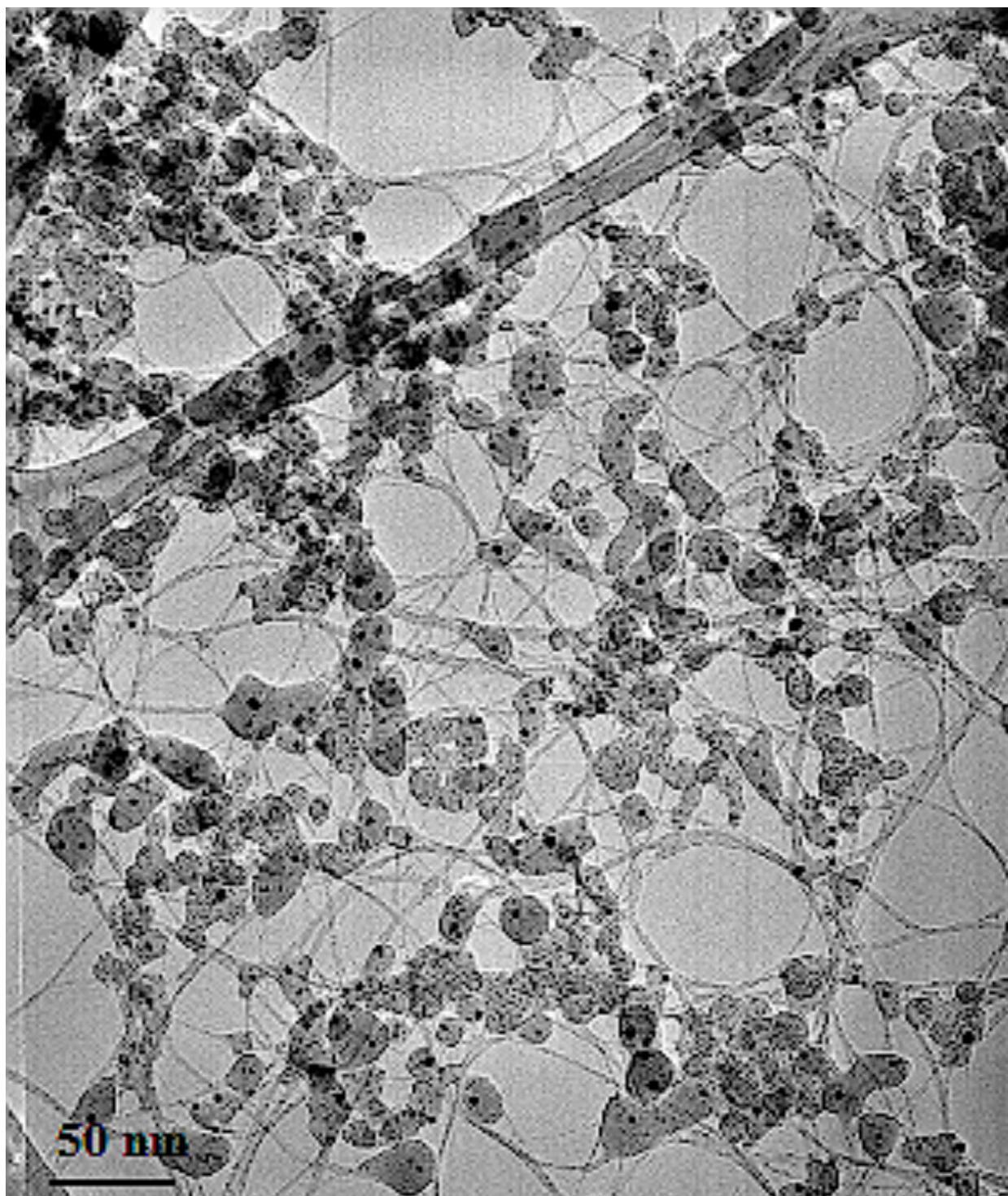
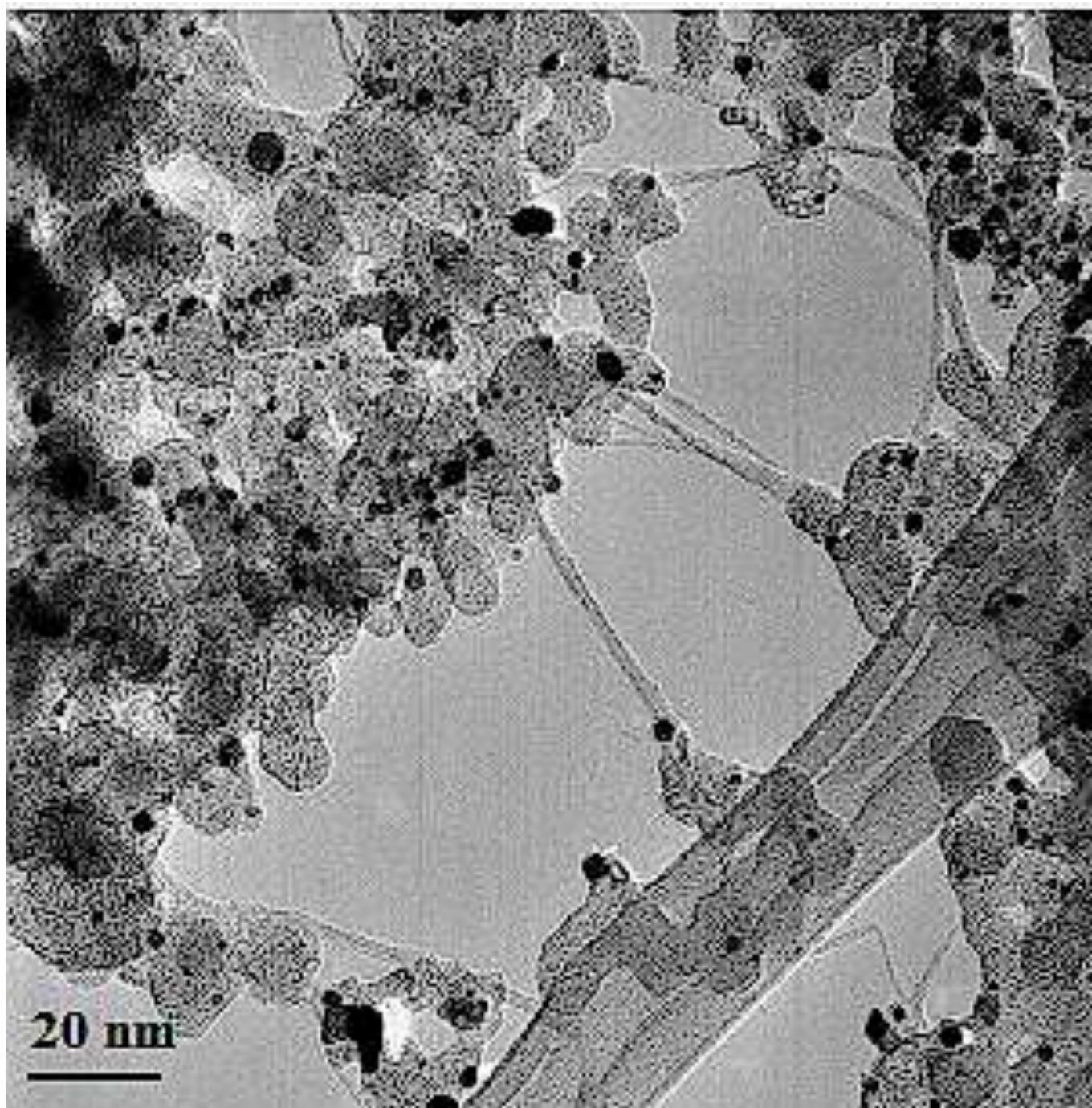


Figure IV-35: Micrographie MET de la T.A pour V=25l. Les SWCNTs sont propres.



*Figure VI-36 : Micrographie MET de la collerette pour V=25l.
Les SWCNTs sont propres*

- les figures IV-37 et IV-38 montrent deux images MET des différentes phases identifiées dans la T.A et la collerette respectivement pour $V=18l$. Il est intéressant de signaler que la T.A se résume à des impuretés extrêmement difficiles à éliminer lors de la purification notamment les MWS et les SWNCs (phases majoritaires). La très faible quantité de SWCNTs courts obtenus (1%) dans ce cas, baigne dans les impuretés. Le bilan de matière effectué indique qu'il y a environ 5 fois moins de T.A (en masse) par rapport à $V=25l$, signifiant aussi une baisse de production de la T.A par gramme d'anode érodée.

Au niveau de la collerette, la très faible quantité de SWCNTs obtenue (3% en volume) baigne dans les phases d'impuretés (MWS, AC, POPAC, SWNCs). Ce cas constitue une forte déviation vis à vis du cas standard aux niveaux du rendement et de la propreté des SWCNTs obtenus. Nous discuterons l'ensemble de ces résultats dans la partie B du présent chapitre.

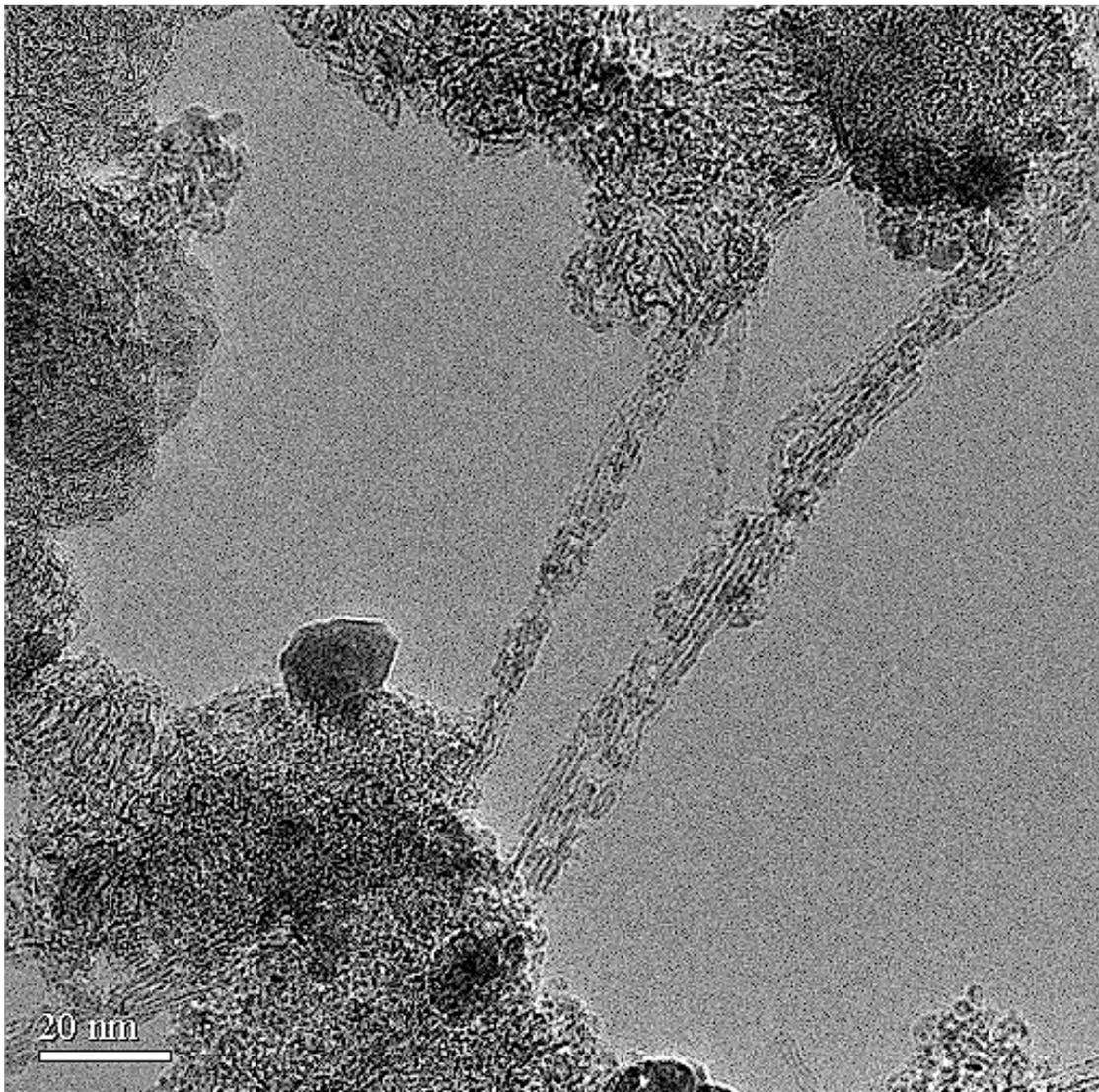


Figure VI-37: Micrographie MET de la T.A pour $V=18l$.
SWCNTs tordus. Phase majoritaire : SWNCs

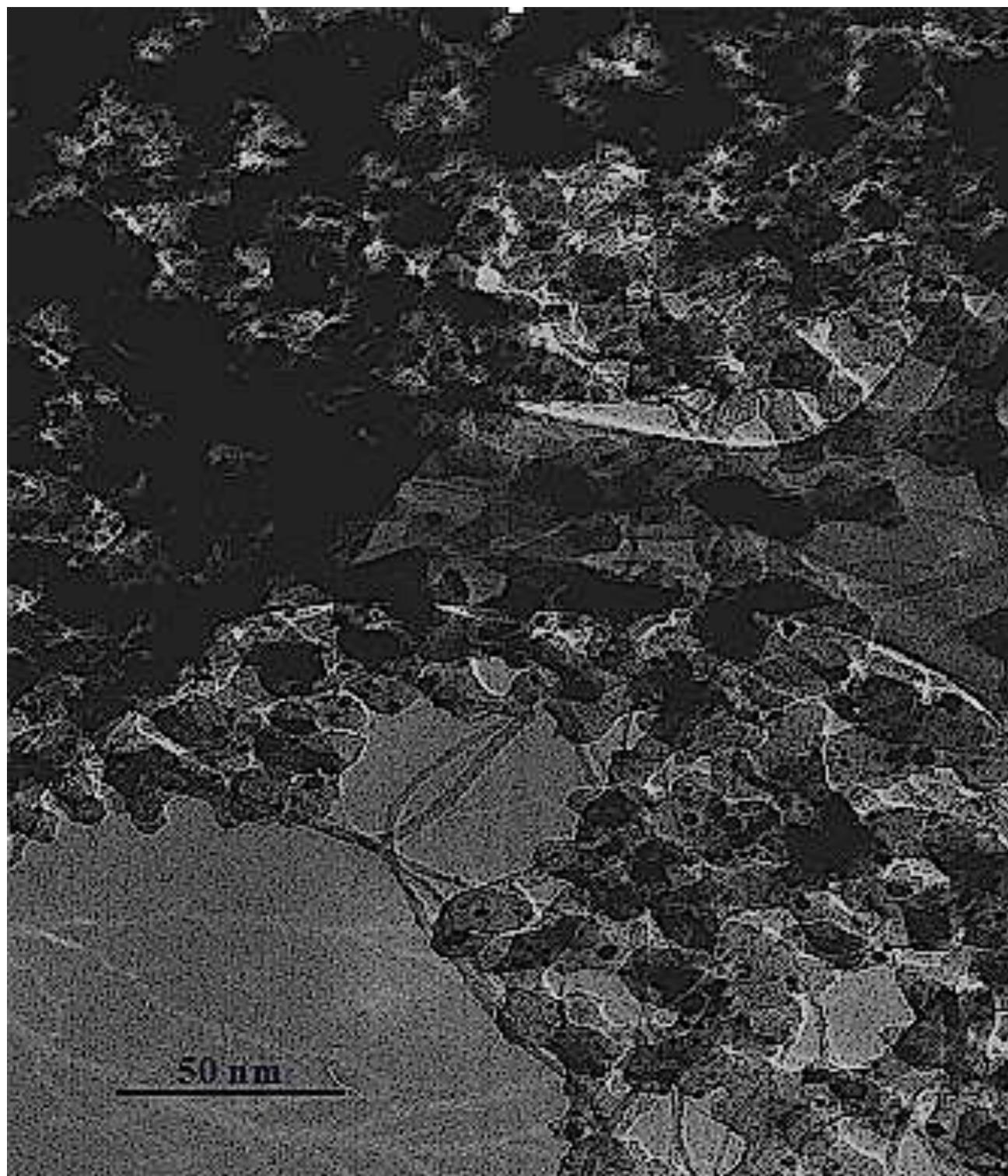


Figure IV-38: Micrographie MET de la collerette pour $V=18l$.
Phases majoritaires: POPAC, SWNCs, AC.

