

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES	iii
LISTE DES TABLEAUX	iv
NOMENCLATURE	iv
LISTE DES ACRONYMES	iv
LISTE DES LETTRES GRECQUES	iv
INTRODUCTION	1
Chapitre 1- Généralités sur les nanotubes de carbone	2
1.1- Les formes allotropiques du carbone.....	2
1.2- Les nanotubes de carbone.....	2
1.3- Propriétés des nanotubes de carbone	3
1.4- Applications des nanotubes de carbone.....	6
1.5- Dopage des nanotubes de carbone.....	7
Chapitre 2- Technique de synthèse - Dispositifs expérimentaux	9
2.1- Les électrodes et l'arc électrique.....	9
2.2- Le réacteur.....	10
2.3- Le monochromateur et la caméra CCD.....	12
2.4- L'étalonnage.....	13
2.5- Les produits obtenus.....	13
Chapitre 3 – Méthodes de diagnostic du plasma	14
3.1- Principe général de la spectroscopie	14
3.2- Coefficient d'émission	15
3.3- Méthode de l'intensité absolue d'une raie.....	16
3.4- Méthode du diagramme de Boltzmann.....	16
3.5- Méthode de l'intensité relative de deux raies.....	18

3.5- La bande de Swan	18
-----------------------------	----

Chapitre 4- Résultats

4.1.1- Utilisation d'un mélange composé de 50% d'azote et 50% d'hélium à 600mB.....	22
4.2 - Influence de la proportion d'azote à une pression de 600mb.....	23
4.2.1- Morphologie des produits.....	23
4.2.2- Profil des températures.....	24
4.3 - Influence de la proportion d'azote à une pression de 100mb.....	25
4.3.1- Profil des températures.....	26
4.3.2- Morphologie des produits.....	27
CONCLUSION	29

ANNEXES

- Mécanisme de formation et de croissance des nanotubes de carbone par la méthode de l'arc électrique
- Identification des raies

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Liste des figures

Fig.1.1- Les formes naturelles du carbone.....	2
Fig.1.2- Les nanophases carbonées.....	3
Fig.1.3- Les nanotubes de carbone multifeuillets.....	3
Fig.1.4- Différentes configurations d'un nanotube.....	5
Fig. 1.5- Les deux types de dopage des nanotubes de carbone.....	7
Fig. 1.6- Liaison carbone-azote dans le nanotube.....	8
Fig. 2.1- Anode hétérogène.....	9
Fig. 2.2- Le circuit électrique.....	10
Fig.2.3-Le réacteur à arc électrique.....	11
Fig. 2.4- Dispositif optique et d'analyse spectroscopique.....	11
Fig.2.5- Monochromateur associé à la caméra CCD.....	12
Fig.2.6- Les différents produits obtenus.....	13
Fig.3.1- Rayonnement suite à une désexcitation d'un électron.....	14
Fig.3.2- Surface d'une raie représentant son émissivité	15
Fig.3.3- Emissivité en fonction de la température.....	16
Fig.3.4- Diagramme de Boltzmann avec quelques raies.....	17
Fig.3.5- La bande de Swan.....	19
Fig.3.6- Perturbation de la bande de Swan.....	20
Fig.3.7- Spectre obtenu à 8195 Å	20
Fig.4.1- Dépôt cathodique / Ni-Y-diamant (600mB).....	22
Fig.4.2 – Web / Ni-Y-graphite(600mB).....	23
Fig. 4.3- Dépôt cathodique pour 80% d'azote.....	24
Fig. 4.4 – Suies obtenues avec 100% d'azote.....	24
Fig 4.5 – Profil de la température pour 80% et 100% d'azote à 600mb.....	25
Fig. 4.6 – Collerette obtenue avec 100% d'azote à 100mb.....	26
Fig. 4.7 – Profils des températures pour une pression de 100mb	27
Fig. 4.8 - Collerette obtenue avec une proportion de 80%d'azote	27
Fig. 4.9- Collerette obtenue avec une proportion de 100% d'azote.....	27
Fig. 4.10- Nanofibres de BC ₂ N	28
Fig. 4.11- Nanofobres dans la collerette obtenue avec 100% d'azote.....	28

Liste des tableaux

Tab 4.1 – Produits obtenus avec 50% He-50%N ₂ à 600mb	22
Tab 4.2 – Influence de la proportion d’azote à 600mb.....	24
Tab 4.3 – Influence de la proportion d’azote à 100mb.....	26

Nomenclature

T : Température

E_i : Energie du niveau de départ

E_j : Energie du niveau d’arrivée

h : Constante de Planck

U(T) : Fonction de partition de l’espèce considéré

N(T) : Densité totale de l’espèce

k : Constante de Boltzmann

A_{ij} : Probabilité de la transition de l’état i vers l’état j

g_i et g_j: Poids statistiques respectifs des états i et j

Lettres grecques

v : Fréquence

ε : Coefficient d’émission

θ : Hélicité d’un nanotube de carbone

Liste des acronymes

NTCs : Nanotubes de carbone

SWNT : Single Wall Nanotube

DWNT : Double Wall Nanotube

MWNT : Multiwall Nanotube

MEB : Microscope Electronique à Balayage

METHR :Microscopie Electronique en Transmission à Haute Résolution

EELS : Electron Energy Loss Spectroscopy

CCVD : Chemical Carbon Vapor Deposition

INTRODUCTION

Depuis la découverte des nanotubes de carbone (NTCs), il y a une quinzaine d'année, ces objets nanométriques ont fait l'objet de recherche au niveau international tant sur la mise en forme que sur la synthèse [14]. L'équipe Arc Electrique et Procédés Plasmas Thermiques (AEPPT), du laboratoire LAPLACE, s'intéresse surtout à la méthode de synthèse de ces NTCs par arc électrique. Des travaux de thèse effectués au sein de cette équipe ont déjà permis de mettre en évidence l'existence d'une étroite corrélation entre la morphologie des produits obtenus et les caractéristiques ainsi que l'état réel du plasma [1]. Ces études ont permis de connaître le rôle de chaque paramètre entrant en jeu dans le plasma thermique : gaz plasmagène utilisé, pression, nature des électrodes, distance entre ces électrodes, intensité du courant, nature des catalyseurs...[1]

Les connaissances sur la synthèse de ces NTCs ne sont pas encore complètes. Par exemple, l'hélicité des NTCs qui détermine leur conductivité électrique n'est pas encore bien maîtrisée[12]. Cependant, ces connaissances sont suffisantes pour permettre de s'orienter désormais au contrôle de la synthèse d'une nouvelle génération de NTCs ou méta-nanotubes. Ils sont obtenus par modification chimique et structurale des NTCs purs et sont classés en deux familles : les NTCs hybrides qui consistent en une insertion d'une hétérophase dans la cavité des NTCs initiaux, les NTCs hétérogènes qui résultent de la substitution de certains atomes de la paroi des NTCs par d'autres atomes comme le bore ou l'azote. Ces nouveaux nano-objets, selon les prédictions théoriques, ont des propriétés nouvelles que ne possèdent pas les NTCs classiques et permettraient de palier le manque de sélectivité des méthodes actuelles en ce qui concerne la conductivité électrique. D'où l'intérêt de l'étude de ces nouveaux nano-objets.

Contrairement aux méthodes chimiques qui consistent en des hybridations multi étapes, la méthode par arc électrique a été choisie parce qu'elle permet de faire une substitution ou une insertion *in situ*, c'est-à-dire lors de la synthèse, des hétéroatomes que l'on souhaite incorporer dans la structure initiale du NTCs. Un stage de recherche que nous avons effectué au sein de l'AEPPT a donc pour objectif de nous initier à l'élaboration *in situ* et à la caractérisation de méta-nanotubes carbone-azote par plasma thermique. Des travaux de dopage par arc électrique ont déjà permis d'obtenir des NTCs hybrides et hétérogènes, mais aucune analyse du plasma n'a été faite parallèlement à ces études [3-4-5]. Nous avons développé une caractérisation par spectroscopie optique du plasma qui, couplé à des analyses par imageries microscopiques, permet de corréler l'état du plasma avec le type et la morphologie des différents produits obtenus. La perspective de ces travaux a été de parvenir à maîtriser et à contrôler la production des NTCs de nouvelle génération et d'augmenter la sélectivité lors de leur synthèse.

Le présent mémoire va comporter quatre parties. Après quelques généralités sur les nanotubes de carbone, nous allons voir les matériels et la méthode utilisés pour leur synthèse. Ensuite sont détaillées les méthodes de diagnostic du plasma, suivies des résultats que nous avons obtenus au cours de ces travaux.

Chapitre 1 - GENERALITES SUR LES NANOTUBES DE CARBONE

1.1- Les formes allotropiques du carbone

Le carbone appartient à la famille des éléments cristallogènes. A l'état naturel, le carbone se présente généralement sous forme de graphite. Le graphite est constitué d'empilements de plans. Dans chacun de ces plans, chaque atome de carbone forme trois liaisons avec ses semblables, formant ainsi une structure hexagonale plane (*Fig.1.1-a*). Si les liaisons entre les carbones dans un plan sont extrêmement solides, on peut par contre facilement séparer les plans les uns des autres. C'est pourquoi le graphite est une matière grasse et friable ; c'est le cas d'une mine de crayon par exemple. Or, dans des conditions de température et de pression élevées, par exemple à une grande profondeur, les atomes de carbone s'organisent sous une forme allotropique de haute pression ; c'est le diamant ; Chaque atome de carbone est lié à quatre homologues, formant ainsi une structure aussi solide dans les trois dimensions de l'espace.

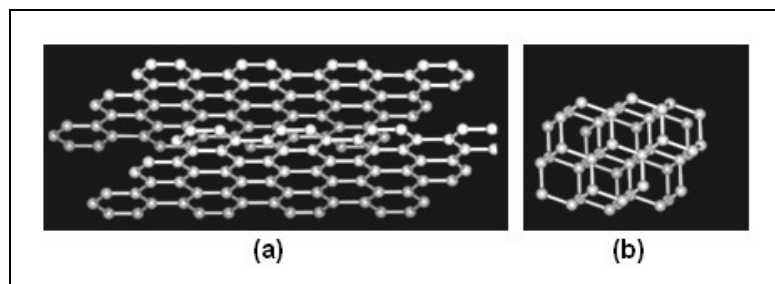


Fig.1.1- Les formes naturelles du carbone- (a)graphite-(b)diamant

1.2- Les nanotubes de carbones

Depuis une dizaine d'année, on a démontré l'existence de structures autres que ces formes naturelles : ce sont les nanophases carbonées. Elles représentent donc une troisième forme allotropique sous laquelle se présente le carbone. Parmi ces objets, on distingue notamment les fullerènes et les nanotubes de carbone (NTCs).

Les fullerènes sont constituées de molécules de 60 atomes de carbone, formant ainsi une structure sphérique et creuse similaire à un ballon de football (*Fig.1.2-a*). Une molécule de fullerène comporte douze pentagones et vingt hexagones et son diamètre est de 0,714 nm.

Quant aux nanotubes de carbone, ce sont des molécules de carbone en forme allongée. On peut reconstituer cette structure en pliant une feuille de graphène qui se replie sur elle-même de façon à obtenir un tube cylindrique formé uniquement d'atomes de carbone. Le diamètre d'un tel tube est de 1,3 à 1,5 nm, d'où son appellation (*Fig.1.2-b*).

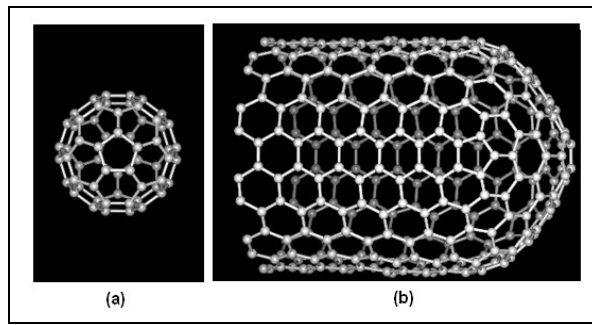


Fig.1.2- Les nanophases carbonées- (a) fullerène- (b) nanotube

Selon les conditions de synthèse, les nanotubes peuvent aussi être monoparois ou multiparois, c'est-à-dire constitués de deux ou plusieurs cylindres coaxiaux.

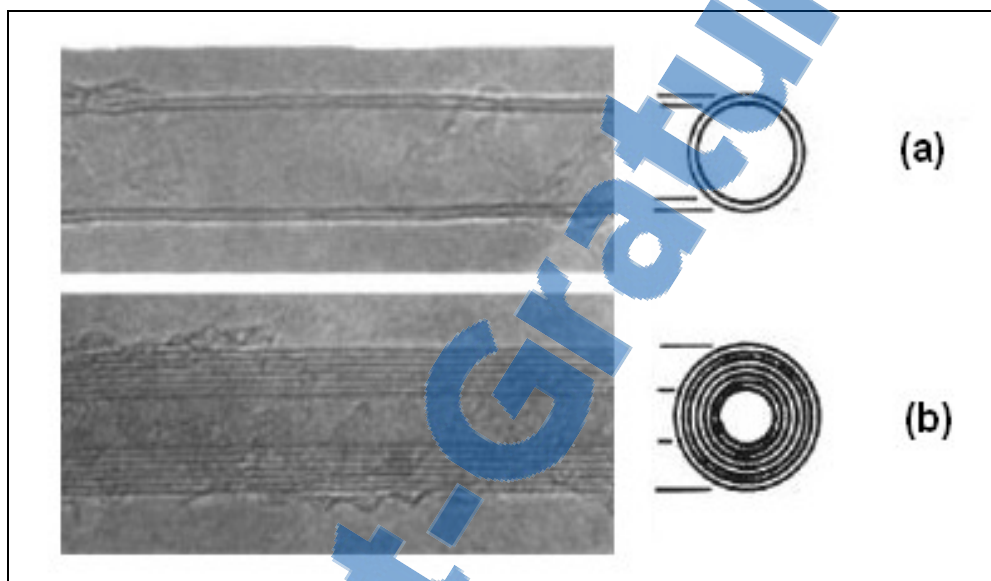


Fig.1.3- (a) Nanotubes de carbone biparois
(b) Nanotubes de carbone multiparois

1.3-Propriétés des nanotubes de carbone

Le diamètre d'un nanotube est de l'ordre du nanomètre alors que la longueur est de quelques microns. C'est donc une structure mille fois plus long que large.

Propriétés mécaniques

La liaison entre les atomes de carbone dans une feuille de graphène est très stable. Etant donné qu'un nanotube de carbone se présente sous la forme d'une feuille de graphène repliée sur elle-même, il a aussi hérité de cette grande stabilité. En effet les nanotubes de carbone sont très résistants (mécaniquement) suivant leurs axes et peuvent se courber facilement sans rompre.

Cette forte rigidité et cette grande résistance à la rupture provient de la solidité de la liaison C-C (sp²) et l'absence de défauts étendus. On montre qu'ils ont un module d'Young de l'ordre du TPa [12], ce qui leur confère une très grande élasticité.

Propriétés thermiques

Les nanotubes de carbone étant mille fois plus longs que larges, ils sont donc pratiquement unidimensionnels et la plupart de la diffusion thermique doit être axiale. Un nanotube de carbone, surtout un nanotube monoparoi, est un excellent conducteur de la chaleur. Sa conductivité thermique est comparable à celle du diamant.

Propriétés électriques

A part le rayon et le diamètre, la structure spatiale d'un nanotube de carbone est aussi régie par son angle de chiralité ou hélicité θ qui représente l'orientation du feuillet de graphène par rapport à l'axe du nanotube lui-même. C'est le plus grand angle que fait l'axe du nanotube avec les liaisons carbone-carbone. On a ainsi trois configurations possibles :

- Si $\theta = 0^\circ$, on a une configuration en zigzag
- Si $\theta = 30^\circ$, on a une configuration en chaise ou en créneau (*armchair*)

Ces deux configurations présentent la symétrie de miroir par rapport à un plan tangent à l'axe du nanotube.

- Si la valeur de θ est comprise entre 0° et 30° , le nanotube est dit « chiral ».

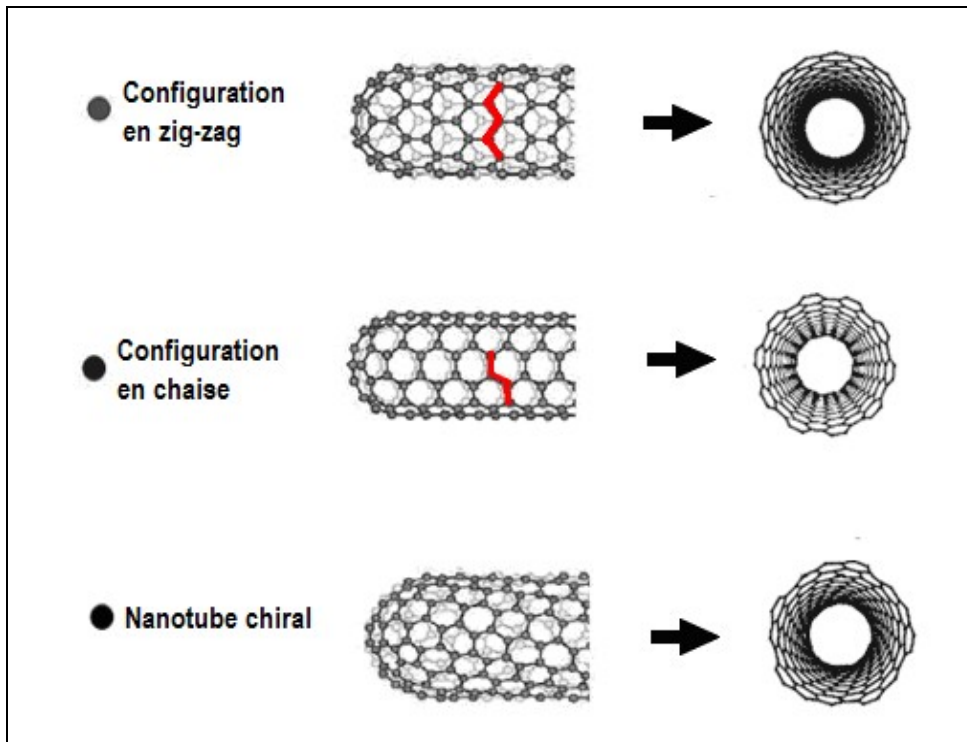


Fig.1.4-Différentes configurations d'un nanotube

La conductivité électrique d'un nanotube de carbone est fonction de l'hélicité. Ainsi, un nanotube peut être semi-conducteur ou métallique. Dans le cas d'une configuration en chaise, les électrons peuvent facilement se mouvoir et le nanotube se comporte comme un excellent conducteur de l'électricité [11].

En effet, les propriétés électriques d'un matériau sont essentiellement déterminées par la répartition de ses électrons dans les bandes d'énergie quantiques. Certains niveaux, qui correspondent simplement à des états incompatibles avec la symétrie structurelle du matériau, sont interdits et créent des vides entre les bandes d'énergie accessibles aux électrons. Une modification au niveau de la structure entraîne une modification sur les bandes d'énergie permises et donc sur la conductivité du matériau.

En ce qui concerne les nanotubes multiparois, il est démontré qu'un nanotube placé à l'intérieur d'un autre effectue une rotation sur lui-même afin de trouver l'interaction inter-couche la plus énergétiquement favorable. Ils ont également prouvé que des tubes métalliques coaxiaux peuvent devenir semi-conducteurs en raison des interactions inter-couches. Ils ont ainsi démontré que dans un nanotube multifeuillet, les propriétés électroniques de chaque nanotube interne varient en fonction de leurs positions relatives[1].

Au vue de tels résultats, on peut imaginer des systèmes métal-isolant coaxiaux à l'échelle nanoscopique [12].

1.4-Applications des nanotubes de carbone

Matériau très résistant

Grâce à leur résistance mécanique élevée, les nanotubes de carbone peuvent être tissés ou tressés, ou tout simplement incorporés dans d'autres matériaux, comme les matrices en polymère, pour obtenir un matériau composite très résistant voire indéchirable. Notons que les nanotubes de carbone sont six fois moins lourds et cent fois plus résistants que l'acier, ce qui lui confère une multitude d'utilisation. Ils sont utilisés pour fabriquer des raquettes de tennis ou des gilets pare-balles ultralégers. Certaines personnes ont même émis l'idée de construire un ascenseur spatial en tendant un câble de nanotubes entre la Terre et un satellite géostationnaire. Une telle entreprise est peu réaliste, étant donné son coût et ses difficultés techniques, mais la société *National Aeronautics and Space Administration* (NASA) s'y intéresse néanmoins, et développe un projet (encore très théorique) sur le sujet [14].

Instrumentation

Les nanotubes de carbone ayant un diamètre nanométrique, ils sont utilisés pour faire office de pointe des microscopes. En 2000, Seiko Instrument Inc. avait déjà commercialisé un microscope à force atomique (AFM) avec une pointe sonde en nanotube de carbone pour balayer la surface de l'échantillon à analyser [1]. Comparée à une pointe conventionnelle à base de silicium, celle fabriquée avec des nanotubes de carbone résiste mieux à l'usure et offre une plus grande précision.

Il existe aussi des balances à nanotubes. Leur principe de fonctionnement est basé sur la résonance d'un nanotube lorsque celui-ci est soumis à une tension alternative. La fréquence de résonance dépend de plusieurs paramètres dont la longueur du nanotube. Si un objet est suspendu à son extrémité, la modification de sa fréquence de résonance permet alors de remonter à la masse de l'objet en question.

Biologie et médecine

En médecine, pour des interventions au niveau du cerveau, les médecins utilisent des sondes, dont les dimensions sont de l'ordre du micron, pour parvenir à des zones bien précises du cerveau. Mais ces sondes sont encore trop grandes pour accéder à des zones difficiles d'accès. Un nanotube de carbone rempli de matériau dur comme le fer donnerait une sonde nanométrique pour contourner cette difficulté. L'utilisation d'une nanosonde ouvre aussi un large éventail d'application en biologie. Citons par exemple les nanopailles qui peuvent pénétrer dans une cellule biologique pour en sonder les caractéristiques chimiques, les pipettes ultrafines pour

injecter des molécules à l'intérieur de cellules vivantes. Signalons qu'un nanotube de carbone est du même ordre de taille qu'un ADN

Nanoélectronique

Une des applications les plus intéressantes des nanotubes de carbone est celle dans le domaine de la nanoélectronique et de la nanotechnologie. Pouvant être semi-conducteurs ou métalliques, ils sont utilisés pour fabriquer des **nanotransistors** et des nanofils conducteurs pour la miniaturisation des composants et des circuits électroniques. En 2001, IBM a construit une jonction porte logique à base de nanotube de carbone. Etant donné aussi leur géométrie unidimensionnelle associée à une taille nanométrique, les nanotubes de carbone sont le siège d'un effet de pointe et leur extrémités ont le meilleur pouvoir d'émission sous champ électrique qui soit actuellement. Ils peuvent donc faire office de cathode dans un écran similaire à un écran à tube cathodique standard. La différence est qu'un faible champ électrique suffit à faire émettre les électrons sans même chauffer la cathode ; on parle ainsi de FED (Field Emission Display). La société coréenne SAMSUNG a récemment sorti un prototype d'écran plat en utilisant cette technologie.

1.5-Dopage des nanotubes de carbone

- Types de dopage

Un dopage consiste à introduire une impureté dans la structure du nanotube de carbone. Deux types de dopage sont alors possibles :

- Insertion d'un autre corps dans l'intérieur creux du nanotube, ce dopage est appelé dopage **hybride**.
- Substitution de certains atomes de carbones sur la paroi même du nanotube, on parle alors de dopage **hétérogène**.

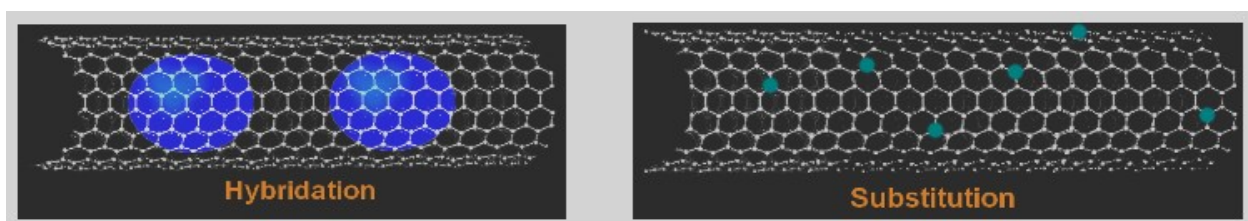


Fig 1.5- Les deux types de dopage

- Intérêt du dopage

Un dopage hybride avec des éléments monocristallins peut procurer à un nanotube de carbone des caractères ferromagnétique et supraconducteur, ces caractères peuvent être utilisés pour le stockage magnétique de données ou pour conférer des propriétés optiques particulières à un film mince.

Dans notre cas, nous nous intéressons au dopage hétérogène et l'élément de dopage utilisé est l'azote, sachant que l'azote est l'un des éléments les plus proches du carbone dans le tableau de classification périodique des éléments.

Un nanotube de carbone peut avoir un comportement métallique ou semi-conducteur selon son angle de chiralité ou hélicité. Or les dispositifs expérimentaux actuels, à notre connaissance, ne permettent pas encore de contrôler cette hélicité à l'aide des paramètres du plasma.

Cependant, une modification de la structure et de la configuration géométrique du nanotube modifie aussi sa conductivité électrique et le dopage de celui-ci est un des moyens possibles pour y parvenir. Il est donc intéressant de procéder à un dopage du nanotube pour pallier le manque de sélectivité actuelle sur la conductivité électrique.

En effet, l'atome de carbone étant tétravalent et celui de l'azote trivalent, il y a donc des électrons libres dans le réseau atomique (Fig.1.6), ce qui fait qu'un nanotube de carbone dopé à l'azote sera plus réactif qu'un nanotube de carbone pur. Ce caractère est très utile dans le développement de sources émettrices d'électrons, des détecteurs chimiques et surtout dans le domaine de la nanoélectronique. Il a également été prédit que les nanotubes de formule chimique CN_x devraient se comporter comme des conducteurs quelque soit leur chiralité [12].

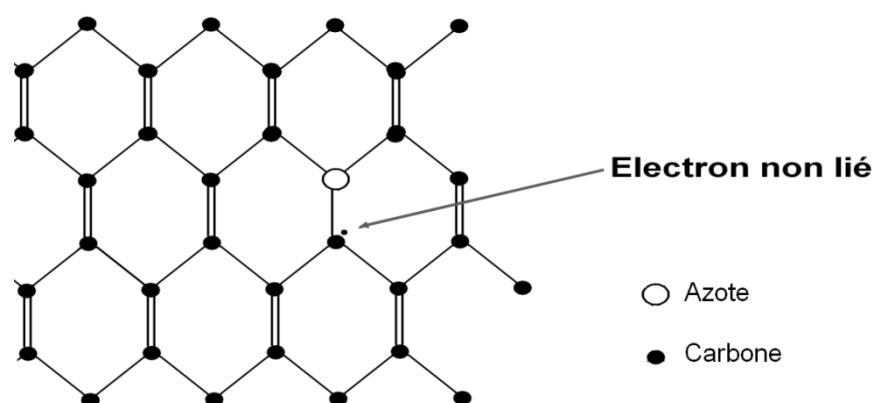


Fig. 1.6- Liaison carbone-azote dans le nanotube

Toutefois, des études [6] ont montré qu'on ne doit pas dépasser un certain taux (~0,5 % atomique) pour ne pas altérer les propriétés mécaniques du nanotube ainsi obtenu.