5.2 Influence du volume de la chambre d'arc sur l'érosion et les caractéristiques du plasma

5.2.1 Erosion et caractéristiques du plasma

Les taux d'érosion correspondant aux différents volumes sont similaires (35mg/s). Les caractéristiques du plasma et le taux d'érosion ne dépendent pas du volume. Sur la figure IV-39, nous avons représenté les profils de température dans le plasma pour les 3 volumes considérés. Chaque profil représente une moyenne de 5 acquisitions pour chacun des cas.

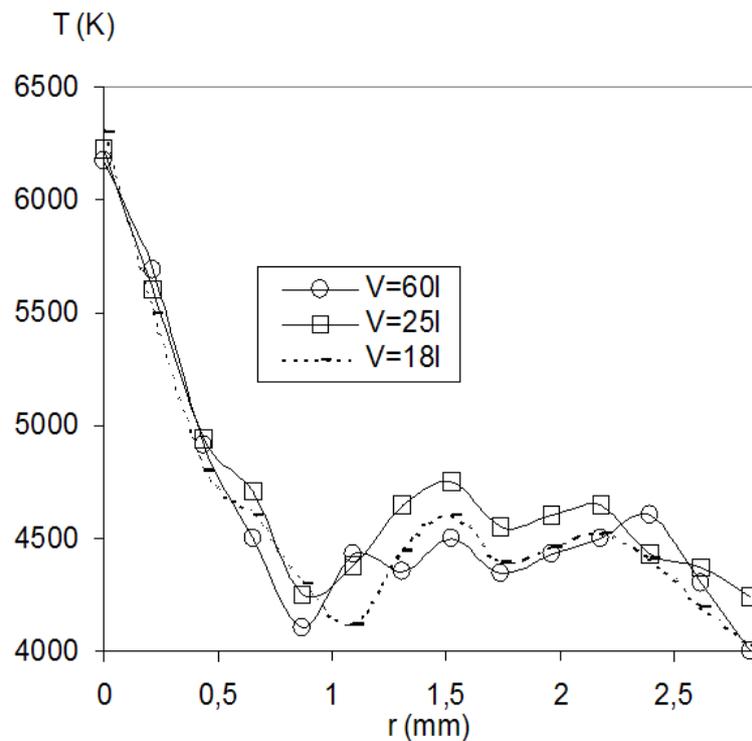


Figure IV-39 : Profils de température pour trois volumes de la chambre d'arc : 18, 25 et 60l

Il est intéressant de remarquer que les trois profils sont quasiment superposables. Ce constat suggère que les différences notables observées au niveau de la morphologie des produits carbonés obtenus (paragraphe 1.4) pour les trois volumes ne peuvent pas être attribuées aux seules caractéristiques du plasma.

5.2.2 Evolution de la température dans la zone de croissance

Bien que le plasma soit à l'origine de la présence des différentes espèces (carbone+catalyseur) intervenant dans le processus de synthèse des SWCNTs, ses seules caractéristiques s'avèrent donc insuffisantes pour expliquer les différences notables au niveau des morphologies carbonées identifiées pour les trois volumes considérés.

L'évolution de la température pour un volume de 18l n'a pu malheureusement être réalisée en raison de l'encombrement du dispositif mis en place afin de réduire le volume (cloche en verre) qui ne permet pas le passage des thermocouples.

Evolution temporelle de la température au voisinage de la T.A

Sur la figure IV-40 nous avons reporté l'évolution temporelle de la température au voisinage de la T.A pour V=60l et 25l. Contrairement à ce que l'on pourrait s'attendre, nous assistons à des températures nettement inférieures dans le cas de V=25l avec une évolution relativement lente ($t=5s$; $50^{\circ}C$ contre $400^{\circ}C$ pour V=60l). Cet échauffement relativement lent pour V=25l est dû aux parois du réacteur qui absorbent le rayonnement. L'échauffement rapide pour V=60l pourrait avoir comme origine la cloche ellipsoïdale en verre qui réfléchit le rayonnement ultraviolet entraînant une augmentation de la température.

Une thermalisation a lieu à partir de $t=35s$; la courbe (V=25l) dépasse alors celle de V=60l en gardant un écart d'environ $100^{\circ}C$ jusqu'à la fin de l'expérience.

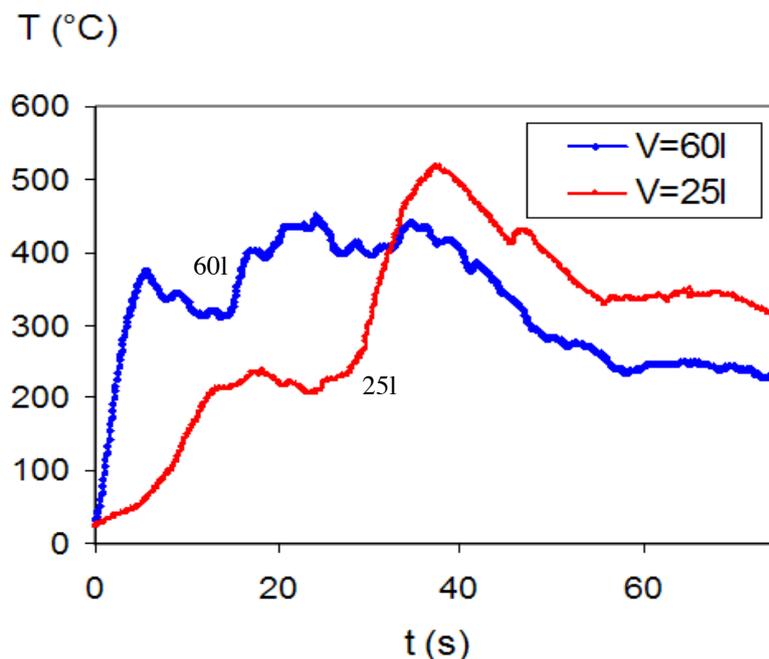


Figure IV-40: Evolution temporelle de la température au voisinage de la T.A, $d=5mm$, $I=80A$, $60kpa$ (He), $\phi=100\mu m$, V=25 et 60l

6. Influence de la granulométrie des poudres de remplissage

6.1 Influence de la granulométrie sur les morphologies obtenues

Les phases carbonées susceptibles d'être formées en fonction du type d'anode utilisé ont été largement traitées dans la littérature. En revanche, l'influence de la granulométrie de la poudre de carbone de remplissage sur la propreté et le rendement des SWCNTs obtenus a été étudié pour la première fois dans ce travail et a fait l'objet d'une publication [Ma-1]. Par ailleurs, un rôle primordial a été accordé au type d'hybridation du carbone de remplissage dans l'optimisation de la synthèse des SWCNTs [Pa-1]. En effet, l'obtention de SWCNTs propres avec un rendement 3 fois supérieur à celui obtenu dans le cas standard a été reporté en remplaçant le graphite par du diamant (carbone hybridé sp^3) comme source de carbone. Comprendre ceci est donc devenu une nécessité afin de progresser dans le contrôle des SWCNTs par la méthode de l'arc électrique. Nous avons donc considéré trois granulométries différentes de la poudre de carbone de remplissage.

Les résultats relatifs à l'utilisation du graphite ($\phi=100\mu\text{m}$) en présence d'hélium ont déjà fait l'objet du paragraphe 2.1.

Dans le tableau IV-9 nous avons consigné les résultats obtenus pour deux granulométries: graphite ($\phi<1\mu\text{m}$) et diamant ($\phi\sim 1\mu\text{m}$) pour : $d=1\text{ mm}$; Hélium; $V=60\text{l}$ et 25l .

Type d'anode	Présence des différents dépôts- Morphologies (MET)	Proportion en SWCNTs (volume)	Bilan de matière (par gramme d'anode érodé)
Ni/Y/Graphite ($\phi < 1 \mu\text{m}$) V=60l	C, K, S : oui T.A : non Collerette : SWCNTs propres isolés ou en faisceaux, AC, particules de catalyseurs	70% (collerette)	Collerette : 0.20 Dépôt à la cathode : 0.25 Suie : 0.55
V=25l	C, K, S, T.A: oui T.A et Collerette : SWCNTs propres isolés ou en faisceaux, AC, particules de catalyseurs	70% (T.A)	Collerette: 0.23 Dépôt à la cathode: 0.30 T.A :0,05 Suie :0,42
Ni/Y/Diamant ($\phi \sim 1 \mu\text{m}$) V=60l	C, K, S: oui T.A: non Collerette : SWCNTs propres isolés ou en faisceaux, AC, particules de catalyseurs	60% (collerette)	Collerette: 0.18 Dépôt à la cathode: 0.22 Suie: 0.60
V=25l	C, K, S, T.A: oui T.A et Collerette : SWCNTs propres isolés ou en faisceaux, AC, particules de catalyseurs	60% (T.A)	Collerette :0.20 Dépôt à la cathode :0.25 T.A :0.05 Suie :0.5

Tableau IV-9 : Résultats obtenus avec deux types d'anode : Ni/Y/graphite ($\phi < 1 \mu\text{m}$) et Ni/Y/diamant ($\phi \sim 1 \mu\text{m}$) pour V=25 et 60l, d=1mm, I=80A, 60kpa (He)

Morphologies obtenues dans la collerette

L'analyse du tableau IV-9 montre qu'effectivement on assiste à une augmentation du rendement d'environ un facteur 3 (par rapport au cas standard) en remplaçant la poudre de graphite par des poudres de diamant comme source de carbone. Ces résultats sont en accord avec [Pa-1]. En revanche, on assiste toujours à une absence systématique de la T.A pour un volume de 60l.

Morphologies obtenues pour V=60l

La figure IV-41 montre une image MET à faible grossissement des phases identifiées dans la collerette lors de l'utilisation du diamant ($\phi \sim 1 \mu\text{m}$). Il est intéressant de signaler l'absence systématique des phases d'impuretés. En effet, celles-ci se limitent au carbone amorphe et aux catalyseurs avec une absence systématique de SWNCs, de fullerènes et de POPAC. La quantité de SWCNTs dans l'échantillon n'est pas énormément améliorée mais le rendement de ceux-ci est augmenté ($\sim 60\%$) en raison de la faible quantité d'impuretés dans le dépôt. Aussi, nous pouvons remarquer que la masse de la collerette formée par gramme d'anode érodée est augmentée d'environ 12% lors de l'utilisation du diamant ($\phi \sim 1 \mu\text{m}$) à la place du graphite ($\phi = 100 \mu\text{m}$).

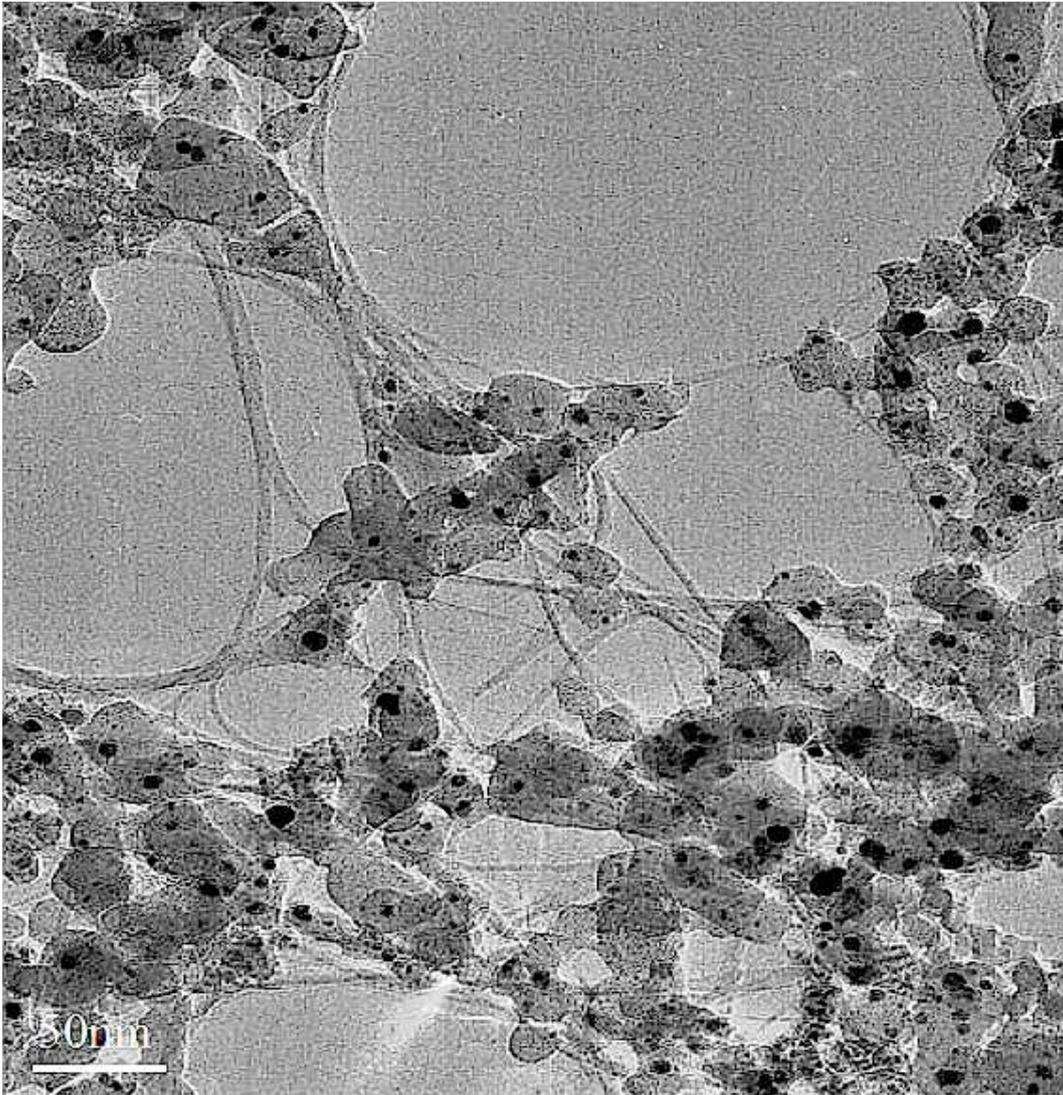


Figure IV-41: Micrographie MET de la collerette.
Ni/Y/diamant ($\phi \sim 1 \mu\text{m}$), $d=1 \text{ mm}$, $V=60\text{l}$

Les figures IV-42, IV-43 et IV-44 montrent trois images MET à différents grossissements des phases identifiées dans la collerette dans le cas de l'utilisation de la poudre de graphite $\phi < 1\mu\text{m}$. Étonnamment, la modification de la granulométrie de la poudre de graphite nous a permis d'obtenir des SWCNTs qualitativement similaires à ceux obtenus avec le diamant (propres, absence de phases, facilement purifiables). Le rendement des SWCNTs obtenus est plus élevé dans le cas du graphite $\phi < 1\mu\text{m}$ (70%) que celui du diamant $\phi \sim 1\mu\text{m}$ (60%) et se manifeste par une plus grande proportion de SWCNTs présente dans la collerette d'une part, et par une augmentation d'environ 20% de la masse de la collerette par gramme d'anode érodé par rapport au cas standard ($\phi = 100\mu\text{m}$) d'autre part. Signalons que l'utilisation de graphite ($\phi < 1\mu\text{m}$) nous a permis d'obtenir un rendement en SWCNTs propres environ 4 fois plus élevé par rapport au cas standard ($\phi = 100\mu\text{m}$) dans la collerette.

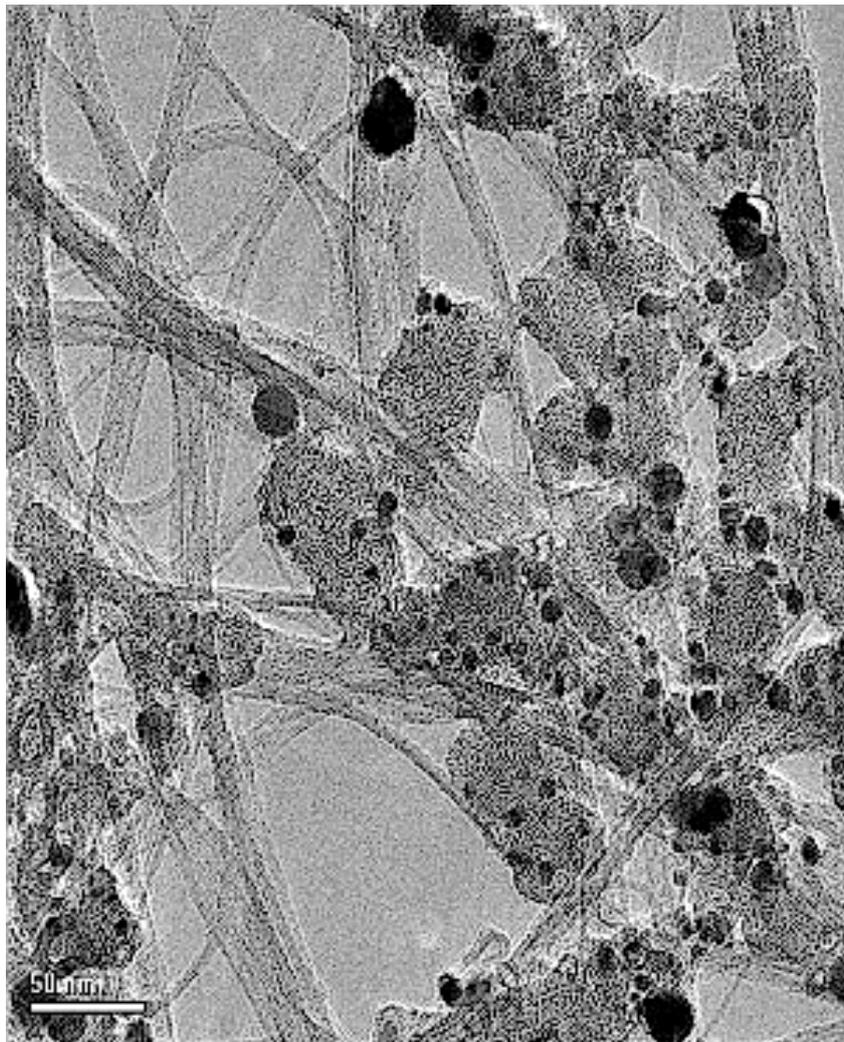


Figure IV-42: Micrographie MET de la collerette.
Ni/Y/graphite ($\phi < 1\mu\text{m}$), $d=1\text{ mm}$, $V=60\text{l}$.

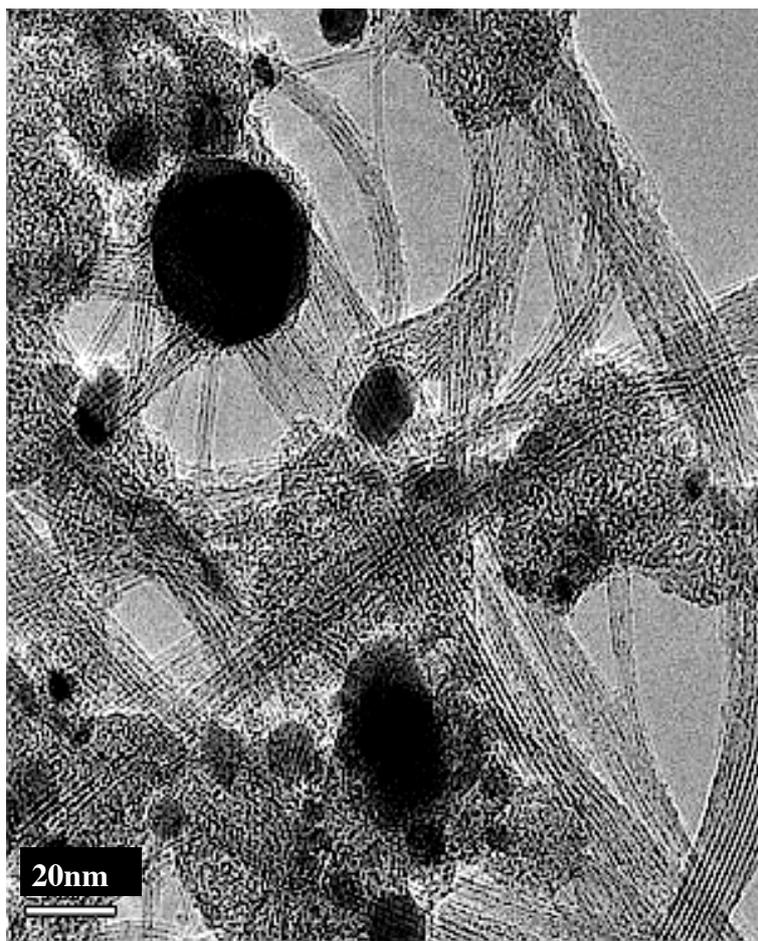


Figure IV-43: Micrographie MET de la collerette.
Ni/Y/graphite ($\phi < 1 \mu\text{m}$), $d = 1 \text{ mm}$, $V = 60 \text{ l}$

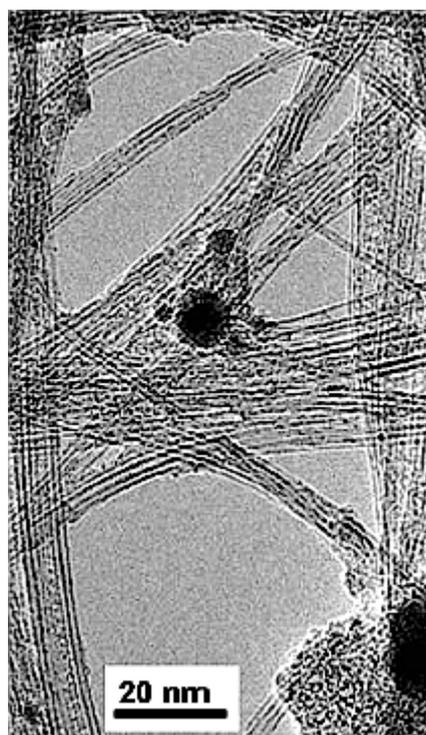


Figure IV-44: Micrographie MET à fort grossissement de la collerette mettant en évidence des SWCNTs propres. Ni/Y/graphite ($\phi < 1 \mu\text{m}$), $d = 1 \text{ mm}$, $V = 60 \text{ l}$

Morphologies obtenues pour V=25l

L'obtention de la T.A est systématique pour un volume de 25l. Les SWCNTs identifiés dans la collerette pour V=25l sont similaires tant au niveau de la propreté qu'au niveau du rendement à ceux identifiés dans la collerette pour V=60l dans les mêmes conditions. Nous avons reporté sur les figures IV-45 et IV-46 deux images MET des phases identifiées dans la T.A pour les deux types d'anode : Ni/Y/diamant ($\phi \sim 1\mu\text{m}$) et Ni/Y/Graphite ($\phi < 1\mu\text{m}$) respectivement. Les impuretés se limitent aux carbone amorphe et particules de catalyseurs. La proportion de SWCNTs obtenue est similaire à celle évaluée dans la collerette dans les mêmes conditions (60% pour le diamant ($\phi \sim 1\mu\text{m}$) et 70% pour le graphite ($\phi < 1\mu\text{m}$). En outre, nous avons remarqué l'absence systématique de MWS et de SWNCs dans ces conditions.

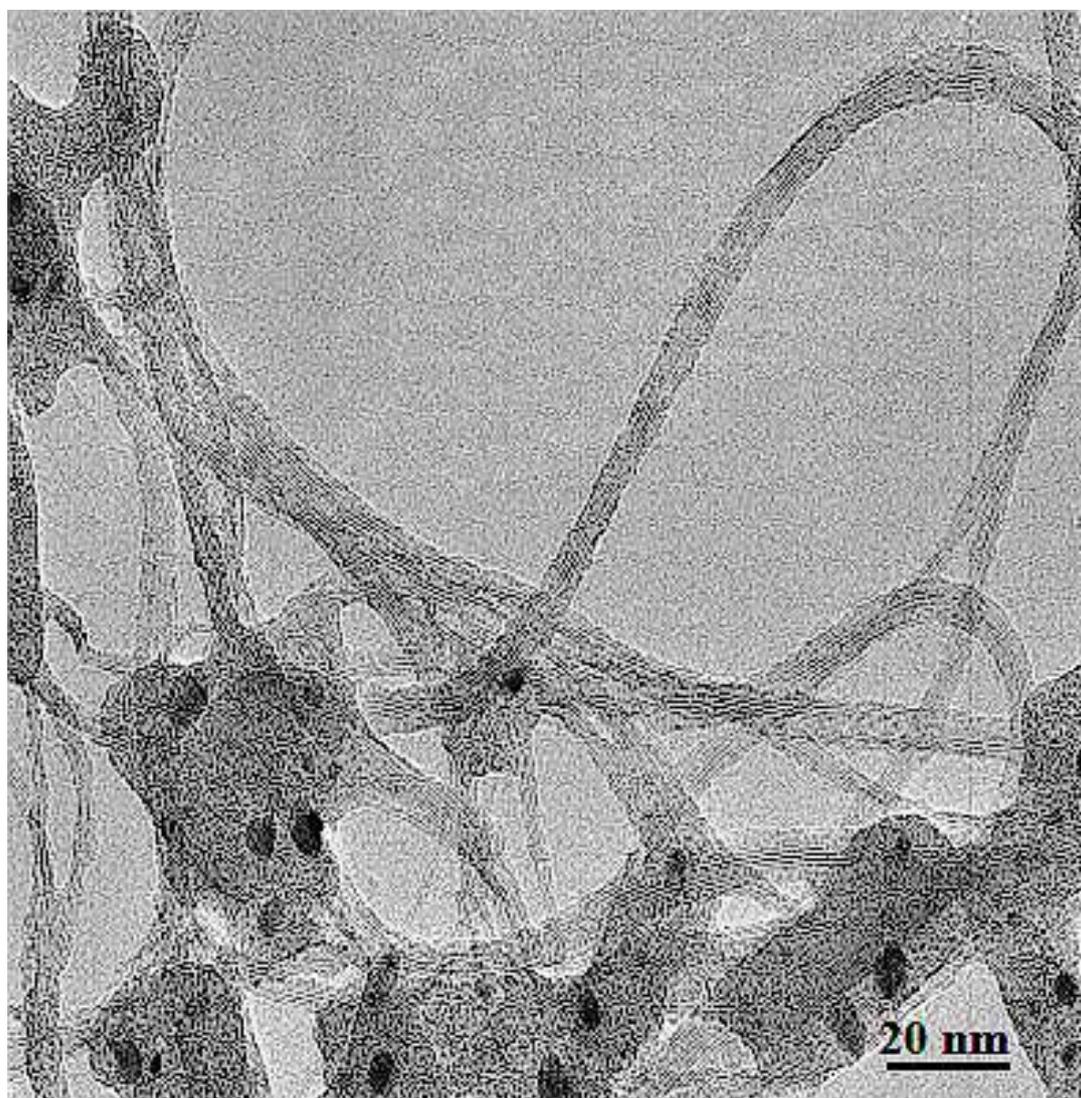


Figure IV-45: Micrographie MET de la T.A mettant en évidence des SWCNTs propres. Ni/Y/diamant ($\phi \sim 1\mu\text{m}$), $d=1\text{ mm}$, $V=25\text{l}$