Chapitre 2-TECHNIQUE DE SYNTHÈSE - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Actuellement, deux méthodes permettent de faire la synthèse de nanotube de carbone. Il y a les méthodes chimiques comme la CCVD qui se passent à basse température et les méthodes thermiques parmi lesquelles se trouve celle utilisant l'arc électrique. Ici, nous nous intéressons à la synthèse par arc électrique parce qu'elle permet une synthèse *in situ* de nanotubes hétérogènes. C'est-à-dire que la substitution d'atomes de carbone par l'azote se fait lors de la synthèse même des nanotubes ; ce qui n'est pas le cas des méthodes chimiques.

2.1-Les électrodes et l'arc électrique

L'arc est établi entre une cathode en graphite pur et une anode en graphite dopée distant d'environ 2 mm. L'ensemble est mis dans un réacteur contenant un mélange d'hélium et d'azote. L'anode utilisée est une anode hétérogène, c'est-à-dire qu'on a une anode en cylindre creux, de 6mm de diamètre, dans lequel est entassé un mélange contenant les catalyseurs. Le nickel-yttrium est utilisé comme catalyseur (*Fig. 2.1*).

Des études antérieures [1] ont montré qu'une anode en graphite dopé avec du nickel s'érode très peu alors que l'érosion est très importante avec l'yttrium, mais il n'y a pas de formation de nanotube de carbone dans les deux cas. Mais l'utilisation d'un mélange Ni+Y est très favorable à la formation des nanotubes de carbones monoparois.

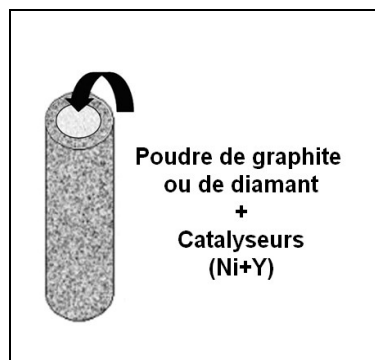


Fig. 2.1 – Anode hétérogène

L'alimentation électrique est assurée par un ensemble de générateurs de puissance fonctionnant en générateur de courant dont la valeur est réglable par pas de 5A. L'amorçage se fait en rapprochant les électrodes pour les mettre en court-circuit, le système est équipé d'une résistance ballast pour la limitation en courant pendant cette période.

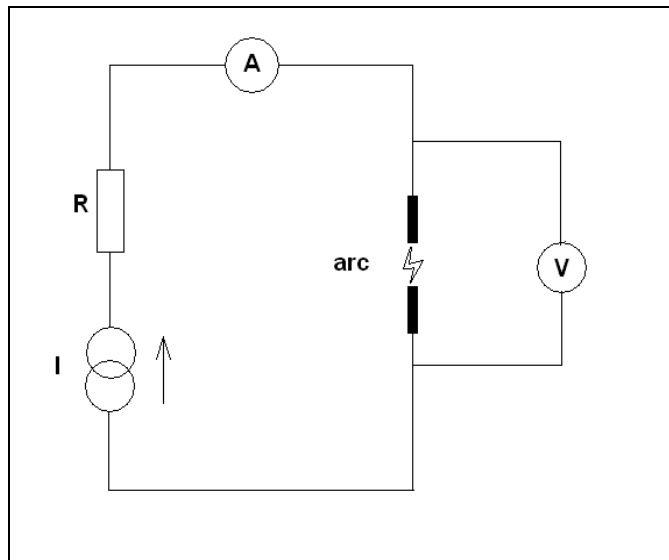


Fig. 2.2-. Le circuit électrique

2.2- Le réacteur

Il est constitué d'une chambre métallique dans laquelle se produit l'arc et d'un couvercle en verre ayant la forme d'une cloche.

L'observation de l'arc est possible grâce à deux hublots permettant, d'un côté, de guider la lumière émise par l'arc vers le système d'analyse, mais aussi de voir son image sur un écran pour l'ajustement manuel de l'écart interélectrodes. Un système de pompage permet d'y faire le vide avant d'injecter le gaz plasmagène, le tout étant équipé d'un manomètre pour contrôler la pression. Lorsque l'arc est établi entre les électrodes, le transfert d'énergie entraîne une érosion de l'anode par sublimation du carbone et des catalyseurs.

L'expérience est limitée à une durée courte de deux à trois minutes à cause de l'augmentation de la pression due à l'augmentation de la température. Les chercheurs antérieurs ont déjà procédé à un pompage automatique par asservissement, mais la convection ainsi engendrée perturbe de façon importante le milieu dans l'enceinte du réacteur [1].

Notons aussi que la zone de croissance des nanotubes de carbone ne se situe pas au cœur de l'arc, qui est porté à une température très élevée, mais dans des zones plus froides aux environs de quelques centaines de degré centésimaux.

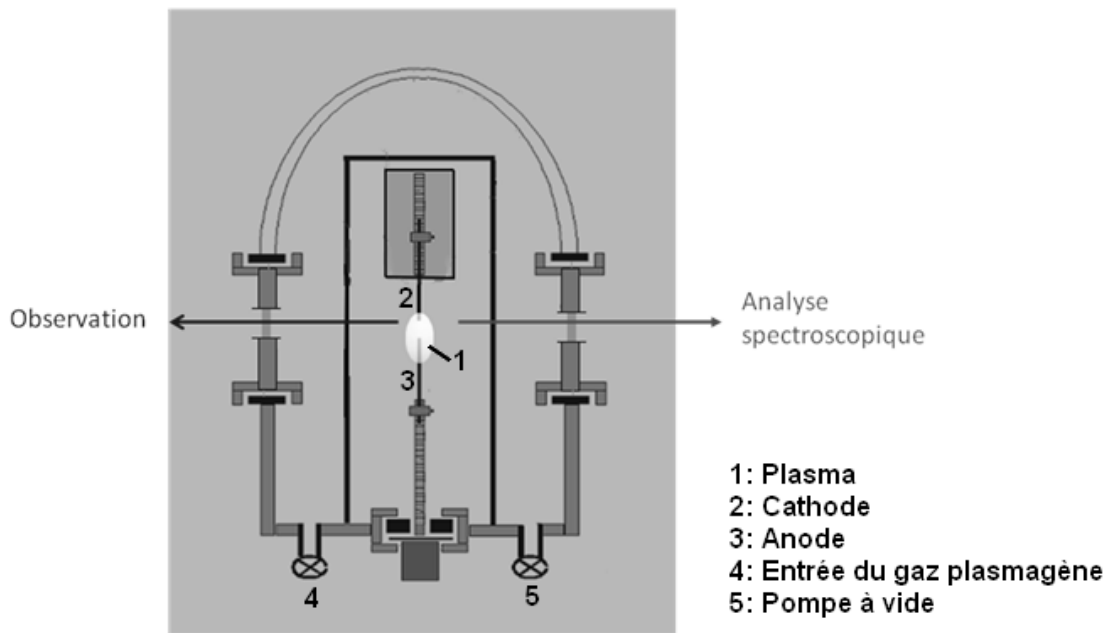


Fig. 2.3 – Le réacteur à arc électrique

Avec un système optique constitué de lentilles et de miroir, l'image de l'arc est reproduite à la fente d'entrée d'un monochromateur couplé à une caméra CCD (Charge Coupled Device) pour être diagnostiqué par analyse spectroscopique. La fente d'entrée du monochromateur est verticale, alors qu'on souhaite analyser une tranche horizontale du plasma, d'où le recours à un dove prisme pour retourner cette image d'un angle de 90°. Voici le schéma du montage

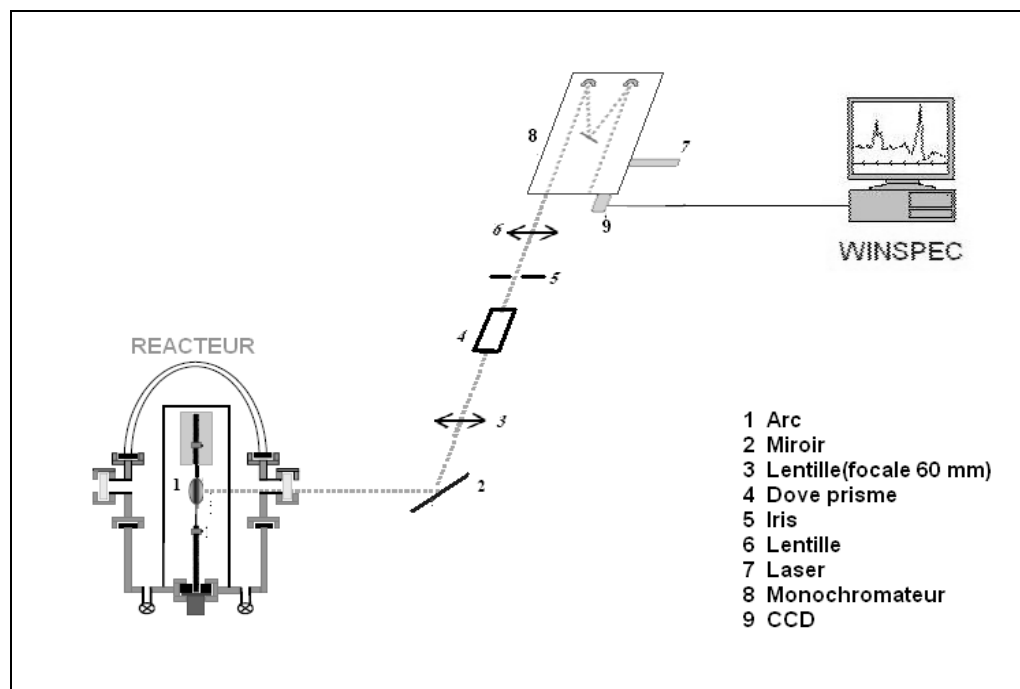


Fig. 2.4- Dispositif optique et d'analyse spectroscopique

2.3- Le monochromateur et la camera CCD

Le monochromateur sert à disperser les rayons lumineux arrivant sur sa fente d'entrée. Cette dispersion se fait en fonction de la longueur d'onde par diffraction à l'aide d'un réseau. Dans notre cas, le réseau comporte 600 traits/mm. Chaque pixel de la caméra CCD capte ainsi une gamme de longueur d'onde d'une dixième d'angström suivant le pouvoir dispersif du monochromateur ; ce pouvoir dispersif varie aussi fonction de la longueur d'onde. L'éclairement de chaque pixel représente donc l'intensité relative de chaque longueur d'onde correspondante.

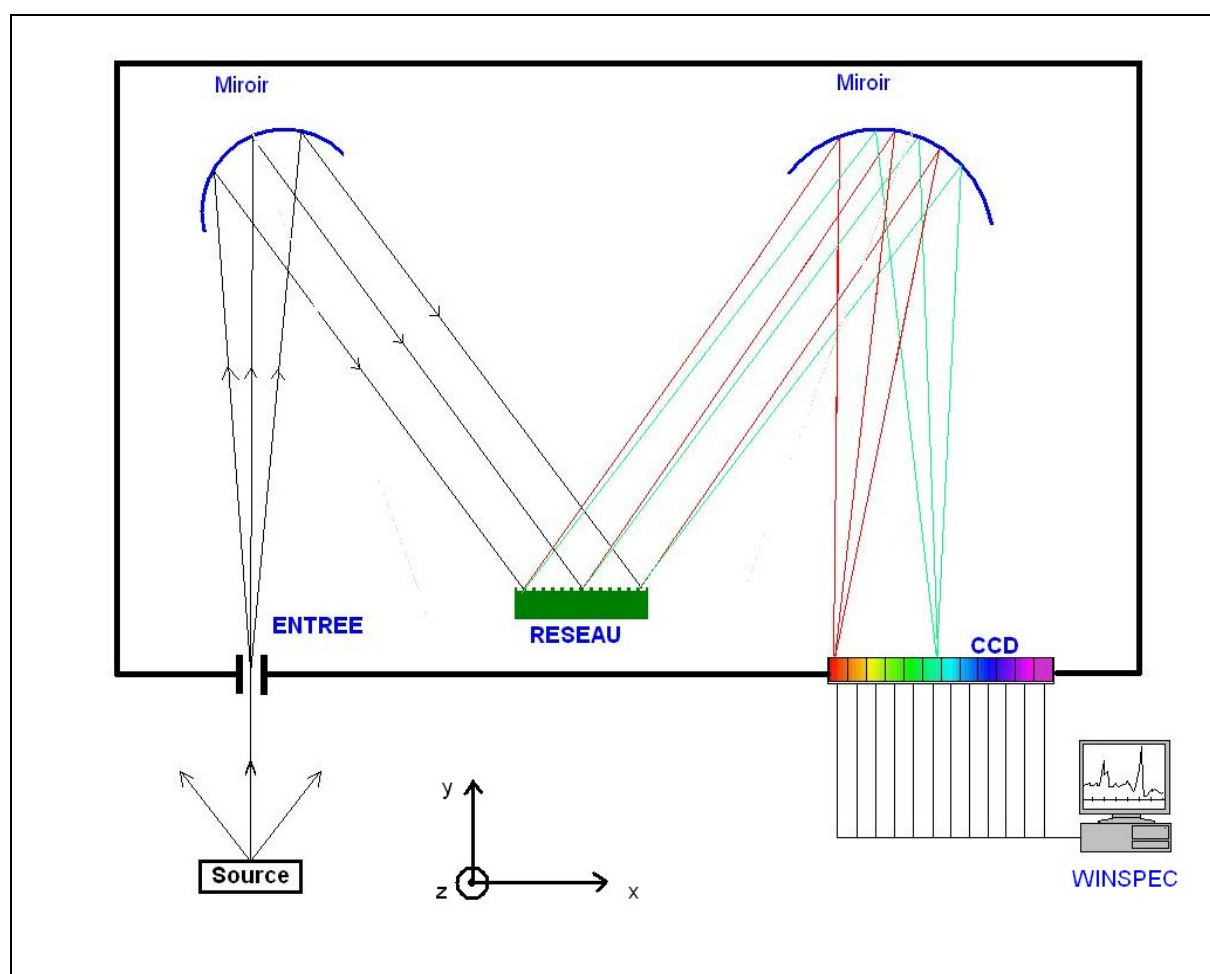


Fig.2.5. Monochromateur associé à la caméra CCD

Mais la CCD est constituée d'une matrice 512 x 512 pixels, ce qui donne la possibilité d'étudier en une seule acquisition, donc dans les mêmes conditions, toute la colonne présente à l'entrée du monochromateur, suivant l'axe z, au lieu d'un seul point, ce qui évite de faire un balayage qui augmente les erreurs et les incertitudes des résultats. Le logiciel de pilotage Winspec donne les spectres correspondants aux points dont les images sont présentes à l'entrée du monochromateur.