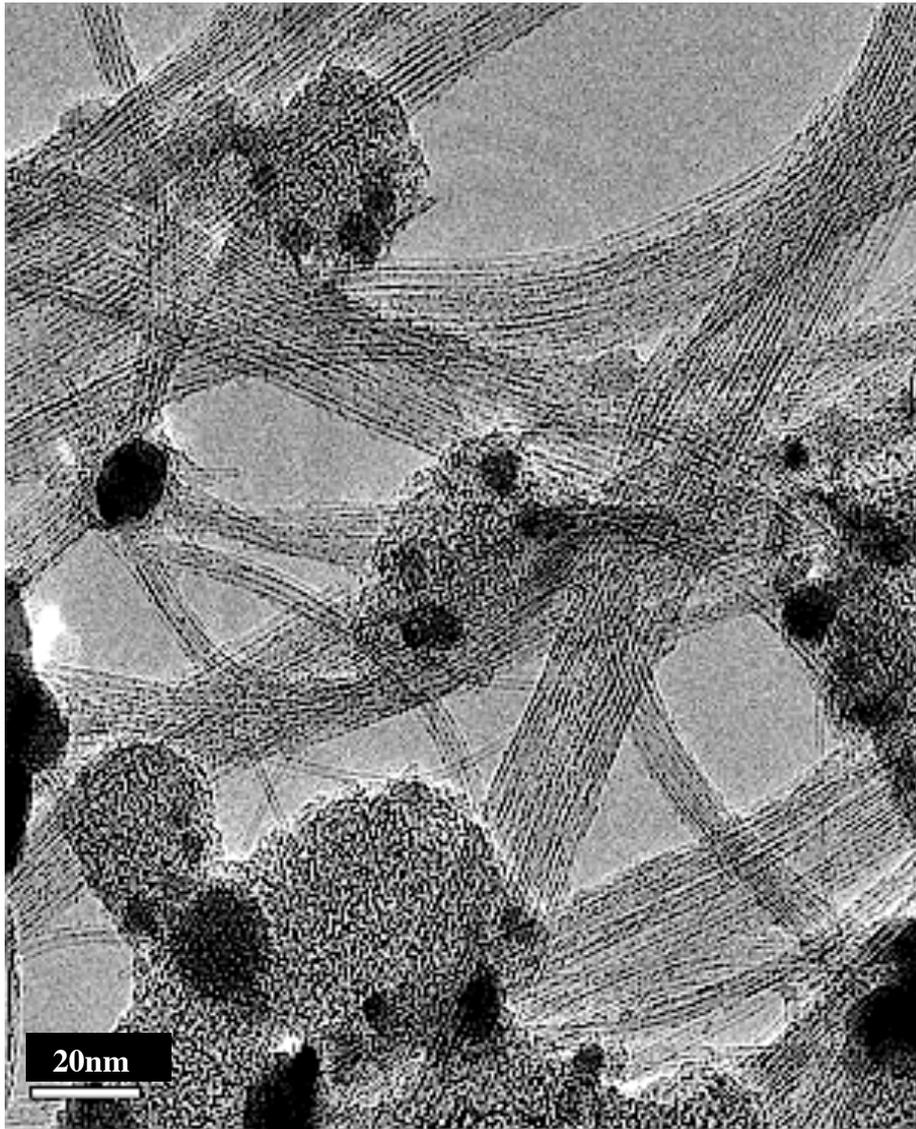


Figure IV-46: Micrographie MET de la T.A mettant en évidence des faisceaux de SWCNTs propres. Ni/Y/graphite ($\phi < 1 \mu\text{m}$), $d=1 \text{ mm}$, $V=25\text{l}$

6.2 Influence de la granulométrie sur l'érosion et les caractéristiques du plasma

Dans le tableau IV-10, nous avons reporté les taux d'érosion relatifs aux anodes remplies avec différentes granulométries du carbone de remplissage : graphite ($\phi=100 \mu\text{m}$); graphite ($\phi < 1 \mu\text{m}$) et diamant ($\phi \sim 1 \mu\text{m}$).

Contrairement aux conditions standards, l'érosion est remarquablement uniforme lors de l'utilisation du diamant ($\phi \sim 1 \mu\text{m}$) ou du graphite ($\phi < 1 \mu\text{m}$), donc des poudres de petites tailles.

Source de carbone	Graphite ($\phi=100 \mu\text{m}$)	Graphite ($\phi<1 \mu\text{m}$)	Diamant ($\phi=1 \mu\text{m}$)
$\tau_{\text{érosion}}$ (mg/s) pour V=60l et 25l	33	30	28

Tableau IV-10: Résultats obtenus avec trois types d'anode : Ni/Y/graphite ($\phi=100 \mu\text{m}$), Ni/Y/graphite ($\phi<1 \mu\text{m}$) et Ni/Y/diamant ($\phi=1 \mu\text{m}$), $d=1\text{mm}$, $I=80\text{A}$, 60kpa (He)

6.2.1 Erosion de l'anode

La figure IV-47 montre l'évolution temporelle de la tension d'arc pour les deux types d'anode. Le cas correspondant à ($\phi=100 \mu\text{m}$) a été déjà fait l'objet du paragraphe 2.2.2.1.

En remplaçant le graphite ($\phi=100 \mu\text{m}$) par le graphite ($\phi\sim 1 \mu\text{m}$) on peut noter des fluctuations de la tension d'arc beaucoup plus réduites avec une valeur moyenne d'environ 42V. La courbe relative à l'utilisation du diamant montre des valeurs de la tension relativement élevées par rapport à celles du graphite ($\phi\sim 1 \mu\text{m}$) et qui pourraient avoir comme origine :

- la mauvaise conductivité électrique du diamant qui entraîne une augmentation de la puissance pour permettre le passage du courant à travers l'anode.
- L'accrochage de l'arc en amont de l'anode entraînant une augmentation du champ électrique

D'autre part, la tension d'arc subit manifestement beaucoup de fluctuations en présence du diamant. On peut donc s'attendre à ce que l'érosion en présence du diamant soit tout à fait aléatoire comme dans le cas de l'utilisation de la poudre de graphite ($\phi=100 \mu\text{m}$) ce qui n'est pas le cas. Ceci confirme que la granulométrie de la poudre de remplissage joue un rôle déterminant dans le phénomène d'érosion du matériau d'anode.

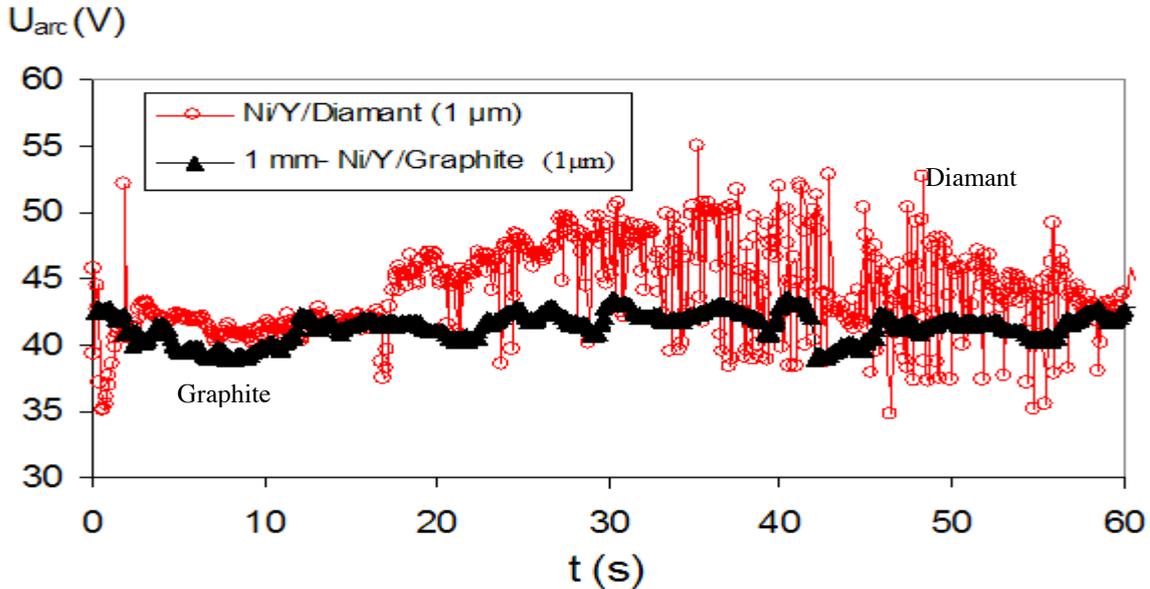


Figure IV-47 : Evolution temporelle de la tension d'arc pour deux types d'anode : Ni/Y/graphite ($\phi < 1 \mu\text{m}$) et Ni/Y/diamant ($\phi = 1 \mu\text{m}$)

6.2.2 Caractéristiques du plasma

Les caractéristiques du plasma pour le cas standard (Ni/Y/graphite graphite ($\phi = 100 \mu\text{m}$)) ont déjà été présentées au paragraphe 2.1.2.2. Nous présenterons dans ce qui suit les caractéristiques du plasma pour les deux types d'anode : Ni/Y/Graphite ($\phi < 1 \mu\text{m}$) et Ni/Y/Diamant ($\phi = 1 \mu\text{m}$). Ces caractéristiques sont parfaitement reproductibles et indépendantes du volume considéré.

Sur la figure IV-48, nous avons reporté les profils de température relatifs à ces deux types d'anode. On assiste dans les deux cas à une décroissance monotone avec des gradients de température d'environ 2700K et 1700K dans le premier millimètre suivant le rayon de la décharge associés à des températures axiales d'environ 6200K et 5700K pour le graphite ($\phi < 1 \mu\text{m}$) et le diamant ($\phi = 1 \mu\text{m}$) respectivement. Les profils évoluent ensuite d'une façon monotone jusqu'à la périphérie de la décharge.

Nous avons reporté sur la figure IV-49 les profils de densité de C_2 . On peut noter la distribution uniforme tout au long du rayon de la décharge pour les deux cas avec cependant un écart d'un facteur 20 environ entre les deux séries de valeurs.

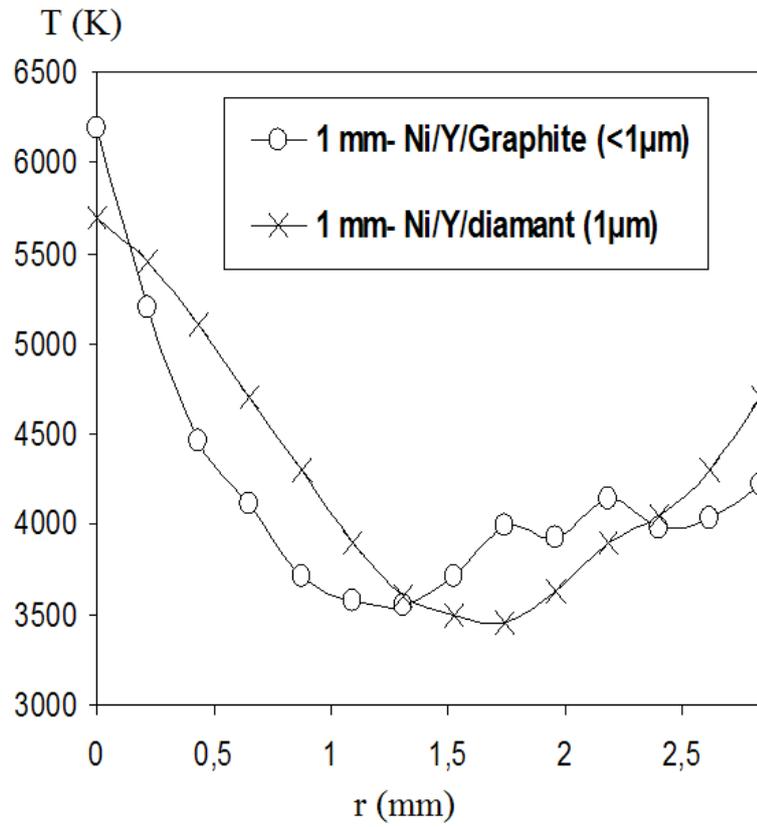


Figure IV-48: Profils de température pour deux types d'anode : Ni/Y/graphite ($\phi < 1 \mu\text{m}$) et Ni/Y/diamant ($\phi = 1 \mu\text{m}$)

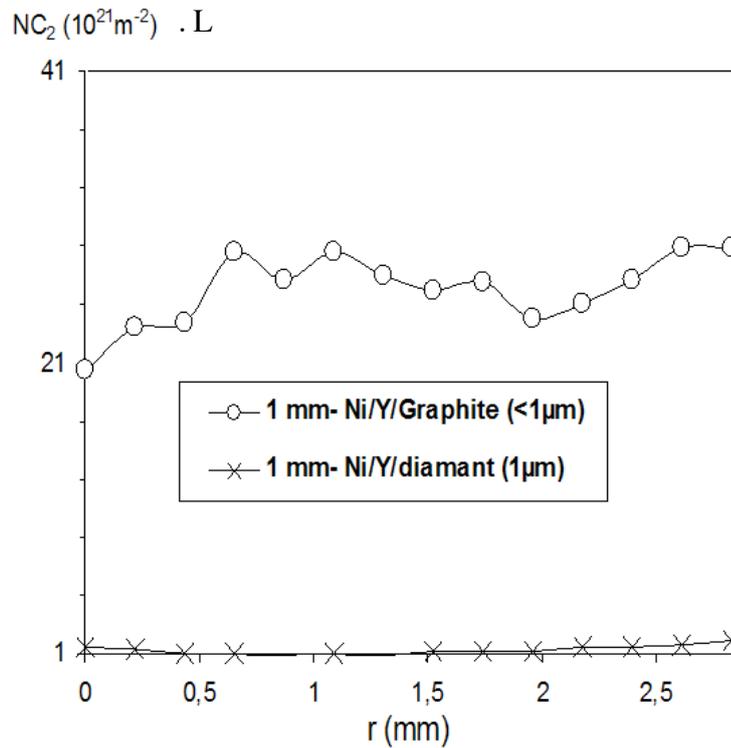


Figure IV-49: Profils de densité de C₂ pour deux types d'anode : Ni/Y/graphite ($\phi < 1 \mu\text{m}$) et Ni/Y/diamant ($\phi = 1 \mu\text{m}$)

Les profils de concentration du CI pour les deux cas sont similaires (Figures IV-50). On assiste globalement à des valeurs supérieures à $10^{21}/\text{m}^3$. Qualitativement, les deux profils croissent d'une façon monotone pour atteindre un maximum d'environ $5 \cdot 10^{24}/\text{m}^3$ puis décroissent également d'une façon monotone jusqu'à la périphérie de la décharge traduisant l'érosion particulièrement uniforme dans ces deux cas. Le même comportement est observé pour les profils de concentration du NiI (figure 51) : croissance monotone jusqu'à un maximum de $10^{15}/\text{m}^3$ et $5 \cdot 10^{16}/\text{m}^3$ pour le graphite ($\phi < 1\mu\text{m}$) et diamant ($1\mu\text{m}$) respectivement, suivie d'une décroissance assez monotone jusqu'à la périphérie de la décharge.

Pour une distribution similaire de [CI] dans les deux cas, le rapport [CI]/[NiI] (figure IV-52) dans le cas du graphite ($\phi < 1\mu\text{m}$) est d'environ un ordre de grandeur supérieur à celui du diamant ($\phi \sim 1\mu\text{m}$).

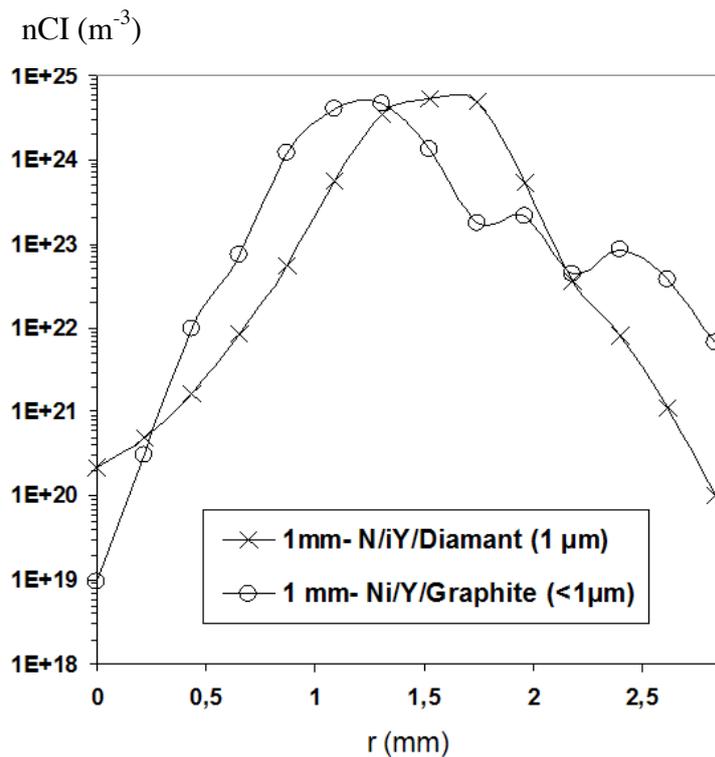


Figure IV-50: Profils de concentration du CI pour deux types d'anode : Ni/Y/graphite ($\phi < 1\mu\text{m}$) et Ni/Y/diamant ($\phi \sim 1\mu\text{m}$)

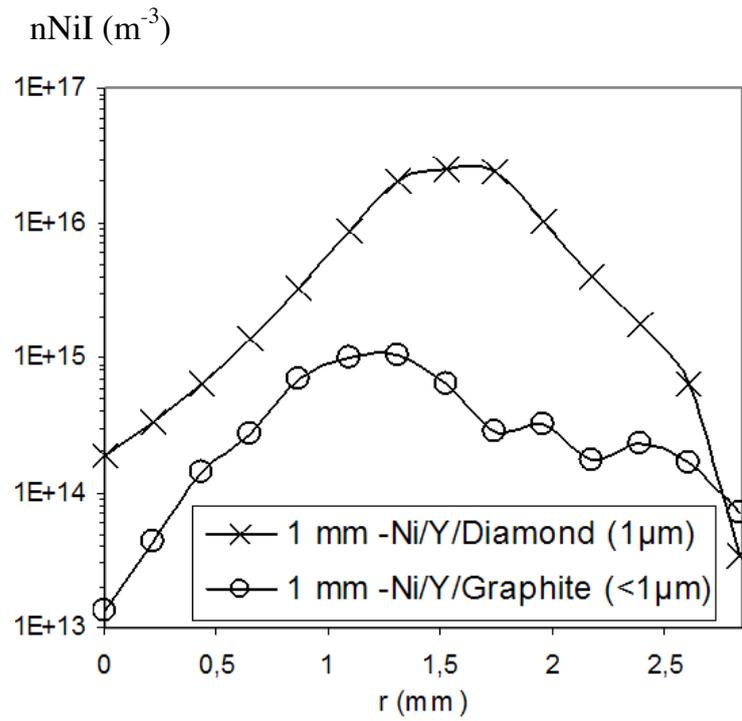


Figure IV-51: Profils de concentration du CI pour deux types d'anode : Ni/Y/graphite ($\phi < 1 \mu\text{m}$) et Ni/Y/diamant ($\phi \sim 1 \mu\text{m}$)

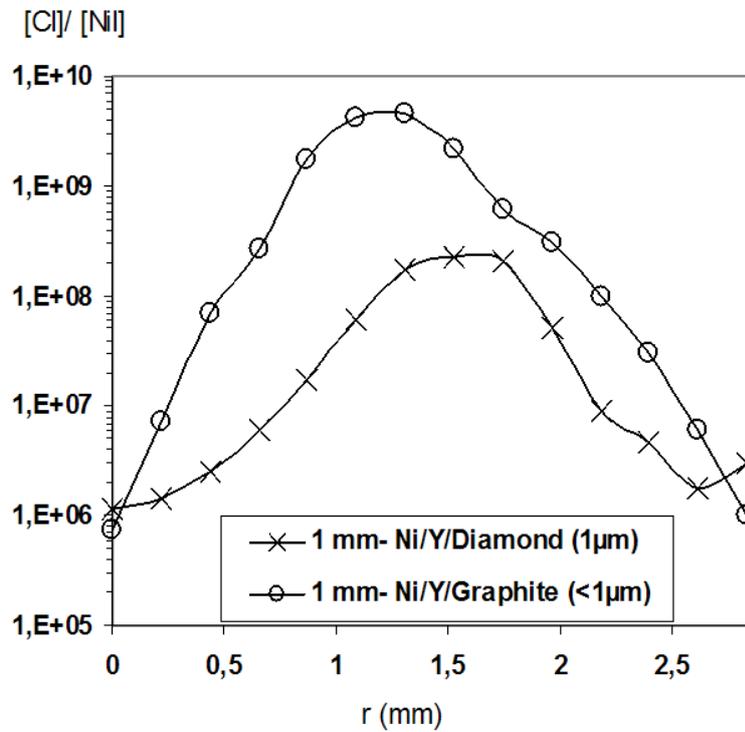


Figure IV-52 Profils de concentration du CI pour deux types d'anode : Ni/Y/graphite ($\phi < 1 \mu\text{m}$) et Ni/Y/diamant ($\phi \sim 1 \mu\text{m}$)

6.2.3 Evolution de la température au voisinage de la T.A pour V=25l

La figure IV-53 montre l'évolution temporelle de la température au voisinage de la T.A pour deux types d'anode (Ni/Y/graphite $\phi < 1 \mu\text{m}$ et Ni/Y/diamant $\phi \sim 1 \mu\text{m}$).

Manifestement, le cas le plus favorable à la synthèse de SWCNTs propres présente les valeurs en température les plus élevées ($\sim 600^\circ\text{C}$, $t=35\text{s}$) contre 400°C dans le cas du diamant. On peut aussi noter un échauffement plus rapide dans le cas du graphite ($\phi < 1 \mu\text{m}$) que dans le cas du diamant ($\phi \sim 1 \mu\text{m}$).

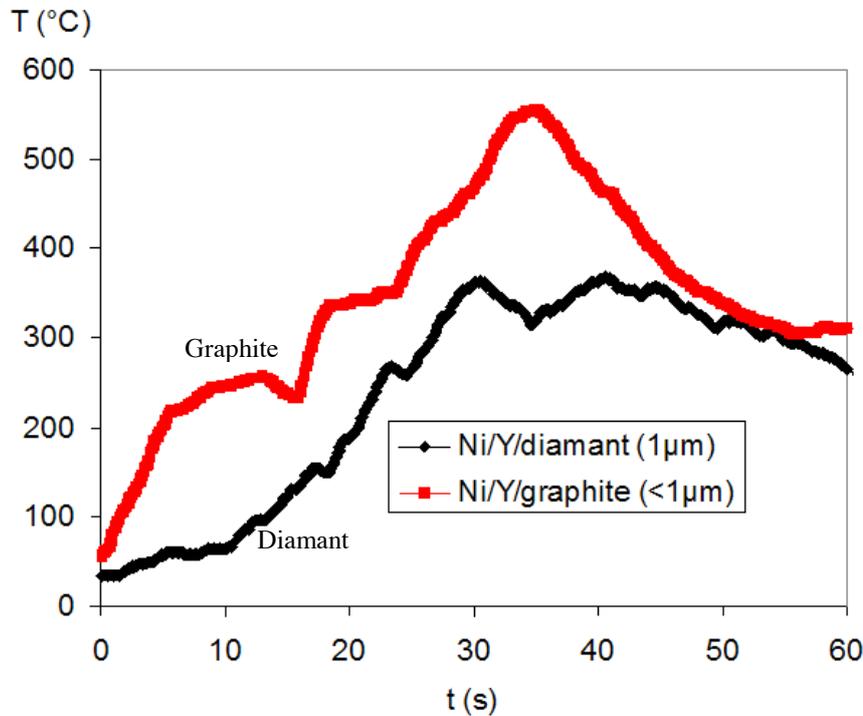


Figure IV-53 : Evolution temporelle de la température au voisinage de la T.A pour deux types d'anode: Ni/Y/graphite ($\phi \sim 1 \mu\text{m}$) et Ni/Y/diamant ($\phi = 1 \mu\text{m}$), $I=80$, $d=1\text{mm}$, 60kpa (He), $V=25\text{l}$

II- Corrélations des analyses par « MET » avec les caractéristiques de l'anode, du plasma et de la zone de croissance

Les analyses réalisées au MET mettent en évidence une très large gamme de produits carbonés qui dépend fortement des conditions opératoires. Nous avons vu que la granulométrie de la poudre de carbone de remplissage (région A) joue un rôle très important

sur le phénomène de l'érosion du matériau de l'anode. Les conséquences de cette érosion se manifestent dans les caractéristiques du plasma (région B) et dans les mesures de température au voisinage de la T.A (région C) pour un volume donné. Il est donc essentiel de coupler ces trois régions afin de dégager les tendances qui permettent d'aller dans le sens du contrôle des SWCNTs. Dans ce but, nous avons considéré un ensemble de grandeurs en vue de les corrélérer au rendement et à la propreté des SWCNTs obtenus. Ces grandeurs sont :

- région A (anode) : densité apparente du mélange des poudres de remplissage.
- région B (plasma) : température sur l'axe de la décharge, refroidissement à 1mm près de l'axe de la décharge, fluctuations des profils relatifs aux caractéristiques du plasma et la concentration du CI sur tout le rayon de la décharge.
- région C (zone de croissance des SWCNTs) : gradients thermiques dans la chambre à arc et le taux de recyclage des différentes espèces que nous avons définis comme étant la probabilité de passage des différentes espèces carbonées et des particules de catalyseurs intervenant dans la croissance des SWCNTs dans les zones de température favorables.

Nous avons donc divisé les conditions opératoires envisagées en deux catégories :

- 1- celles qui nous ont permis de synthétiser des SWCNTs propres et avec des rendements relativement élevés (60-70% en volume). Ces conditions concernent essentiellement les anodes remplies avec du graphite ($\phi \sim 1\mu\text{m}$) et du diamant ($\phi = 1\mu\text{m}$).
- 2- Ceux qui ne nous ont pas permis d'obtenir des rendements en SWCNTs supérieurs à 30% (en volume). Ces cas concernent essentiellement les anodes remplies avec du graphite ($\phi = 100\mu\text{m}$).

1. Conditions d'obtention de SWCNTs propres avec de bons rendements

Il est surprenant de constater que la seule modification de la granulométrie du graphite de remplissage entraîne une augmentation drastique du rendement de SWCNTs propres.

Pour expliquer ceci, nous nous sommes basés sur les densités apparentes du mélange des poudres de remplissage pour chaque type d'anode considéré et les caractéristiques du plasma associées.

L'anode (Ni/Y/graphite, $\phi=100\mu\text{m}$) présente la densité apparente la plus faible (1.25g/cm^3). Les anodes dopées avec les poudres de (Ni/Y/graphite, $\phi<1\mu\text{m}$) ou de (Ni/Y/diamant, $\phi\sim 1\mu\text{m}$) présentent des densités apparentes voisines (1.51 et 1.56g/cm^3 respectivement) mais supérieures au cas du (Ni/Y/graphite, $100\mu\text{m}$). Comme dans le cas des milieux poreux, la conductivité thermique est d'autant meilleure que la porosité est faible [Fi-1][Go-2][Ta-1][Ya-1][Te-1], l'augmentation de la densité apparente a donc pour effet de diminuer la porosité et donc d'augmenter la conductivité thermique. Ceci explique les taux d'érosion moyens plus faibles en présence de la poudre de graphite $\phi\sim 1\mu\text{m}$ (30mg/s) ou de diamant $\phi=1\mu\text{m}$ (28mg/s) qu'en présence de la poudre de graphite $\phi=100\mu\text{m}$ (33mg/s). L'augmentation de la densité apparente dans les cas du graphite ($\phi<1\mu\text{m}$) et du diamant ($\phi\sim 1\mu\text{m}$) entraîne une homogénéisation du mélange constituant l'anode due à une diminution du nombre d'interstices contenant de l'air (conductivité thermique 0.262 W/cm.K at 298 K [Ro-1]). On peut donc comprendre les raisons pour lesquelles l'érosion est uniforme en présence du graphite $\phi<1\mu\text{m}$ et du diamant $\phi\sim 1\mu\text{m}$ et ceci malgré les fluctuations de la tension d'arc très marquées particulièrement dans le cas du diamant.

Ceci confirme que la nature des produits carbonés obtenus est indépendante des caractéristiques électriques de l'anode et du type d'hybridation du carbone de remplissage [Pa-1]. En ce qui concerne les caractéristiques du plasma, on peut noter un refroidissement de 1700K et de 2700K à 1mm près de l'axe de la décharge associé à une température axiale de 6200K et de 5700K dans le cas du graphite $\phi<1\mu\text{m}$ et celui du diamant $\phi\sim 1\mu\text{m}$ respectivement (figure IV-47).

Ces profils ne subissent pas de fluctuations marquées tout au long de la décharge : décroissance monotone jusqu'à $r=1.5\text{mm}$ suivie d'une montée monotone jusqu'à la périphérie de la décharge. Les profils de concentration du CI mettent en évidence une distribution uniforme tout au long de la décharge : croissance monotone jusqu'à un maximum de $10^{25}/\text{m}^3$ à 1.5mm près de l'axe de la décharge suivie d'une décroissance monotone jusqu'à la périphérie de celle-ci. Manifestement, le cas le plus favorable à la synthèse des SWCNTs propres (i.e. graphite ($\phi<1\mu\text{m}$) ; 70% en volume) présente le rapport de concentration CI/NiI le plus élevé ($\sim 10^{10}$ contre $\sim 10^9$ pour le diamant). Les profils de concentration du NiI croissent également d'une façon monotone jusqu'à des maximums de l'ordre $10^{15}/\text{m}^3$ et $2.10^{16}/\text{m}^3$ pour le graphite ($\phi<1\mu\text{m}$) et le diamant ($\phi\sim 1\mu\text{m}$) respectivement. Ceci est l'image d'une contamination uniforme du plasma par les vapeurs de carbone et de catalyseurs destinée à alimenter la zone de croissance.