2.4- L'Étalonnage

Les valeurs des intensités mesurées lors d'une acquisition sont proportionnelles à l'éclairement de chaque pixel de la CCD et représentent donc les intensités correspondant à chaque longueur d'onde. Mais elles sont relatives et pour pouvoir être exploitées, elles doivent être étalonnées par rapport à une référence bien connue, en l'occurrence une lampe étalon. La méthode de diagnostic que nous avons utilisée nous a permis de ne pas procéder à l'étalonnage des valeurs que nous avons acquises.

2.5- Les produits obtenus

Après extinction de l'arc, on a quatre types de produits dans lesquels se trouvent les nanotubes de carbone :

- Le dépôt à la cathode : dépôt dur collé sur la face inférieure de la cathode
- la collerette : agglomération molle qui se forme autour de la cathode
- Le web : produit sous forme de toile d'araignée partant de la région cathodique vers la paroi supérieure du réacteur
- Les suies : dépôts de poudre noire sur les parois du réacteur.

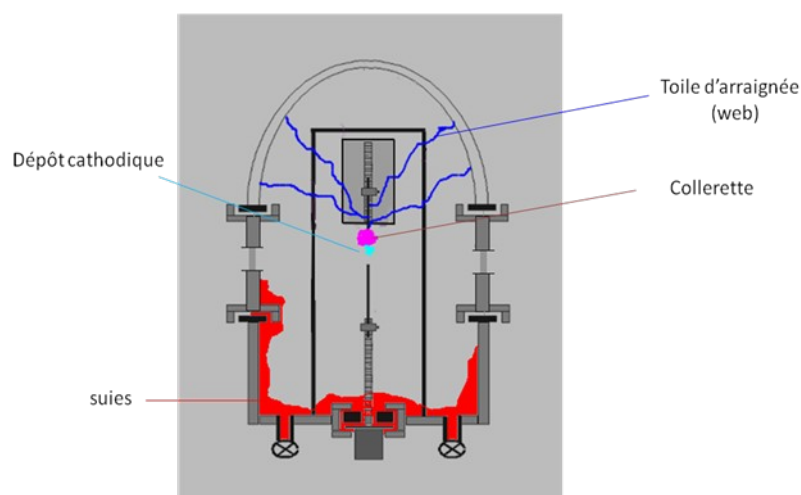


Fig.2.6- les différents produits obtenus

Ces produits sont analysés au Microscope Electronique à Balayage (MEB) puis au Microscope Electronique en Transmission Haute Résolution (METHR)

3.1- Principe général de la spectroscopie

Suite à un gain d'énergie, un électron sur un état j , de niveau d'énergie E_j , peut se trouver sur état i de niveau d'énergie E_i plus élevé. Cet état d'état d'excitation i présente une durée de vie limitée. Lors de son retour à son état initial j , l'électron cède l'énergie correspondant à cet écart ΔE sous forme d'émission d'un photon de fréquence ν telle que $\Delta E = h \nu$ (Fig 3.1).

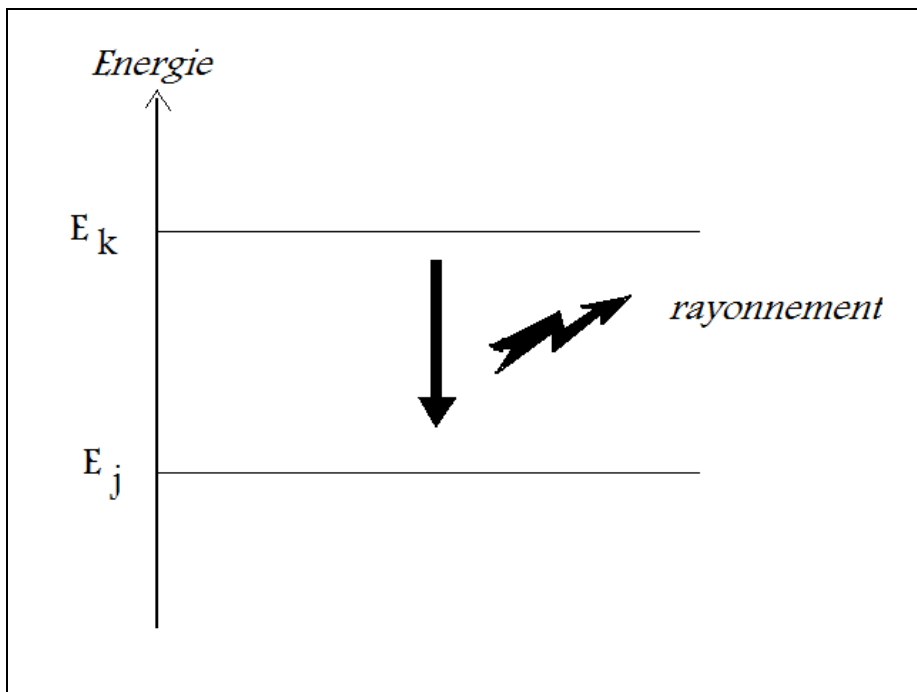


Fig.3.1- Rayonnement suite à une désexcitation d'un électron

Les niveaux d'énergies E_k et E_j ont leurs poids statistiques et leurs densités de peuplement en fonction de la température. Le passage d'un niveau à l'autre est caractérisé par une probabilité de transition A_{kj} .

3.2- Coefficient d'émission

Le coefficient d'émission d'un point exprime la puissance que ce point rayonne par unité de volume et par unité d'angle solide. Ce coefficient est fonction de la température et la nature chimique de l'espèce considéré. A une fréquence donnée, il peut être calculé par l'équation (1) :

$$\epsilon_{\nu} = \frac{1}{4\pi} h\nu N_i A_{ij} \quad (1)$$

où

$$N_i = \frac{g_i}{U(T)} N(T) \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

ν : Fréquence de l'onde émise lors de la transition

E_i et N_i : Energie et nombre de particules du niveau de départ i de la transition

$U(T)$: Fonction de partition de l'espèce considérée

$N(T)$: Nombre total des particules de l'espèce considérée

k : Constante de Boltzmann

A_{ij} : Probabilité de la transition de l'état i vers l'état j

g_i et g_j : Poids statistiques respectifs des états i et j

La spectroscopie donne le spectre d'émission en un point donné. Le coefficient d'émission de ce point correspond à la surface totale (A) de la raie située à la fréquence considérée (Fig.3.2). Dans le cas de la spectroscopie atomique, c'est la connaissance de ce coefficient qui permet de remonter à la température des électrons au point considéré par les méthodes expliquées ci-après.

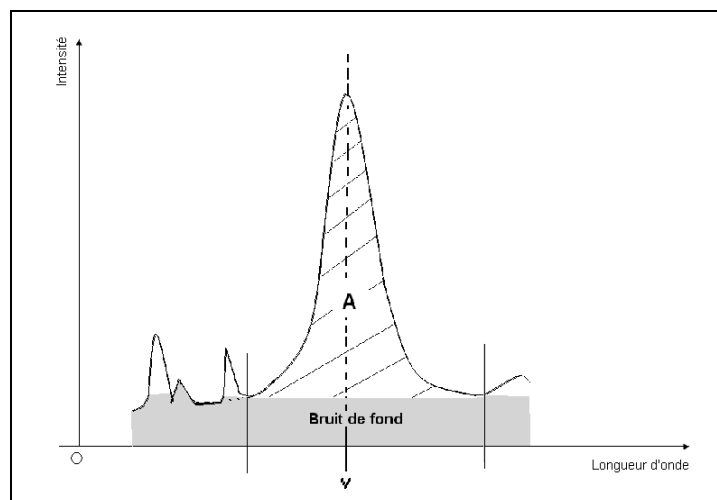


Fig.3.2- Surface d'une raie représentant son coefficient d'émission

3.3- Méthode de l'intensité absolue d'une raie

Rappelons que le coefficient d'émission est fonction de la densité totale de l'espèce considéré, qui est elle-même fonction de la température.

$$\varepsilon_{\nu} = \frac{1}{4\pi} h\nu A_{ij} \frac{g_i}{U(T)} N(T) \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (2)$$

Si cette densité est connue, on peut tracer la courbe $\varepsilon_{\nu}(T)$ et la projection du coefficient d'émission mesurée sur cette courbe donnera alors la valeur de la température d'excitation au point analysé.

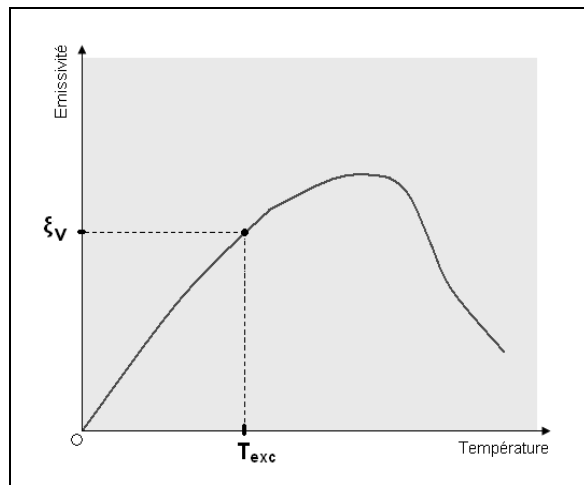


Fig.3.3- Emissivité en fonction de la température

Cette méthode nécessite la connaissance de la composition du milieu étudié et part de l'hypothèse que celui-ci se trouve à l'équilibre thermodynamique local, c'est-à-dire que la température des électrons et celle des particules lourdes sont peu différentes.

3.4- Méthode du diagramme de Boltzmann

Moyennant quelques transformations, l'équation (2) peut s'écrire

$$\ln \frac{\varepsilon_{\nu}}{\nu A_{ij} g_i} = -\frac{E_i}{kT} + f(T) \quad (3)$$

C'est une équation de droite dans laquelle $\ln \frac{\varepsilon_v}{vA_{ij}g_i}$ est une fonction linéaire de E_i , avec une

pente égal à $-\frac{1}{kT}$.

Le tracé de quelques points correspondant à des niveaux d'énergie E_i , suivi d'un lissage, permet d'obtenir la droite dont la pente donne la valeur de la température locale.

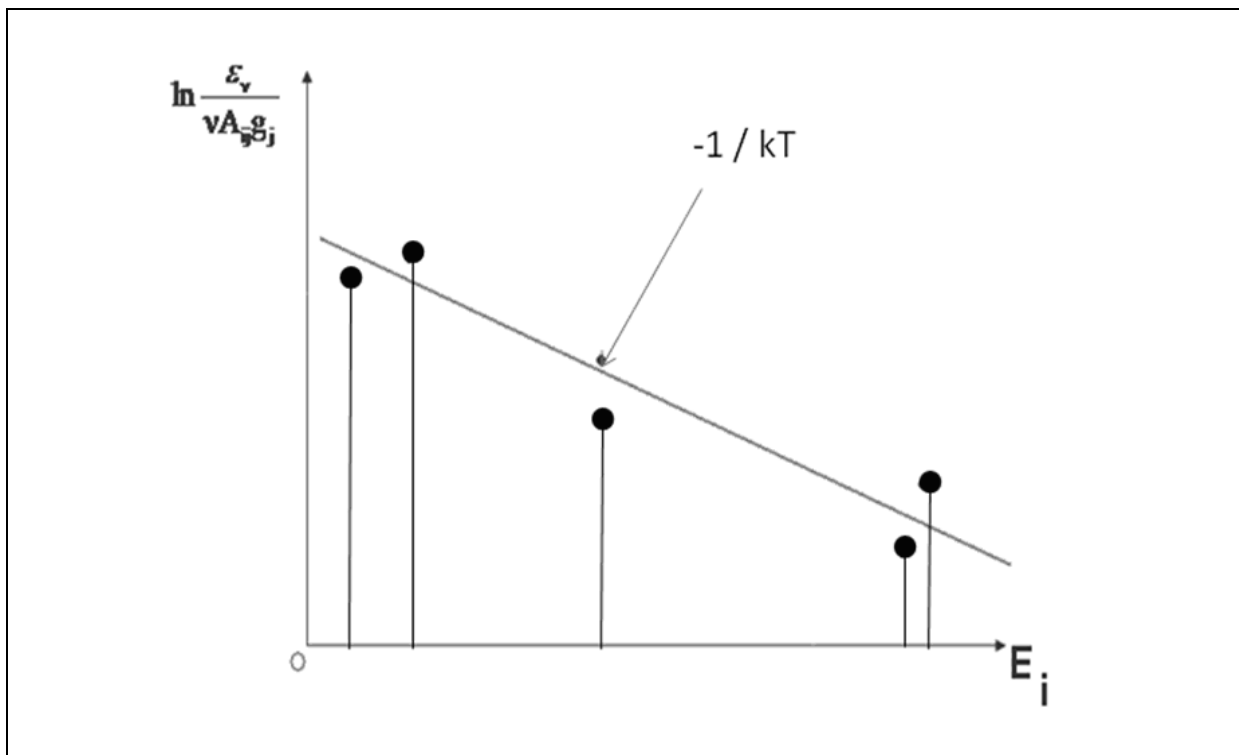


Fig.3.4- Diagramme de Boltzmann avec quelques raies

Pour pouvoir utiliser cette méthode, il faut que l'écart entre les niveaux d'énergie des points utilisés soit assez important pour avoir un résultat convenable. En effet, plus les points sont éloignés, plus l'erreur sur la pente de la droite est réduite.