En revanche, l'utilisation d'une granulométrie moyenne des poudres de graphite de $100\mu\text{m}$ entraîne manifestement beaucoup de fluctuations au niveau des caractéristiques du plasma. On assiste globalement à un refroidissement relativement fort à 1mm près de l'axe de la décharge (4000-5000K) associé à une température axiale relativement élevée (8000-9000K). La concentration de CI dans ces cas est globalement faible ($\sim 10^{21}/\text{m}^3$) associé à un rapport CI/NiI faible ($\sim 10^6$).

Il apparaît clair maintenant comment la taille des grains de graphite de remplissage peut jouer un rôle fondamental et déterminant sur le phénomène de l'érosion de l'anode et sur les caractéristiques du plasma et par conséquent sur le rendement et la propreté des SWCNTs obtenus.

D'après ce qui précède, on peut établir plusieurs conditions complémentaires qui doivent être réunies dans le plasma afin d'obtenir des SWCNTs propres avec de bons rendements. Ces conditions peuvent être résumées comme suit :

- profils présentant peu d'instabilités.
- température axiale comprise entre 5500-6500K.
- refroidissement $< 3000\text{K}$ à 1mm près de l'axe de la décharge.
- concentration de CI de l'ordre de $10^{25}/\text{m}^3$ associé à un rapport de concentration CI/NiI d'environ 10^8 .

2. Présence d'une large gamme d'impuretés pour une granulométrie de $100\mu\text{m}$

Pourquoi un rendement et une propreté médiocres pour ($\phi=100\mu\text{m}$) ? C'est la question qu'on s'est toujours posé lors de l'utilisation de la poudre de graphite 'gros grain'. En effet, malgré la modifications des différents paramètres (distance interélectrode, courant, gaz plasmagène,...), les conditions opératoires utilisant une granulométrie moyenne de graphite de $100\mu\text{m}$ ne permettent pas d'obtenir des rendements en SWCNTs dans la collerette supérieurs à 30% (collerette). La présence systématique des impuretés telles que les SWNCs, les MWS, le AC et les fullerènes, problématiques pour la purification caractérise ces cas (excepté pour un volume de 25l). Nous allons voir que dans ces cas, les caractéristiques du plasma satisfont partiellement aux conditions d'obtention de bon rendement en SWCNTs propres évoquées au paragraphe 1 de la partie II.

2.1 Comportement des profils relatifs aux caractéristiques du plasma

Les profils des caractéristiques du plasma sous atmosphère d'hélium pour $d=1\text{mm}$, $d=5\text{mm}$ et lors de la modification du courant sont tous sujets à des instabilités tout au long du rayon de la décharge. En outre, l'écart entre plusieurs acquisitions dans le temps est relativement élevé. Il en résulte une érosion suivant les trois modes proposés et une distribution plus ou moins aléatoire du carbone et des catalyseurs dans le plasma qui ont pour conséquence une modification permanente de la composition locale du plasma. Ceci est confirmé par le rapport de concentration de CI et du NiI qui est sujet à des fluctuations notables dans le temps pouvant varier entre 10^3 et 10^6 . Ceci a pour conséquence une alimentation discontinue de la zone externe à l'arc en carbone et en catalyseurs. On se trouve donc, durant une même expérience, dans des conditions favorables à la formation de plusieurs morphologies simultanément. Le mode d'érosion N°2 (correspondant à l'érosion de la partie annulaire en graphite pur) serait à l'origine de la présence massive des SWNCs et des fullerènes. En effet, la synthèse de ceux-ci a été reportée dans la littérature dans un plasma d'hélium et de carbone [Wa-1][Sa-3].

2.2 Température axiale et refroidissement à 1mm de l'axe de la décharge

Les profils de températures pour $d=1\text{mm}$ sous atmosphère d'hélium ou sous atmosphère d'azote ($d=5\text{mm}$) sont associés à des températures axiales relativement élevées (8000-9000K) et à un refroidissement relativement fort à 1mm près de l'axe de la décharge (4000-5000K). Cet effet de trempé très marqué favorise la formation des fullerènes [Sa-3] ce qui est en accord avec les résultats que nous avons obtenus.

2.3 Evolution de la concentration du CI

La concentration du CI dans un plasma d'hélium pour $d=1\text{mm}$ et $d=5\text{mm}$ et dans un plasma constitué du mélange He/H₂ ($d=5\text{mm}$) prend des valeurs comprises entre 10^{20} et $10^{23}/\text{m}^3$. Il existe trois ordres de grandeurs d'écart entre ces valeurs et celles associées aux conditions favorables (graphite $\phi < 1\mu\text{m}$ et diamant $\phi \sim 1\mu\text{m}$). Ces concentrations relativement faibles peuvent être à l'origine des mauvais rendements en SWCNTs obtenus en raison d'un déficit en atome de carbone dans le plasma destiné à alimenter la zone de croissance.

2.4 Discussion sur le rôle de l'azote

Le remplacement de l'hélium par l'azote conduit à des résultats inattendus : une baisse drastique du rendement des SWCNTs obtenus (1%) avec les nanocapsules de carbone (SWNCs) comme phase majoritaire. Pourtant, dans ces conditions, l'érosion est uniforme et les fluctuations de la tension d'arc et des profils relatifs aux caractéristiques du plasma sont peu marquées. Le profil de concentration du CI montre une distribution relativement uniforme tout au long de la décharge avec des valeurs pouvant atteindre $10^{25}/\text{m}^3$ ce qui est en accord avec les conditions favorables à l'obtention de rendements élevés en SWCNTs propres. En revanche, nous assistons à un fort refroidissement de l'ordre de 5000K à 1mm près de l'axe de la décharge associé à une température axiale relativement très élevée (9000K). Avec ces éléments et, étant donné le rendement médiocre en SWCNTs dans ce cas, il est clair que la température axiale et le refroidissement à 1mm de l'axe de la décharge soient deux éléments déterminants vis-à-vis de la propreté et du rendement des SWCNTs obtenus. L'érosion étant uniforme dans ce cas, la prépondérance des SWNCs (phase majoritaire) ne peut pas avoir comme origine les trois modes d'érosion déjà évoqués. En revanche, la synthèse de SWNCs sous atmosphère d'azote en présence du graphite est tout à fait possible [Wa-1][No-1].

2.5 Rôle de la concentration de C_2 dans la synthèse de SWCNTs

Aucune corrélation manifeste ne peut être établie entre la concentration de C_2 dans le plasma et la propreté et le rendement des SWCNTs obtenus. En effet, nous avons montré tout au long de ce chapitre que la densité de C_2 est peu sensible à la variation des paramètres de synthèse des SWCNTs et qu'elle prend des valeurs comprises entre 10^{21} et $4.10^{22}/\text{m}^2$. En revanche, la concentration du CI est manifestement très sensible aux différents paramètres et peut varier entre 10^{20} et $10^{25}/\text{m}^3$. D'un autre côté, les mécanismes de croissance des nanotubes proposés dans la littérature suggèrent que la molécule de C_2 serait impliquée dans la croissance des nanotubes **multifeuillets** qui s'effectue par ingestion de C_2 au niveau des pentagones des extrémités [En-1][Os-1] ou par incorporation de C_2 au niveau de la paroi du nanotube [Xi-1].

3. Zone de croissance des SWCNTs

A notre connaissance, l'influence du volume de la chambre à arc sur la morphologie des phases carbonées obtenues a été reportée pour la première fois dans ce travail. Nous avons noté une absence systématique de la T.A pour un volume de 60l alors que sa présence est systématique d'après la littérature dans les mêmes conditions [Pa-1][Jo-1].

Deux principales améliorations ont été réalisées en considérant un volume de 25l:

- 1-) SWCNTs propres dans la collerette avec une absence systématique de SWNCs et de MWS et parallèlement une diminution de la quantité du carbone amorphe.
- 2-) présence de la T.A contenant des SWCNTs propres.

3.1 SWCNTs propres dans la collerette

La propreté des SWCNTs dans la collerette pour $V=25l$ semble être la conséquence de l'augmentation du taux de recyclage suite à la réduction du volume. En effet, la collerette se forme sur le dépôt à la cathode, zone proche du plasma d'arc. Nous avons déjà vu que la température au voisinage de l'arc (thermocouple P1) est identique pour différentes conditions opératoires. Par conséquent, l'obtention de SWCNTs propres dans la collerette pour $V=25l$ n'est probablement pas la conséquence de la modification des gradients thermiques mais l'augmentation du taux de recyclage des espèces (carbone + particules de catalyseurs) afin de contribuer à la croissance du futur SWCNTs. Contrairement à ce que l'on pourrait s'attendre, pour un volume de 18l, la collerette se résume à des phases d'impuretés. Deux mécanismes peuvent rentrer en compétition dans ce cas: l'augmentation du taux de recyclage d'une part et l'augmentation des phénomènes de turbulence dans la chambre d'arc d'autre part. Ce dernier point a pour conséquence de disperser le carbone et les particules de catalyseurs d'une façon aléatoire dans la chambre d'arc rendant difficile leur rencontre et interdisant toute croissance. Dans une première éventualité, le carbone se trouve sans catalyseur et contribue donc à la formation d'impuretés graphitiques (MWS, AC,..). Dans une deuxième possibilité, la croissance est figée rapidement par manque d'apport de carbone au nanotube croissant et conduit donc à la formation de SWCNTs courts comme nous l'avons reporté pour ($d=1$ et 5 mm, $V=60l$, $\phi=100\mu m$).

3.2 Présence de la T.A dans nos conditions opératoires

Contrairement à la collerette, la présence de la T.A pourrait être due à la combinaison de deux facteurs favorables:

- a-les gradients thermiques dans la chambre à arc.
- b-le taux de recyclage des différentes espèces intervenant dans le processus de croissance des SWCNTs.

3.3 Gradients thermiques dans la chambre à arc

Ce point est imposé par le rayonnement issu de l'arc et par les phénomènes de convections naturelles dans la chambre d'arc. Nous avons reporté sur la figure IV-54 l'évolution temporelle de l'écart ($T_{P1}-T_{P3}$) pour quelques conditions opératoires. Ce terme permet d'avoir une idée quant aux gradients thermiques entre les deux positions des thermocouples P1 et P3.

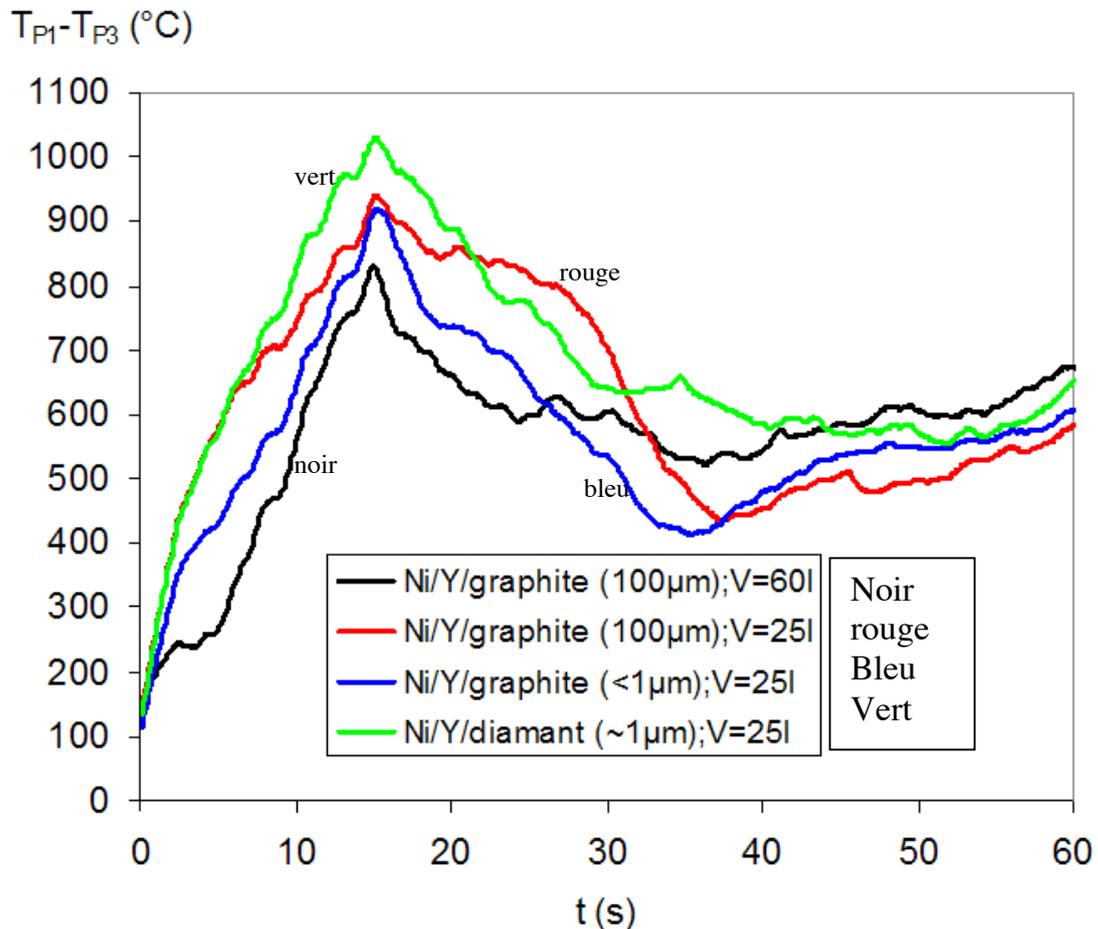


Figure IV-54 : Evolution temporelle de $(T_{P1}-T_{P3})$ pour différentes conditions opératoires. $I=80\text{A}$, $d=5\text{mm}$, 60kpa (He).

A tout instant t , on peut noter un échauffement nettement moins rapide et donc un gradient thermique plus fort pour les conditions où la T.A est systématiquement présente (courbes verte, bleue et rouge) jusqu'à $t=15s$. A titre d'exemple, pour $t=5s$ l'écart ($T_{P1}-T_{P3}$) est de :

- 250°C pour l'anode Ni/Y/graphite (100 μ m) ;V=60l (absence de la T.A).
- 600°C pour l'anode Ni/Y/graphite (100 μ m) ;V=25l et Ni/Y/diamant (1 μ m); V=25l (présence de la T.A).
- 450°C pour l'anode Ni/Y/graphite (1 μ m) ; V=25l (présence de la T.A).