Par contre, cette méthode ne nécessite pas la connaissance de la composition du milieu à étudier. De plus, si les raies sont assez voisines, la réponse du matériel utilisé est quasiment la même pour les raies considérées et on n'a pas besoin de faire plusieurs étalonnages.

3.5- Méthode de l'intensité relative de deux raies

Soient ε_1 et ε_2 les coefficients d'émission mesurés pour deux raies situées respectivement aux fréquences ν_1 et ν_2 . On a

$$\varepsilon_1 = \frac{1}{4\pi} h\nu_1 A_1 \frac{g_1}{U(T)} N(T) \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{1}{4\pi} h\nu_2 A_2 \frac{g_2}{U(T)} N(T) \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right)$$

Leur rapport donne

$$\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} = \frac{\nu_1 A_1 g_1}{\nu_2 A_2 g_2} \exp\left[-\left(\frac{E_1 - E_2}{kT}\right)\right]$$

D'où la température

$$T = \frac{E_1 - E_2}{k \ln\left(\frac{\varepsilon_2 \nu_1 A_1 g_1}{\varepsilon_1 \nu_2 A_2 g_2}\right)} \quad (5)$$

Les indices 1 et 2 étant respectivement relatifs à la première et à la deuxième raies.

Les termes $U(T)$ et $N(T)$ qui sont la fonction de partition et la densité de l'espèce considérée se simplifient et on n'a pas besoin de connaître la composition du milieu.

Mais comme le diagramme de Boltzmann, pour avoir un résultat valable, l'écart en énergie des deux raies doit être assez grand car une faible différence $|E_1 - E_2|$ donne une incertitude $\Delta T/T$ assez grande.

3.5- La bande de Swan

Les bandes de Swan représentent une forme particulière du spectre d'émission de la molécule C_2 dans une plage de longueur d'onde comprise entre 4383Å et 6191Å [15]. Une bande est constituée par une tête de bande représentant la raie de vibration des molécules C_2 , et d'une queue formée par les raies de rotation. La bande la plus intéressante a sa tête située à 5165 Å. Elle correspond aux transitions entre les niveaux d'énergie $d^3\pi_g$ situé à 2,48 eV et $a^3\pi_u$ à 0,09 eV.

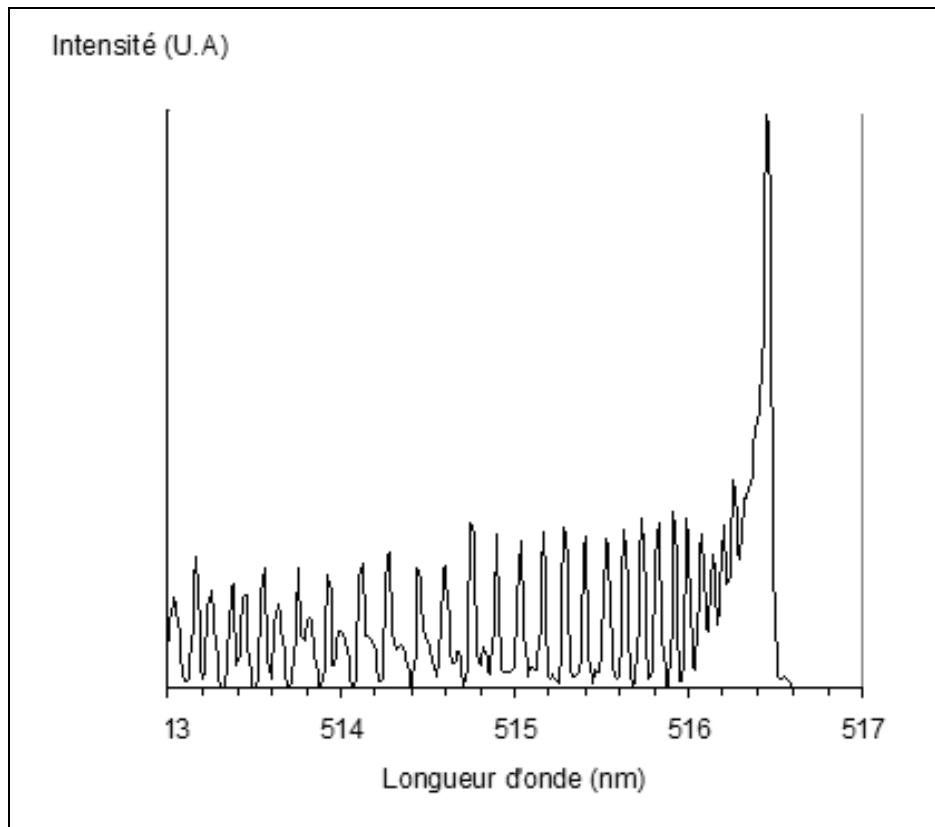


Fig.3.5- La bande de Swan

L'étude et l'exploitation de cette bande est très intéressante. D'une part, elle permet d'avoir la température de rotation associée aux particules lourdes qui, comparée à la température d'excitation, donne une idée sur l'écart à l'équilibre thermodynamique local. D'autre part, elle permet aussi de remonter à la densité de molécule C_2 sur un point du plasma. On a donc des nouvelles grandeurs pour mieux caractériser le plasma.

Il est d'usage au sein de l'équipe AEPPT de travailler avec la bande de Swan. Mais nous ne l'avons pas utilisée car, non seulement la tête de la bande subit une très forte absorption, mais les raies de rotation (queue) sont aussi perturbées par des bruits causés par d'autres éléments qui sont en l'occurrence l'azote injecté dans l'atmosphère plasmagène.

Nous avons reporté sur la figure 3.6 le spectre obtenu centré sur la longueur d'onde 5169 Å. Les deux raies situées à droite ne peuvent être exploitées, l'une étant une raie d'yttrium dont on ne connaît pas encore les constantes spectroscopiques, et l'autre une raie d'azote résultant d'un chevauchement de deux raies d'un doublet d'azote.

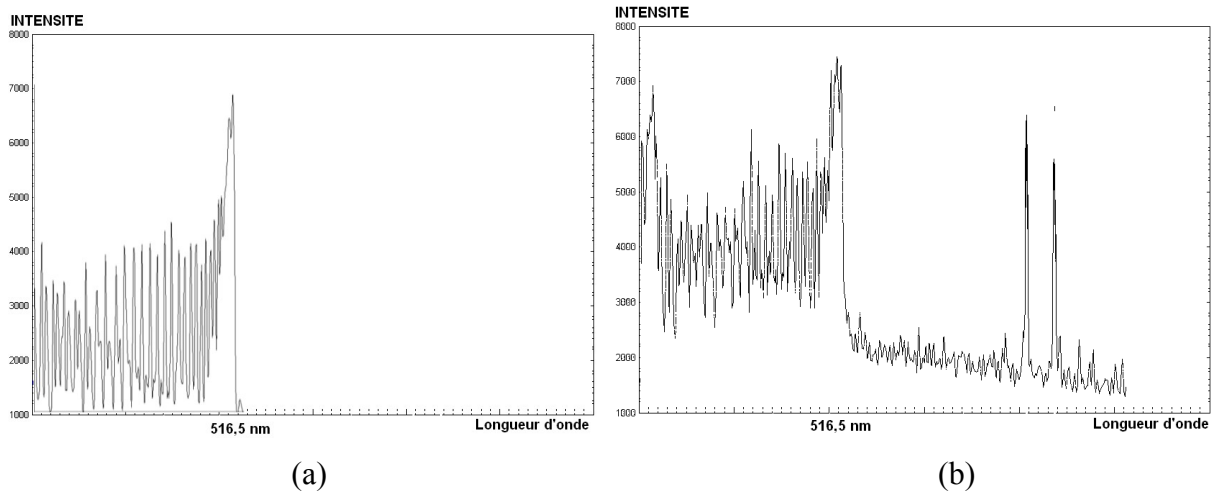


Fig.3.6-Perturbation de la bande de Swan

(a): bande de Swan sans perturbation

(b): spectre obtenue avec bruits

Pour le diagnostic du plasma, nous avons été limités à l'exploitation des raies atomiques de l'azote. L'acquisition a été faite sur une plage de longueur d'onde centrée sur 8195 Å.

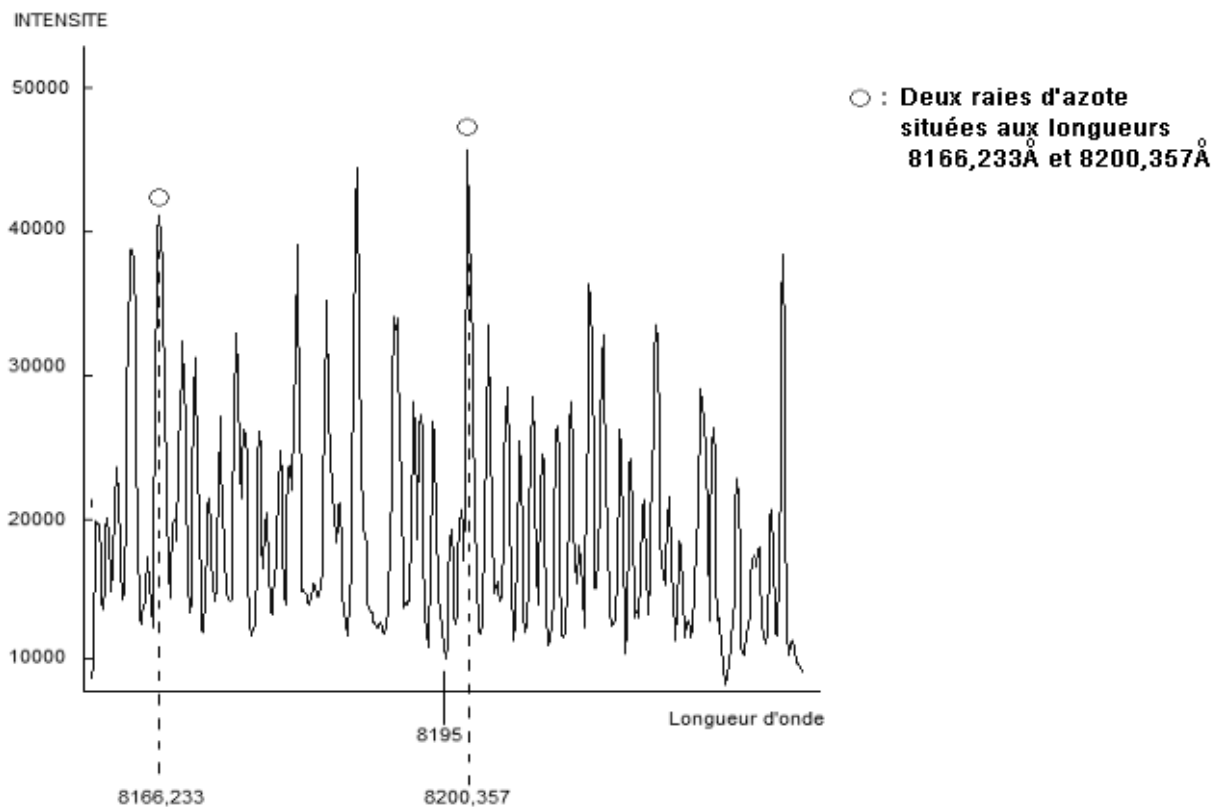


Fig.3.7-Spectre obtenu à 8195 Å

Chapitre 4- RESULTATS

Dans cette partie, nous présentons les résultats que nous avons obtenus au cours de ces travaux. Etant donné le nombre de paramètres mis en jeu dans une expérience, nous avons uniquement fait varier la pression et la proportion d'azote dans le gaz plasmagène. Pour les autres variables, nous nous sommes référés sur les résultats des travaux effectués antérieurement au sein de l'équipe. Toutes les manipulations ont été effectuées sous un courant constant de 80A avec une distance interélectrode de 2mm. L'utilisation d'anodes hétérogènes a fait qu'on n'a quasiment pas obtenu de web à la fin des expériences. En ce qui concerne les caractéristiques du plasma, les températures présentées ici sont des températures d'excitation, c'est-à-dire des températures associées aux électrons dans le plasma. Pour les raisons mentionnées précédemment, nous n'avons pas pu accéder à la densité des molécules C_2 dans l'arc électrique.