Entre $t=15s$ et $t=40s$, on assiste aussi à un échauffement nettement moins rapide et donc à un gradient thermique plus fort pour les conditions où la T.A est systématiquement présente (courbes verte, bleue et rouge). Une apparente thermalisation a lieu pour tous les cas à partir de $t=35s$. Cet échauffement rapide implique une ségrégation rapide du carbone sursaturé dans la particule de catalyseur vers la surface du catalyseur et sa graphitisation sous forme de nanotubes monoparoi. Ceci semble être à l'origine de la propreté des SWCNTs obtenus dans la T.A.

L'échauffement relativement rapide observé pour le cas du (Ni/Y/graphite (100 μ m) ;V=60l) pourrait expliquer l'absence de la T.A.

Pour V=18l, on assiste à une faible présence de la T.A (5 fois moins que pour V=25l) et contenant majoritairement des impuretés graphitiques. Ceci pourrait être dû aux raisons suivantes :

- augmentation sensible de la température au voisinage de la T.A par rapport à V=25l. Ceci aura pour conséquence une diminution notable des gradients thermiques (trempe lente) favorisant la formation des structures graphitiques (impuretés) [Ga-1][Ga-2][Ga-3].
- l'augmentation des phénomènes de turbulence dans la chambre à arc qui est d'autant plus importante que le volume est réduit. Ces phénomènes tendent à défavoriser la croissance des SWCNTs. Ceci est confirmé par la large gamme d'impuretés observée pour V=18l traduisant l'absence de la présence simultanée de carbone et de catalyseur à la température favorable à la croissance des SWCNTs.

Tous ces commentaires sont en accord avec le mécanisme ‘VLS’ proposé dans la littérature, qui suggère que la croissance des nanotubes monoparois est favorisée par un effet de trempe rapide (fort gradient thermique) et que la formation des impuretés graphitiques est favorisée par un effet de trempe lente [Sa-2][Ga-1][Ga-2][Ga-3].

3.4 Présence de la T.A dans la littérature

Il est surprenant de constater que la T.A est systématiquement reportée dans la littérature dans les conditions standards (Ni/Y/graphite, V=60l) [Pa-1]. La seule différence qui pourrait être évoquée à l’origine de ces différences est la durée de l’expérience que nous avons limitée à 1 minute. Dans la littérature, aucune information concernant ce paramètre n’est évoquée. En revanche, un dépôt à la cathode de quelques centimètres de longueur est reporté [Pa-1]. Ceci suppose que la durée de l’expérience est de plusieurs minutes. L’augmentation de la durée de l’expérience pourrait en effet avoir les conséquences suivantes :

- une augmentation de la température au voisinage de la T.A pour V=60l d’une façon à ce que celle-ci atteigne des valeurs qui sont du même ordre de grandeur que les nôtres pour un volume de 25l justifiant ainsi les différences observées.
- une augmentation du taux de recyclage des différentes espèces intervenant dans le processus de croissance des SWCNTs favorisant ainsi la présence de la T.A. En effet, selon Yudasaka et al. [Yu-1], la taille des agrégats de catalyseurs qui servent de germe à la croissance des nanotubes de carbone est fonction du temps.

4. Conclusion

En utilisant les paramètres de synthèse standard, des rendements élevés en nanotubes de carbone monoparois propres (70% en volume) ont été obtenus en remplaçant la poudre de graphite ‘gros grain’ ($\phi=100\mu\text{m}$) par de la poudre ‘grain fin’ de graphite ($\phi<1\mu\text{m}$) ou de diamant ($\phi\sim 1\mu\text{m}$). Cette amélioration drastique, première dans son genre dans le domaine de la synthèse des nanotubes de carbone par la technique de l’arc électrique, s’est avérée être étroitement liée à la densité apparente de la poudre de remplissage de l’anode qui doit être aussi élevée que possible afin de permettre une érosion uniforme et non stochastique du

matériau d'anode. Cette érosion régulière doit nécessairement être couplée à un refroidissement relativement faible dans le plasma de l'ordre de 2500K à 1mm près de l'axe de la décharge associé à une température axiale de l'ordre de 6000K, et à un rapport de concentration CI/NiI constant dans le temps et élevé (de l'ordre de 10^8), associé à une concentration de CI supérieure à $10^{23}/m^3$. Ce dernier point a pour conséquence un apport suffisant et simultané d'espèces carbonées et de particules de catalyseurs dans la zone de croissance afin de permettre la synthèse sélective de SWCNTs propres tout en réduisant la formation des sous-produits (impuretés : MWS, POPAC, SWNCs).

Dans la zone de croissance, il semble qu'un taux de recyclage élevé, associé à des forts gradients thermiques soit étroitement lié à l'augmentation du rendement en SWCNTs qui est favorisée par la ségrégation rapide du carbone en sursaturation à la surface des particules de catalyseurs sous forme de SWCNTs.

Nous avons aussi montré que la raison majeure à l'origine d'un médiocre rendement en SWCNTs est le manque d'homogénéité de l'anode hétérogène due à une densité apparente faible de la poudre de remplissage. Ceci, se traduit par une érosion stochastique suivant les trois modes d'érosion responsables de la présence systématique d'une large gamme d'impuretés carbonées. Cette inhomogénéité de l'anode est associée dans la plupart des cas à de larges fluctuations dans les caractéristiques du plasma (notamment le profil de température et de concentration du CI) qui montrent que la composition locale varie d'une façon tout à fait aléatoire. Il en résulte un apport de carbone et de catalyseurs dans la zone de croissance qui n'est pas constant et/ou simultané dans le temps. Ceci est en accord avec les travaux de Yudasaka et al. [Yu-1] qui expliquent que la taille des agrégats des particules de catalyseurs qui servent de socle pour la croissance des nanotubes est fonction du temps.

La synthèse sélective de SWCNTs est favorisée par des densités apparentes élevées des anodes hétérogènes. À cet égard, employer des poudres de graphite de faible granulométrie moyenne est un moyen efficace permettant de contrôler la propreté et le rendement des SWCNTs et la variété des sous-produits obtenus par la méthode de l'arc électrique.

5. Conclusion générale

L'étude que nous avons menée dans le cadre de ce travail de thèse porte principalement sur le contrôle de la synthèse des nanotubes de carbone monoparois (SWCNTs) par la méthode de l'arc électrique. Cette méthode est utilisée par de nombreuses équipes de recherche pour la synthèse des « nanophases carbonées » car elle présente l'avantage non seulement d'être peu onéreuse et facile à mettre en place, mais également de faire varier beaucoup de paramètres. Cependant, si cette méthode se présente comme un outil privilégié, il n'en reste pas moins que une des difficultés engendrées par son utilisation réside dans l'obtention de nanotubes de carbone en même temps qu'une grande variété de sous-produits carbonés (impuretés) à l'issue de chaque expérience rendant inefficace, problématique et/ou élevé le coût de la purification des NTCs synthétisés. En effet, si quelques applications pour lesquelles la présence d'impuretés et de défauts structuraux n'ont qu'un effet limité (cathodes de générateurs portables de rayons X, écrans plats..), beaucoup d'applications rencontrent à l'heure des difficultés de mise en œuvre en raison du coût encore prohibitif des nanotubes purifiés (~50\$/g pour des SWCNTs bruts, et ~300\$/g pour des SWCNTs purifiés).

En vue d'apporter des résolutions à l'un des verrous technologiques à l'heure actuelle et plus particulièrement le contrôle de la synthèse sélective de SWCNTs, trois régions d'intérêt ont fait l'objet de cette étude :

- 1) la **zone anodique**, siège d'un transfert d'énergie important. Dans cette zone nous avons considéré un nouveau paramètre jamais abordé dans la littérature. Il s'agit de l'utilisation d'une granulométrie moyenne des poudres de graphite de remplissage de $1\mu\text{m}$ (à la place de $100\mu\text{m}$ classiquement utilisées). Ainsi, nous avons pu montrer que l'amélioration du rendement et de la propreté des SWCNTs est fortement liée aux propriétés de l'anode, notamment la densité apparente du mélange de poudres susceptible de modifier sensiblement les conductivités thermique et électrique de l'anode. Une densité apparente élevée permet d'avoir une érosion de l'anode uniforme et un plasma d'arc stable.
- 2) le **milieu plasma**, à l'origine de la formation des différentes espèces intervenant dans le processus de croissance des SWCNTs. Dans cette région, nous avons défini les conditions nécessaires permettant d'optimiser la synthèse des SWCNTs. Ces conditions se résument à des profils radiaux de température, de densité de carbone neutre CI et du rapport de concentration CI/NiII lisses et reproductibles devant respecter des valeurs 'seuils' bien déterminées.

Nous avons également mis en évidence une corrélation manifeste entre la température sur l'axe de la décharge et l'effet de trempe jusqu'à 1mm de celui-ci avec la propreté et le rendement des SWCNTs.

- 3) la **zone de croissance**, région où coexistent les différentes espèces intervenant dans le mécanisme de croissance des SWCNTs. Dans cette région, nous avons pris en compte un nouveau paramètre, le volume de la chambre à arc. Nous avons montré son influence sur le rendement et la propreté des SWCNTs qui semblent dépendre des gradients thermiques et du taux de recyclage dans le réacteur. Les résultats que nous avons obtenus sont en accord avec le mécanisme de croissance 'V.L.S.' proposé dans la littérature. En outre, un apport uniforme et simultané de carbone et de catalyseurs dans cette zone, favorise l'optimisation des SWCNTs.

Nous avons également mis en évidence pour la première fois, l'influence de la durée de l'expérience sur la propreté des SWCNTs synthétisés ainsi que sur la présence de la T.A très riche en SWCNTs.

Il serait intéressant d'approfondir davantage certains points traités dans ce travail, notamment :

- a) l'étude de l'influence de la pression mécanique sur la porosité de l'anode (densité apparente, valeur critique) et sur la propreté et le rendement des SWCNTs obtenus.
- b) l'étude du transfert d'énergie entre le plasma d'arc et le matériau d'anode constituée d'un mélange poreux.

Parmi les perspectives envisagées par notre équipe, on peut mentionner la synthèse en continue de NTCs par torche à plasma. A cet effet, les premières expériences que nous avons réalisées ont montré la possibilité de synthétiser des nanotubes multiparois à l'aide d'une torche à plasma DC (~3kW).

Notre équipe s'intéresse actuellement à la synthèse 'in situ' d'une seconde génération de nanotubes que sont les "**méta-nanotubes**", et en particulier les **nanotubes hybrides** et les **nanotubes hétérogènes** qui apparaissent très prometteurs pour de nombreuses applications. Les méta-nanotubes sont issus de la modification chimique et/ou structurale des NTCs de façon à ce que les nouveaux nano-objets ainsi créés soient dotés de propriétés interdites aux NTCs initiaux. Les nanotubes hybrides sont des NTCs multiparois ou monoparois dont la cavité interne est remplie d'une hétérophase idéalement monocristalline et procurant à ces véritables nano-composites les propriétés spécifiques recherchées (e.g.: ferro-magnétisme, supra-conductivité). Leur utilisation est pressentie pour le stockage magnétique de données, pour conférer des propriétés optiques particulières à des films minces,.. Par ailleurs, les

nanotubes hétérogènes sont des NTCs dont les atomes de carbone sont substitués, à des degrés variables, par des hétéroatomes, typiquement N et B, pour créer des nanotubes de type $C_xB_yN_z$ subissant une profonde modification de la structure électronique initiale. Considérant à la fois la similarité de structure entre les nanotubes de C et de BN et leur grande disparité de propriétés (métallique, semi-conducteur à petit gap, semi-conducteur à grand gap pour C, semi-conducteur systématique à gap de 5.5 eV pour BN ; grande résistance à l'oxydation pour BN,...), on comprend alors l'intérêt de maîtriser la synthèse de nanotubes de type $C_xB_yN_z$, capable de fournir des matériaux topologiquement similaires pour un continuum de composition et donc de comportement. Ainsi est envisageable leur usage en photoluminescence, transistors à hautes températures, ...Le recours à de tels nano-objets permettrait d'avoir accès à des propriétés impossibles pour les NTCs génériques, ou de palier le manque de sélectivité des méthodes actuelles en ce qui concerne le type d'hélicité de NTCs mono-parois formés au sein du même batch. Ainsi, des NTCs monoparois dopés au bore seront systématiquement métalliques quels que soient leurs hélicité et diamètre.

Références Bibliographiques

- [At-1] Atomic Weights of the Elements 1999, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. **73**, No. 4, 667-683 (2001)
- [En-1] Endo et al, *J. Phys. Chem.* **96** (1992)
- [Fi-1] Filali M, *conductivité thermique apparente des milieux granulaires soumis à des contraintes mécaniques : modélisation et mesures*. Thèse de doctorat de l'Université Toulouse III- Paul Sabatier- France (2006)
- [Ga-1] Gavillet. J, *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).
- [Ga-2] Gavillet. J et al, *Physical Review Letters* **87**, 275504 (2001)
- [Ga-3] Gavillet. J et al, *Carbon* **40** 1649 (2002)
- [Ga-4] J. Gavillet et al., *J. Nanosci. Nanotech.* **4**, 346 (2004).
- [Go-2] Gonzo E. E., *Chemical Engineering Journal* **90**, 229 (2002).
- [Jo-1] Journet C, *La Production de Nanotubes de Carbone*. Thèse de doctorat de l'Université de Montpellier II- France (1998).
- [Jo-2] Journet C, Maser W. K, Bernier P, Loiseau A, de la chapelle L. M, Lefrant S, Deniard P, Lee R, Fischer J. E, *Nature* **388**, 756 (1997)
- [Ma-1] Mansour A., Razafinimanana M., Monthieux M., Pacheco M, Gleizes A. 'A significant improvement of both yield and purity during SWCNT synthesis via the electric arc process', *CARBON* 45, doi: 10.1016/j.Carbon.2007.03.044, pp 1651-1661 (2007)
- [No-1] Noryaki Sano, *J. Phys D: Appl Physics*, **37** (2004)
- [Os-1] Osawa et al, *Full. Sci. Technol.* **7**, 239 (1999)
- [Pa-1] Pacheco M, *Synthèse des nanotubes de carbone par arc électrique*. Thèse de doctorat de l'Université Toulouse III- Paul Sabatier- France (2003)
- [Ro-1] Robert CW, Melvin JA, William HB, editors. *Handbook of Chemistry and Physics*. 67th edition, CRC Press (1986)
- [Sa-1] Y. Saito, M. Okuda, N. Fujimoto, T. Yoshikawa, M. Tomita, T. Hayashi, *J. App. Phys*, **33**, 526 (1994)
- [Sa-2] Y. Saito, M. Okuda, M. Tomita, T. Hayashi, *Chem. Phys. Lett*, **236**, 419 (1995)

- [Sa-3] K. Saidan. *Caractérisation expérimentale d'un plasma d'arc à électrodes de graphite dans l'hélium. Contribution à l'optimisation de la production des fullerènes*. Thèse de doctorat de l'Université Toulouse III- Paul Sabatier- France (1999)
- [Ta-1] Tavman I H., *Int Com Heat Mass Transfer*, **23**, 169 (1996)
- [Te-1] Tehranian F, Abdou M, Tillack M S, effect of external pressure on particule bed effective thermal conductivity, *J. Nuclear Materials*, pp 212-215, (1985)
- [Ti-1] Tiberiu M. Minea, M. Razafinimana, J-J. Gonzalez, M. Monthieux, *Potentialités des procédés PECVD et plasmas d'arc pour la synthèse de nanotubes et nanofibres de carbone*, Plasmas Froids, ISBN 2862724254, Publications de l'Université de Saint Etienne, Editeur Stéphane Mottin (2006)
- [Wa-1] Wang H, Chhowalla M, Sano N, Jia S and Amaratunga, *GAJ*, **15**, 546 (2004)
- [Wa-2] Wang Y, Zhang Z, Liu H, Xu X, Pan G, Guo Z, Liu Y, Han X, Lan G, *Spectrochimca Acta A* **58** (2002)
- [Xi-1] Xia et al, *Phys Rev B* **61**, 11088 (2000)
- [Ya-1] Yagi S, and Kunii D, *A.I.C.H.E Journal*, **3**, 373 (1957)
- [Yu-1] M. Yudasaka, T. Ichihashi, Y. Achiba, S. Iijima, *proceedings Eurocarbon 98* (1998)
- [Zh-1] X Zhao, S Inoue, M Jinno, T Suzuki, Y Ando, *Chemical Physical Letters*, **373** (2003)

Liste des figures

Figure IV-1 : Profils de température pour trois types d'anode: 99.4%at graphite/ 0.6%at Y, graphite/ 0.6%at Ni et graphite pur

Figure IV-2 : Profils de densité de C₂ pour trois types d'anode: 99.4%at graphite/ 0.6%at Y, graphite/ 0.6%at Ni et graphite pur

Figure IV-3 : Profils de densité de CI pour trois types d'anode: 99.4%at graphite/ 0.6%at Y; 99.4%at graphite/ 0.6%at Ni et graphite pur

Figure IV-4 : Micrographie MET des phases identifiées dans la collerette pour d=1 mm.

Figure IV-5 : Micrographie MET des phases identifiées dans la collerette pour d=5 mm.

Figure IV-6: Evolution temporelle de la tension d'arc, d=1mm, I=80A, 60kpaHe, 100μm

Figure IV-7 : Profil de température pour trois acquisitions espacées dans le temps, d=1mm, I=80A, 60kpa (He), φ=100μm

Figure IV-8: Profil de densité de C₂ pour trois acquisitions espacées dans le temps, d=1mm, I=80A, 60kpa (He), φ=100μm

Figure IV-9: Profil de concentration du CI pour trois acquisitions espacées dans le temps, d=1mm, I=80A, 60kpa (He), φ=100μm

Figure IV-10: Profil de concentration du CI pour trois acquisitions espacées dans le temps, d=1mm, I=80A, 60kpa (He), φ=100μm

Figure IV-11: Profil du rapport de concentration CI/NiI pour trois acquisitions espacées dans le temps, d=1mm, I=80, 60kpa (He), φ=100μm

Figure IV-12 : Evolution temporelle de la tension d'arc, d=5mm, I=80A, 60kpaHe, 100μm

Figure IV-13: Profil de température pour deux acquisitions espacées dans le temps, d=5mm, I=80A, 60kpa (He), φ=100μm

Figure IV-14: Profil de concentration de C₂ pour deux acquisitions espacées dans le temps, d=5mm, I=80A, 60kpa (He), φ=100μm

Figure IV-15: Profil de concentration du CI pour trois acquisitions espacées dans le temps, d=5mm, I=80A, 60kpa (He), 100μm

Figure IV-16: Profil de concentration du NiI pour trois acquisitions espacées dans le temps, d=5mm, I=80A, 60kpa (He), 100μm

Figure IV-17: Profil du rapport de concentration CI/NiI pour trois acquisitions espacées dans le temps, d=5mm, I=80, 60kpa (He), φ=100μm

Figure IV-18 : Evolution temporelle de la température au voisinage de la T.A, d=1 et 5mm, I=80A, 60kpa He, $\phi=100\mu\text{m}$

Figure IV-19: Profil de température pour trois acquisitions espacées dans le temps. Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu\text{m}$) d=5mm, I=90A, 60kpa (He).

Figure IV-20 : Micrographie MET des phases identifiées dans la collerette obtenues avec l'azote. Les dépôts enchevêtrés forment la phase majoritaire (SWNCs)

Figure IV-21: Evolution temporelle de la tension d'arc. Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu\text{m}$) d=5mm, I=80A, 60kpa (N_2)

Figure IV-22: Profil de température. Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu\text{m}$) d=5mm, I=80A, 60kpa (He et N_2)

Figure IV-23: Profil de densité de C_2 . Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu\text{m}$) d=5mm, I=80A, 60kpa (He et N_2)

Figure IV-24: Profil de concentration du CI. Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu\text{m}$); d=5mm, I=80A, 60kpa (He et N_2)

Figure IV-25: Profil de concentration du NiI. Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu\text{m}$), d=5mm, I=80A, 60kpa (He et N_2)

Figure IV-26: Profil du rapport de concentration CI/NiI. Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu\text{m}$), d=5mm, I=80, 60kpa (He et N_2)

Figure IV-27 : Evolution temporelle de la température au voisinage de la T.A. Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu\text{m}$), d=5mm, I=80A, 60kpa (He et N_2).

Figure IV-28 : Micrographie MET montrant des MWNTs alignés en faisceaux dans le dépôt à la cathode, Ni/Y/graphite, I=80A, 60kpa (He/ H_2)

Figure IV-29: Profil de température pour trois proportions d'hélium et d'hydrogène. Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu\text{m}$), d=5mm, I=80A, 60kpa, $100\mu\text{m}$

Figure IV-30: Profil de concentration de C_2 pour trois proportions d'hélium et d'hydrogène. Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu\text{m}$), d=5mm, I=80A, 60kpa, $100\mu\text{m}$

Figure IV-31 : Profil de concentration du CI pour trois proportions d'hélium et d'hydrogène. Ni/Y/graphite ($\phi=100\mu\text{m}$), d=5mm, I=80A, 60kpa, $100\mu\text{m}$

Figure IV-32 : Composition d'un mélange de (85%He/ 5% H_2 / 9%C/ 0.5%Ni/ 0.5%Y) dans la gamme de température 1000-3000K

Figure IV-33 : Composition d'un mélange de (75%He/ 15% H_2 / 9%C/ 0.5%Ni/ 0.5%Y) dans la gamme de température 1000-3000K

Figure IV-34 : Composition d'un mélange de (45%He/ 45%H₂/ 9%C/ 0.5%Ni/ 0.5%Y) dans la gamme de température 1000-3000K

Figure IV-35: Micrographie MET de la T.A pour V=25l. Les SWCNTs sont propres.

Figure VI-36 : Micrographie MET de la collerette pour V=25l. Les SWCNTs sont propres

Figure VI-37: Micrographie MET de la T.A pour V=18l. Absence de SWCNTs. Phase majoritaire : SWNCs

Figure IV-38: Micrographie MET de la collerette pour V=18l. Phases majoritaires: POPAC, SWNCs, AC.

Figure IV-39 : Profils de température pour trois volumes de la chambre d'arc :18, 25 et 60l

Figure IV-40: Evolution temporelle de la température au voisinage de la T.A, d=5mm, I=80A, 60kpa (He), 100 μ m, V=25 et 60l

Figure IV-41: Micrographie MET de la collerette. Ni/Y/diamant ($\phi\sim 1\ \mu$ m), d=1 mm, V=60l

Figure IV-42: Micrographie MET de la collerette. Ni/Y/graphite ($\phi<1\ \mu$ m), d=1 mm, V=60l.

Figure IV-43: Micrographie MET de la collerette. Ni/Y/graphite ($\phi<1\ \mu$ m), d=1 mm, V=60l

Figure IV-44: Micrographie MET de la collerette mettant en évidence des SWCNTs propres. Ni/Y/graphite ($\phi<1\ \mu$ m), d=1 mm, V=60l

Figure IV-45: Micrographie MET de la T.A. Ni/Y/diamant ($\phi\sim 1\ \mu$ m), d=1 mm, V=25l

Figure IV-46: Micrographie MET de la T.A. Ni/Y/graphite ($\phi<1\ \mu$ m), d=1 mm, V=25l

Figure IV-47 : Evolution temporelle de la tension d'arc pour deux types d'anode : Ni/Y/graphite ($\phi<1\ \mu$ m) et Ni/Y/diamant ($\phi=1\ \mu$ m)

Figure IV-48: Profils de température pour deux types d'anode : Ni/Y/graphite ($\phi<1\ \mu$ m) et Ni/Y/diamant ($\phi=1\ \mu$ m)

Figure IV-49: Profils de densité de C₂ pour deux types d'anode : Ni/Y/graphite ($\phi<1\ \mu$ m) et Ni/Y/diamant ($\phi=1\ \mu$ m)

Figure IV-50: Profils de concentration du CI pour deux types d'anode : Ni/Y/graphite ($\phi<1\ \mu$ m) et Ni/Y/diamant ($\phi\sim 1\ \mu$ m)

Figure IV-51: Profils de concentration du CI pour deux types d'anode : Ni/Y/graphite ($\phi<1\ \mu$ m) et Ni/Y/diamant ($\phi\sim 1\ \mu$ m)

Figure IV-52 : Profils de concentration du CI pour deux types d'anode : Ni/Y/graphite ($\phi<1\ \mu$ m) et Ni/Y/diamant ($\phi\sim 1\ \mu$ m)

Figure IV-53 : Evolution temporelle de la température au voisinage de la T.A pour deux types d'anode: Ni/Y/graphite ($\phi \sim 1 \mu\text{m}$) et Ni/Y/diamant ($\phi = 1 \mu\text{m}$), $I=80$, $d=1\text{mm}$, 60kpa (He), $V=251$

Figure IV-54 : Evolution temporelle de l'écart ($T_{P1}-T_{P3}$) pour quelques conditions opératoires. $I=80\text{A}$, $d=5\text{mm}$, 60kpa (He).

Liste des tableaux

Tableau IV-1 : caractéristiques physiques des poudres de remplissage considérées et les taux d'érosion des anodes associées

Tableau IV-2: Résultats obtenus pour $d=1$ et 5mm

Tableau IV-3 : Résultats obtenus pour $d=5\text{mm}$ et $I=70, 80$ et 90A

Tableau IV-4 : Résultats obtenus pour différentes valeurs du courant I

Tableau IV-5 : Résultats obtenus lors de l'utilisation de l'azote comme gaz plasmagène

Tableau IV-6 : Résultats obtenus pour différentes proportions d' H_2 Ni/Y/diamant ($\phi=1\ \mu\text{m}$) pour $V=25$ et 60l , $d=1\text{mm}$, $I=80\text{A}$, 60kpa (He)

Tableau IV-7: Résultats obtenus pour différentes proportions d'He : H_2 . Ni/Y/graphite ($\phi=100\ \mu\text{m}$), $d=5\text{mm}$, $I=80\text{A}$, 60kpa (He et N_2) d'érosion des anodes associées

Tableau IV-8: Résultats obtenus pour trois volumes différents de la chambre d'arc, $d=5\text{mm}$

Tableau IV-9 : Résultats obtenus avec deux types d'anode : Ni/Y/graphite ($\phi<1\ \mu\text{m}$) et Ni/Y/diamant ($\phi\sim 1\ \mu\text{m}$) pour $V=25$ et 60l , $d=1\text{mm}$, $I=80\text{A}$, 60kpa (He)

Tableau IV-10: Résultats obtenus avec trois types d'anode : Ni/Y/graphite ($\phi=100\ \mu\text{m}$), Ni/Y/graphite ($\phi<1\ \mu\text{m}$) et Ni/Y/diamant ($\phi\sim 1\ \mu\text{m}$), $d=1\text{mm}$, $I=80\text{A}$, 60kpa (He)

Caractérisation expérimentale d'un plasma d'arc électrique en vue du contrôle de la synthèse des nanotubes de carbone monoparois

RESUME

L'étude menée dans le cadre de ce travail de thèse porte principalement sur le contrôle de la synthèse des nanotubes de carbone monoparois (SWCNTs) par la méthode de l'arc électrique. Trois régions privilégiées sont étudiées : la zone anodique, le milieu plasma et la zone de croissance des SWCNTs. Le diagnostic du plasma a été réalisé par spectroscopie optique d'émission atomique et moléculaire afin de corrélérer son état réel (champ de température et de concentrations des espèces) avec la propreté et le rendement des SWCNTs obtenus. La caractérisation des matériaux issus de chaque expérience a été réalisée par Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution (METHR).

De nombreux paramètres sont étudiés tels que la distance interélectrode, la densité apparente des poudres de remplissage, le volume du réacteur..., afin d'évaluer leurs influence sur les caractéristiques du plasma, sur les gradients thermiques dans la zone de croissance, et sur la propreté et le rendement des SWCNTs obtenus.

Il est démontré dans ce travail qu'un refroidissement relativement faible et une forte densité de carbone dans le plasma, couplés et à de forts gradients thermiques dans la zone de croissance sont des éléments clés pour l'obtention de rendements élevés en SWCNTs propres.

Mots clés : Arc électrique, Nanotubes monoparois, Microscopie Electronique en Transmission Haute Résolution, Spectroscopie optique d'émission, anode hétérogène, Nomenclature des produits carbonés, granulométrie, taux de recyclage, gradient thermique, bande de Swan, fluctuations.

Experimental characterization of an electric arc plasma for the control of Single Wall Carbon Nanotubes synthesis

SUMMARY

The study carried out within the framework of this thesis relates to the synthesis control of the Single Walled Carbon Nanotubes (SWCNTs) by the electric arc technique. Three privileged regions are studied: the anodic region, the plasma medium and the growth region of SWCNTs. The plasma diagnostic was carried out by optical emission spectroscopy in order to correlate its real state (field of temperature and concentrations of the species) with the yield and purity of SWCNTs obtained. The characterization of carbon materials was realized using High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM).

Many parameters are studied such as the inter-electrode distance, the apparent density of the filler materials, the engine volume..., in order to evaluate their influence on the plasma characteristics, on the thermal gradients in the growth zone, and on the yield and the purity of SWCNTs obtained. It is shown in this work that a relatively weak cooling and a high density of carbon in the plasma, coupled with high thermal gradients in the growth zone, are keys elements for obtaining high yields of clean SWCNTs.

Keywords: Electric arc, Single Walled Carbon Nanotubes, High Resolution Transmission Electron Microscopy, Optical Emission Spectroscopy, heterogeneous anode, Typology of carbon materials, granulometry, recycling rate, thermal gradient, Swan band, fluctuations.