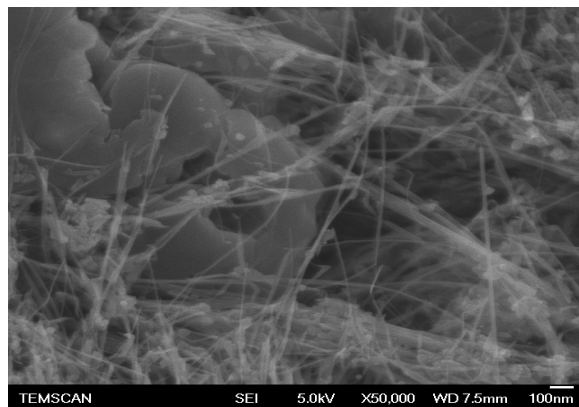
4.1.1- Utilisation d'un mélange de 50% d'azote et 50% d'hélium à 600mB

Nous avons fait deux manipulations dans ces conditions mais la différence se situe au niveau des anodes, on a un mélange catalyseurs + diamant pour l'un, et catalyseurs + graphite pour l'autre.

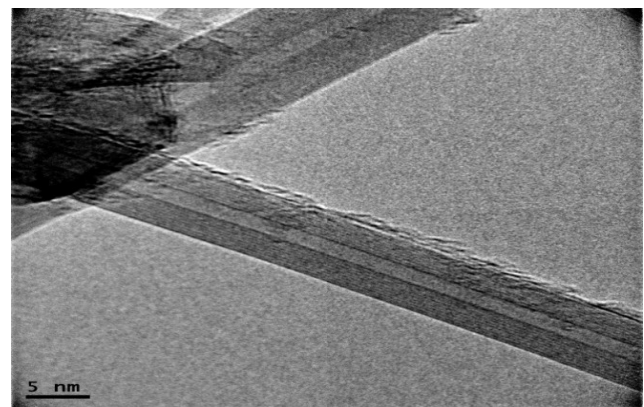
Anode	Ni-Y-Diamant	Ni-Y-Graphite
Web	Très rare	Très rare
Cathode	Nanofils rigides et longs	Nanofils rigides et longs
Suies	Pas de fil	Pas de fil
Collerettes	Pas de fil	Pas de fil

Tab 4.1 – Produits obtenus avec 50% He-50%N₂ à 600mb

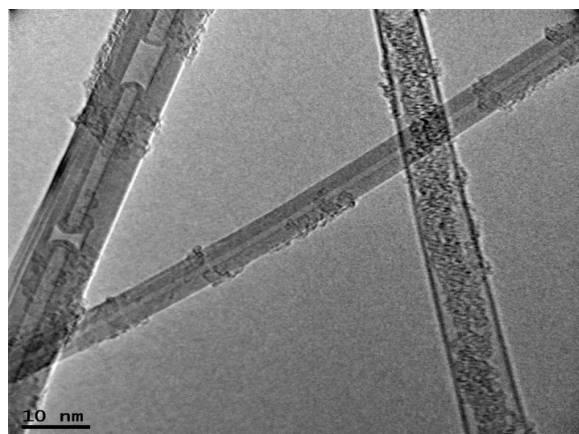
Les images obtenues après une analyse au MEB puis au METHR sont présentées à la figure 4.1 et à la figure 4.2.



(a)



(b)



(c)

Fig.4.1- Dépôt cathodique / Ni-Y-diamant

(a) Image au MEB

(b) Image au METHR : nanotube multiparoi

(c) Image au METHR : similarité avec une structure bambou

A part les nanotubes multiparoi, des structures similaires à des structures bambou ont été observées dans ce même échantillon (Fig.4.1-c).

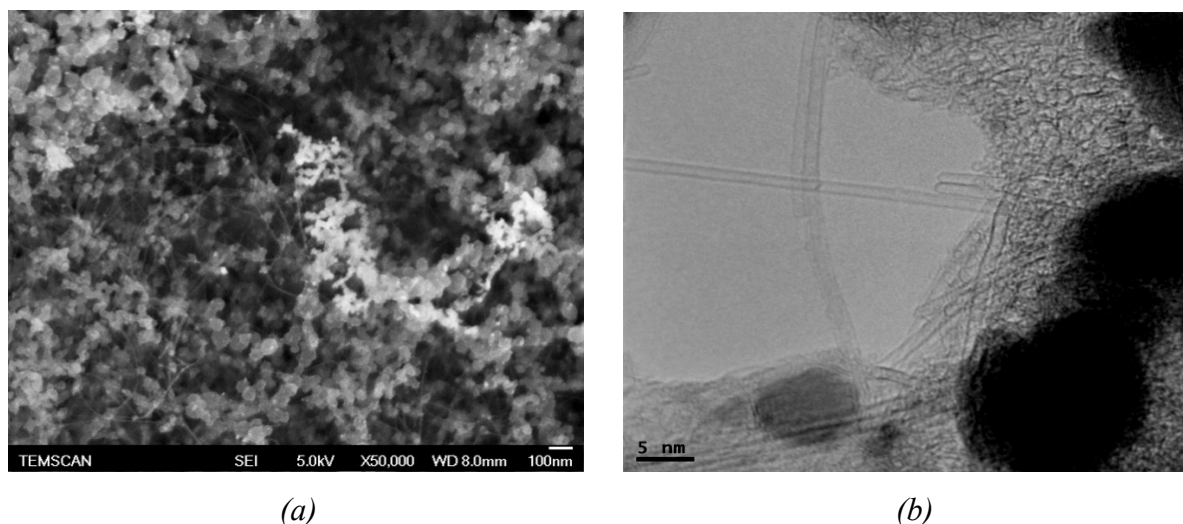


Fig.4.2 – Web / Ni-Y-graphite

Pour le web, la figure.4.2-b montre qu'on a essentiellement des nanotubes monoparoi regroupés en faisceaux plans pour former des nappes. L'observation de plusieurs extrémités de tubes (Fig.4.2-b) laisse penser qu'un grand nombre de nanotubes ne sont pas arrivés au terme de leur croissance. Une raison possible à cela est l'inhomogénéité de la zone de croissance de ces tubes et ils se mettent à croître à des instants différents.

Dans ces deux cas, l'analyse par EELS n'a révélé aucune présence d'azote. Cette méthode d'analyse étant intégrée sur tout l'échantillon, donc soit il n'y a pas du tout d'azote dans cet échantillon, soit il n'y en a pas assez pour pouvoir être détecté.

Ces deux manipulations sont les seuls dont nous avons les résultats de l'analyse au METHR.

Pour ceux qui suivent, nous avons seulement les images MEB qui ne permettent pas de voir les aspects structuraux des nanotubes obtenus.

4.2 -Influence de la proportion d'azote à une pression de 600mb

Nous reportons dans le tableau 4.2 les résultats obtenus avec une pression de 600mb avec des proportions de 50%, 80% et 100% d'azote.

4.2.1- Morphologie des produits (600mB)

P=600 mB Ni-Y-Diamant	50% He – 50 %N ₂	20% He – 80% N ₂	100% N ₂
Web	Non	Non	Non
Cathode	Nanofils rigides et longs		Nanofils souples (très rares)
Suies			
Collerette			

Tab 4.2 – Influence de la proportion d’azote à 600mb

Nous avons constaté l’absence de web et la rareté des suies déposées sur les parois du réacteur.

- les morphologies des nanofils obtenus semblait être la même avec 50% et 80% d’azote, mais seule une analyse à la microscopie électronique à haute résolution pourrait confirmer cette observation. Les nanofils obtenus étaient rigides et atteignaient une longueur d’une dizaine de micron (**Fig 4.1**). A priori, ce sont donc des tubes à double ou à plusieurs parois, parce que les tubes monoparois, même en formant des faisceaux, ont un aspect souple.

- Avec 100% d’azote comme gaz plasmagène, seules les suies présentaient des structures de nanofils, ils étaient plus souples mais en très faible quantité (**Fig 4.2**). Apparemment une grande proportion d’azote dans cette plage de pression tend à défavoriser la formation des tubes elles mêmes.

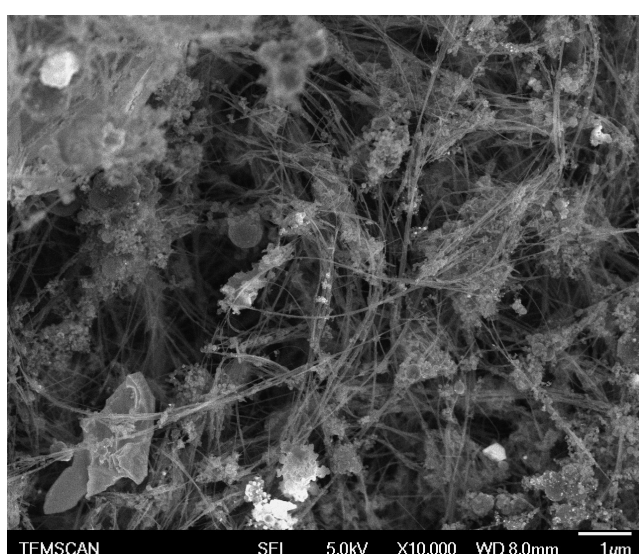


Fig 4.3- Dépôt cathodique pour
80% d’azote

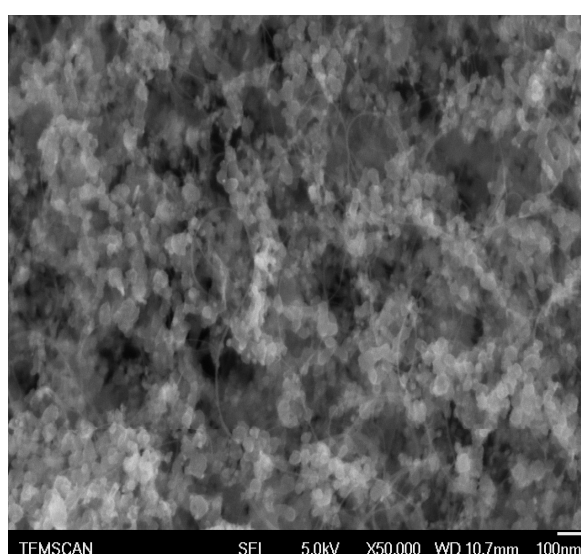


Fig 4.4 – Suies obtenues avec
100% d’azote

4.2.2- Profils des températures (600mB)

Nous avons reporté à la figure 4.5 la distribution de la température avec des proportions de 80% et 100% d'azote dans le mélange He-N₂.

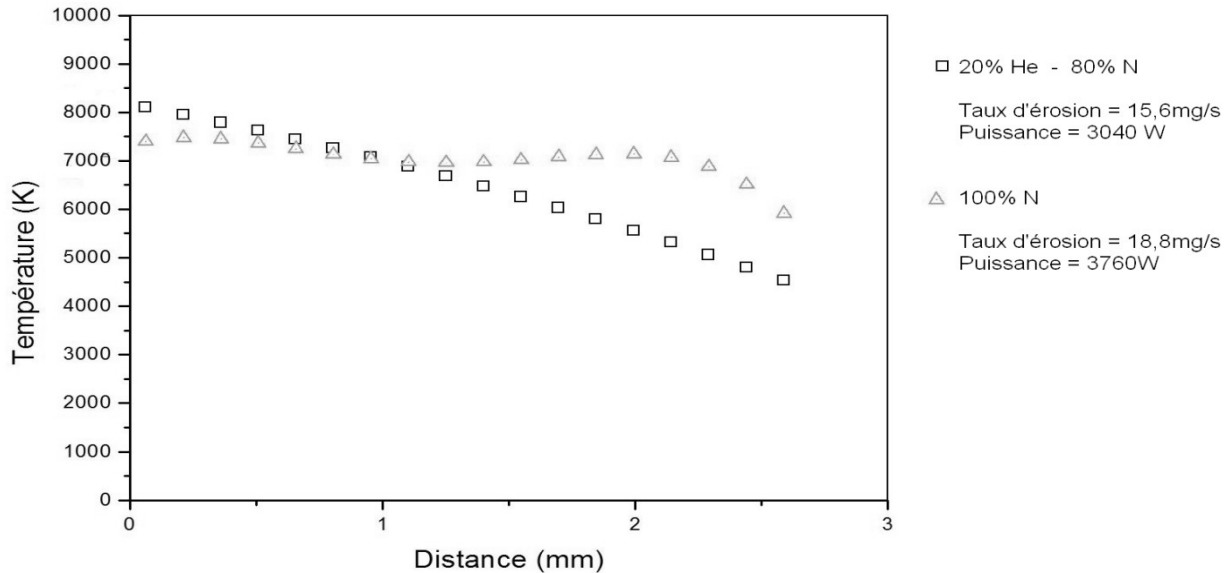


Fig 4.5 – Profil de la température pour 80% et 100% d'azote à 600mb

Une augmentation de la proportion de l'azote tendait à éloigner le gradient de température de l'axe du plasma. On avait aussi un refroidissement sur cet axe. Or, avec une augmentation de la puissance de l'arc avec la proportion d'azote, on pourrait s'attendre à une température plus élevée. Mais le fait que la puissance augmente entraîne aussi plus d'érosion au niveau de l'anode, donc plus de contamination du plasma par la molécule C₂.

Dans cette plage de température, le carbone est très émissif et on a donc une plus grande perte d'énergie par rayonnement, d'où le refroidissement.

4.3 – Influence de la proportion d'azote à une pression de 100mb

Comme précédemment, le tableau 4.3 donne les produits obtenus pour le cas de 80% et de 100% d'azote mais cette fois ci à une faible pression de 100mBar.

P=100 mB Ni-Y-Diamant	20% He – 80% N₂	100% N₂
T.A. (web)	Non	Oui (rare)
Suies	Non	
Cathode	Nanofils souples	
Collerette	Nanofils souples	Nanofils souples Nanofibres

Tab 4.3 – Influence de la proportion d’azote à 100mb

L’analyse au MEB montrait que les nanofils obtenus sont souples et plus abondantes qu’avec une pression de 600mb.

Avec 100% d’azote, nous avons même une formation de web quoi que la quantité est assez faible. De plus, la collerette a un aspect plus sombre et a tendance à former des cordelettes comme représentées sur la figure 4.4.

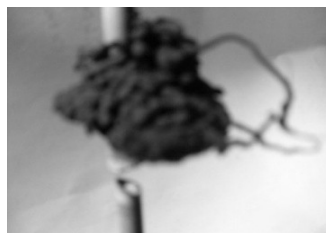


Fig 4.6 – Collerette obtenue avec 100% d’azote à 100mb

4.3.1- Profils des températures

Nous reportons à la figure 4.7 la distribution radiale de la température pour les deux proportions à une pression de 100mb, suivie des images MEB des produits obtenus.

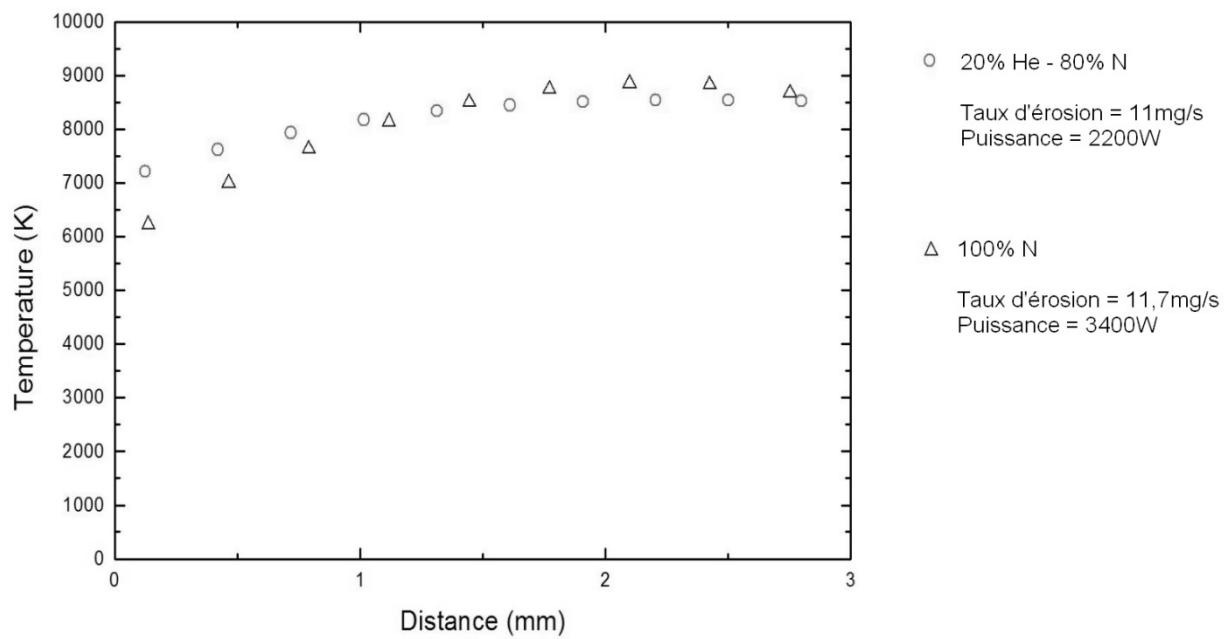


Fig 4.7 – Profils des températures pour une pression de 100mBar

4.3.2- Morphologie des produits

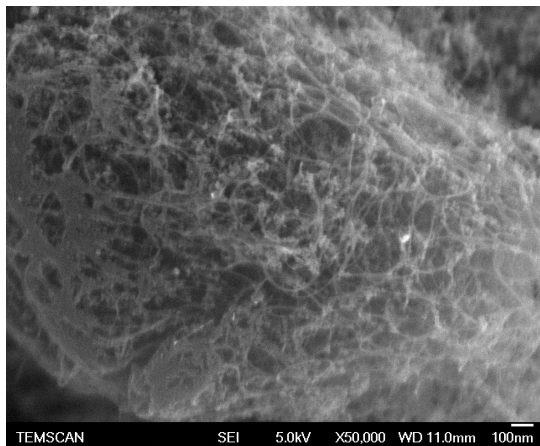


Fig. 4.8- Collerette obtenue avec une proportion de 80% d'azote

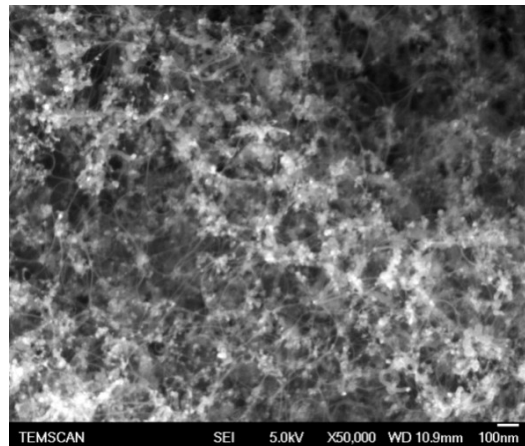
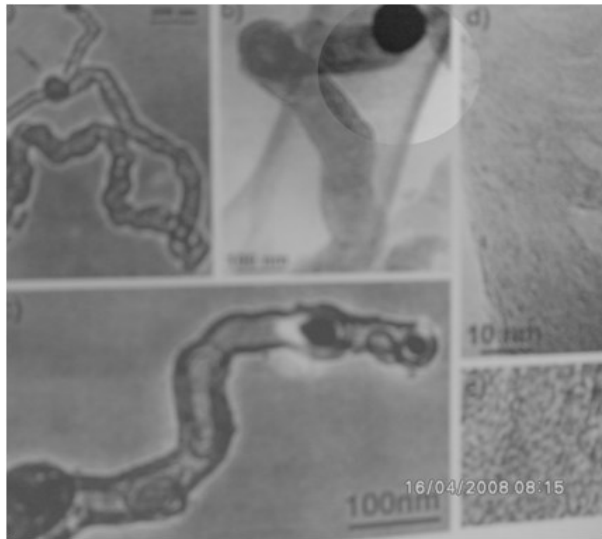


Fig. 4.9- Collerette obtenue avec une proportion de 100% d'azote

Une analyse plus rapprochée de la collerette a aussi révélé la présence de nanofibres dont la structure présente des distorsions. Cette morphologie présentait une similarité avec celle obtenue par d'autres chercheurs lors d'une synthèse de nanotubes de carbones dopés à l'azote et au bore (BC_2N) [3]. Cette distorsion est attribuée à la substitution de certains atomes de carbone de la paroi du nanotube et à tendance à former une structure bambou.



*Fig. 4.10- Nanofibres de BC₂N
collerette obtenue avec 100% d'azote*

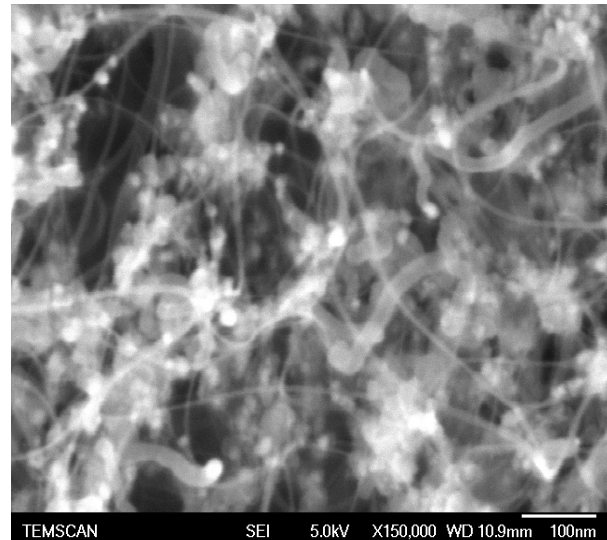


Fig. 4.11- Nanofibres dans la

Nous ne disposons pas encore des résultats des analyses au MET et à l'EELS, permettant de voir à plus grande résolution la morphologie des différents produits et de connaître leurs constituants. Aucune déduction rigoureuse ne peut donc être faite jusqu'à présent. Faute de temps, nous n'avons pas pu procéder à la répétition des expériences, ce qui ne nous permet pas de faire des affirmations sur les résultats obtenus.

Toutefois, on peut quand même noter que travailler avec une pression plus faible semble aller dans le sens de l'objectif recherché. D'autres travaux de synthèse de nanotubes de carbone dopés à l'azote ont montré que le taux de substitution augmente avec la proportion d'azote dans le gaz plasmagène. Or à 600mb, une proportion de 100% d'azote a conduit à une diminution de la quantité même des nanotubes obtenus.

Une raison possible est que les catalyseurs ne jouent pas leur rôle dans le mécanisme de croissance des nanotubes de carbone. L'atome d'azote ayant une dimension et un nombre atomique voisins de celui du carbone, mais avec une température de fusion très faible, sa présence dans le plasma pourrait défavoriser la capture de l'atome de carbone par les gouttelettes métalliques des catalyseurs et toute la phase d'adsorption d'autres éléments carbonés.

CONCLUSION

Tout en rappelant les propriétés intéressantes et les applications possibles des nanotubes de carbone, nous avons mis en évidence l'importance et les intérêts de l'élaboration des méta-nanotubes avec un dopage par l'azote. Les travaux antérieurs ont déjà montré la complexité de maîtriser la synthèse de nanotube de carbone par arc électrique, et nous avons vu tout au long de ce travail que contrôler le dopage *in situ* des nanotubes par ce procédé est encore plus difficile. La perturbation de la bande de Swan par l'azote est déjà un problème majeur dans la caractérisation du plasma nécessaire pour corrélérer son état et la morphologie des produits obtenus. Nous avons aussi vu que la présence de l'azote dans le système modifie le mécanisme de formation et de croissance des nanotubes en question, ce qui constitue déjà un obstacle en vue d'une production à grande échelle. Nous avons montré qu'une pression faible associée à une grande proportion d'azote dans le gaz plasmagène semble être favorable à la substitution. Dans ces conditions, le plasma est plus froid et présente un maximum de température hors de l'axe.

Les résultats présentés dans ce rapport ne permettent pas de façon rigoureuse d'établir les corrélations entre la morphologie des différents produits obtenus et l'état réel de l'arc électrique comme on s'est fixé comme objectif. Toutefois ils constituent déjà un premier pas dans la mise en fonctionnement des méta-nanotubes. En effet, nombreux sont les travaux et les publications sur la synthèse de ces nanotubes de nouvelle génération, mais peu d'études ont réellement été concluantes sur différents aspects tels que la structure atomique et le mécanisme d'incorporation des hétéroatomes lors de la substitution ; d'autant plus que plusieurs points relatifs au domaine des nanotubes de carbone n'ont pas encore fait l'objet d'un consensus. Ces matériaux, qui seront probablement des matériaux du futur, méritent donc qu'on leur consacre une étude plus approfondie afin de mieux maîtriser leur synthèse et leurs propriétés. On pourrait calculer la composition et étudier les phénomènes de diffusion dans le plasma pour mieux le caractériser. Comme perspective, ces études pourraient être étendues à la synthèse de nanotubes plus complexe du type $C_xB_yN_z$ par exemple.

ANNEXE 1

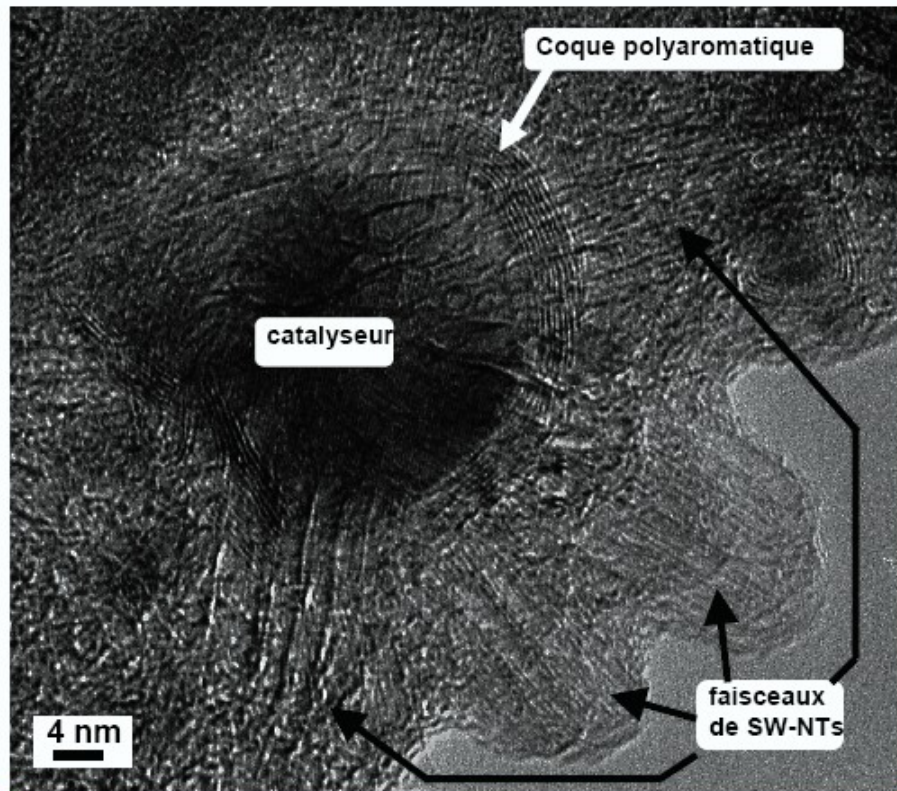
MECANISME DE FORMATION DES NANOTUBES PAR ARC ELECTRIQUE

Comme toute synthèse de nanotube par d'autres méthodes, il faut une source de carbone, de l'énergie mais aussi d'autres éléments métalliques ou en terre rare jouant le rôle de catalyseur.

L'utilisation d'anode pur (carbone pur) dans des conditions conformes à celles favorables à l'obtention de nanotubes donne toujours des MWNT mais seulement sur le dépôt à la cathode, c'est-à-dire dans le cœur du plasma. L'ajout de catalyseurs conduit à une formation et une croissance de tubes dans les zones plus froides et accroît ainsi la quantité et la variété des produits. Plus particulièrement la combinaison de métal et de terre rare comme le Ni-Y est bénéfique à l'obtention de SWNT.

La multitude des méthodes de synthèse, des gammes de température et des précurseurs utilisés font interroger sur le mécanisme de croissance des nanotubes. De nombreuses études ont été menées jusqu'à présent pour essayer de mieux comprendre ces mécanismes. Ces études ont commencé dès les années 70 afin mais ça n'a pas encore fait l'objet d'un consensus jusqu'à présent. Un mécanisme proposé et assez reconnu est celui de la « goutte liquide » basé sur le mécanisme VLS (Vapeur Liquide Solide)

- Les carbones et les catalyseurs dans l'anode sont sublimés la vapeur ainsi produite est injectée dans le plasma et le milieu gazeux.
- Les éléments métalliques se condensent ensuite pour donner des gouttelettes dont la dimension est inférieure au micron.
- Ces gouttelettes capturent des atomes de carbones par dissolution. Plus on s'éloigne de l'axe, c'est-à-dire vers les températures moins élevées, les atomes de carbones deviennent moins solubles et sont expulsés vers la surface du catalyseur.
- D'autres atomes de carbone n'ayant pas échappé aux catalyseurs se fixent sur cette surface par adsorption et on a une croissance radiale à partir de cette surface, cette croissance est alimentée par l'intérieur de la gouttelette et aussi par l'extérieur par adsorption sur la jonction carbone-métal des espèces carbonées de la phase vapeur environnante.



Croissance rayonnante de SWNT à partir d'une particule de catalyseur

Contrairement aux procédés chimiques à moyenne température, avec les techniques utilisant l'arc électrique, la taille des nanotubes ne dépend pas de celle de la goutte du catalyseur.

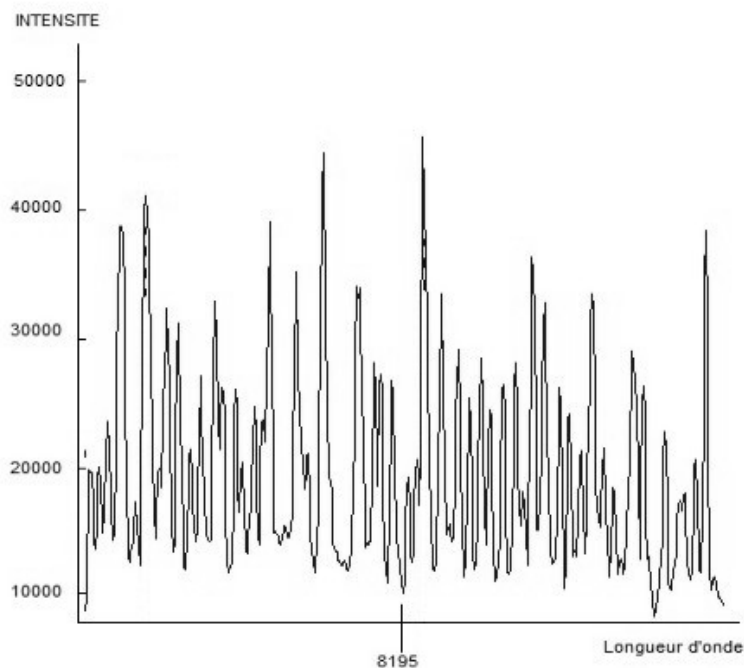
ANNEXE 2

IDENTIFICATION DES RAIES

Lors d'une acquisition, le logiciel Winspec donne un spectre centré sur une longueur d'onde bien déterminée avec une dispersion qui est fonction de la longueur d'onde. Ce spectre contient les raies émises par tous les éléments présents dans le plasma. Parmi ces différentes raies, il y en a qui subissent des fortes auto-absorptions et des chevauchements entre elles. Etant donné que l'on cherche à exploiter les raies d'un seul élément, il est donc nécessaire de trouver des raies isolées. Pour pouvoir appliquer la méthode du diagramme de Boltzmann et ses variantes, la plage de longueur d'onde choisie doit aussi permettre d'avoir au moins deux raies dont les énergies de départ sont assez écartées les unes des autres. Pour cela la littérature donne les différentes raies possibles des éléments avec les longueurs d'ondes correspondantes. Le NIST donne pour chaque raie les valeurs de l'intensité relative, de la probabilité de transition, des poids statistiques des niveaux de départ et d'arrivée.

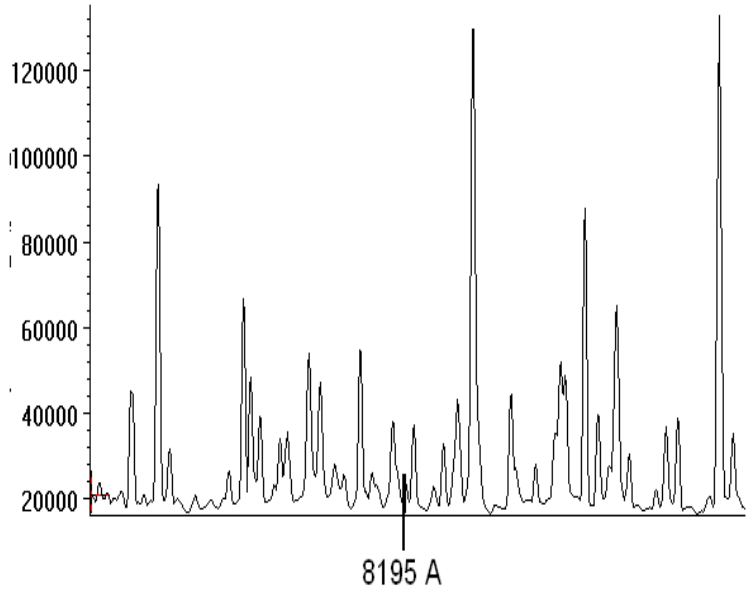
Dans notre cas par exemple, on a utilisé les raies de l'atome d'azote. Selon le NIST, une plage de longueur d'onde vérifiant les conditions susmentionnées se trouve centrée sur 8195Å.

Voici alors le spectre obtenu :



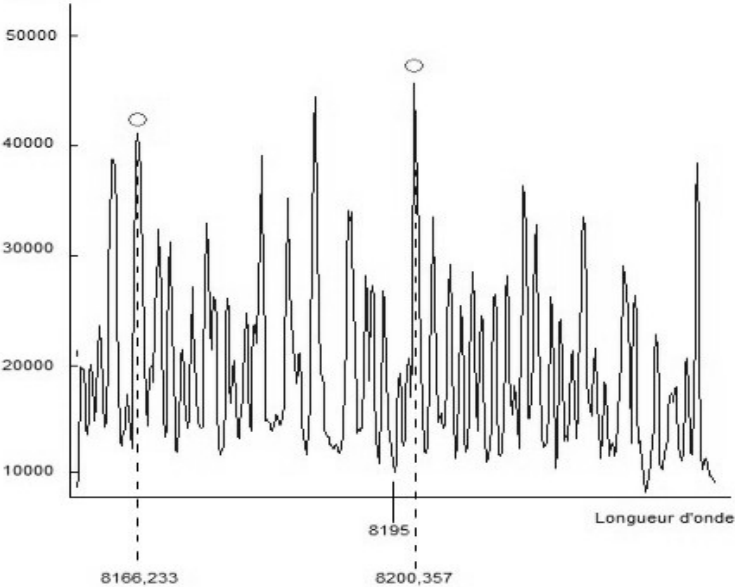
Spectre obtenu à 8195 Å

Ces raies résultent de l'émission des atomes et des ions de carbone, de nickel, d'yttrium et d'azote qui sont tous présents dans le plasma. Pour identifier les raies atomiques d'azote, on fait une acquisition sur la même plage de longueur d'onde mais en utilisant des électrodes en tungstène dans une atmosphère d'azote pur. Le tungstène ayant une température de fusion très élevée, il ne participe donc pas au phénomène de rayonnement dans les conditions opératoires adoptées. On obtient donc les raies atomiques de l'azote sur l'intervalle de longueur d'onde considéré :



Raies d'azote pur

En superposant ce spectre au spectre à étudier, on peut identifier les raies propres à l'émission des atomes d'azote.



Bibliographie

- [1] Pacheco PM. (2003). Synthèse de nanotubes de carbone par arc électrique.
Thèse de Doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse , 132p
- [2] Tiberiu M, Razafinimanana M, Gonzalez JJ, Monthieux M. Potentialités des procédés PECVD et plasmas
d' arc pour la synthèse de nanotubes et nanofibres de carbone
- [3] Terrones M, Grobert N, Terrones H. (2002). Synthetic routes to nanoscale $B_xC_yN_z$ architectures. Carbon, 40
- [4] Droppa R, Ribeiro CTM, Zanatta AR, Dos Santos MC, Alvarez F.(2004).Comprehensive spectroscopic
Study of nitrogenated carbon nanotubes. Physical review B69,045405
- [5] Glerup M, Steinmetz J, Samaille D, Stéphan O, Enouz S, Loiseau A, Roth S, Bernier P. (2003). Synthesis of
N- doped SWNT using the arc-discharge procedure.Chemical Physics Letters, 387, 193-197
- [6] Terrones M, Jorio A, Endos M, Rao AM, Kim YA, Hayashi T, Terrones H, Charlier JC, Dresselhaus G, M.
S.Dresselhaus. (2004). New direction in nanotube science. Materials today
- [7] Ando Y, Zhao X, Inoue S, Suzuki T, Kadoya T. (2005). Mass production of high-quality single-wall carbon
nanutubes by H_2-N_2 arc discharge. Diamond & related Materials ,14, 729-732
- [8] Luzzi DE, Smith BW. (2000). Carbon cage structures in single wall carbon nanotubes: a new class of
materials. Carbon, 38
- [9] Zujin S, Lian Y, Zhou X, Gu Z, Zhang Y, Iijima S, Zhou, To Yue K, Zhang S. (1999). Mass production of single-
wall carbon nanotubes by arc discharge method.Carbon, 37, 1449-1453
- [10] Murata K, Kaneko K, Steele WA, Kokai F, Takahashi T, Kasuya D, Hirahara K, Yudasaka M, Iijima S. (2001).
Chemical Physics B 105, 10210
- [11] Thess A, Lee R, Nikolaev P, Dai H, Petit P, Robert J, Xu C, Lee YH, Kimm SG, Rinzler AG,
Colbert DT, Scuseria G, Tomanek D, Fischer JE, Smalley RE. (1996). Science273, 483-487

[12] Enouz S. (2003). Etude de nanotubes de carbone dopés à l'azote (CN_x), par microscopie électronique en transmission haute résolution et spectroscopie de pertes d'énergie. Stage DEA- Université de Rennes 1, Rennes, 64p

[13] Vacquie S. (2000). L'arc électrique. CNRS Edition, 305p

Webographie

[14] <http://www.onera.fr>

[15] <http://www.universalis.fr>

[16] <http://www.wikipedia.fr>

[17] <http://www.archipress.org>

[18] <http://www.cnano-rhone-alpes.org>

[19] <http://physics.nist.gov>

TITRE : Elaboration in situ de nanotubes de carbone dopés a l'azote par arc électrique

RESUME :

Ce travail porte sur la synthèse et l'élaboration *in situ* de méta-nanotubes. Il s'agit des nanotubes hétérogènes avec l'azote comme élément substitutif. Ces nouveaux matériaux pourraient trouver beaucoup d'applications et remplacer d'autres matériaux usuels dans bon nombre de domaines. La méthode de synthèse mise en œuvre est celle par arc électrique dans un mélange hélium-azote comme gaz plasmagène. Un diagnostic du plasma a été développé par spectroscopie optique et les produits ont été analysés au microscope électronique. L'objectif du travail était de corréliser les caractéristiques du plasma, origine de la formation des nanotubes, et la morphologie des produits obtenus en vue de maîtriser la synthèse et optimiser la production industrielle de ces méta-nanotubes. Il a été montré qu' une faible pression et une grande proportion d'azote sont favorables à la substitution recherchée.

Mots clés : nanotubes de carbone, dopage, arc électrique, plasma, spectroscopie optique

ABSTRACT :

This work relates to the synthesis and the in situ elaboration of méta-nanotubes. It concerns the heterogeneous nanotubes with the nitrogen as a substitutive element. These new materials may find many applications and replace other usual materials in many fields. The synthesis way adopted is the arc-discharge in a helium-nitrogen mixture atmosphere. Plasma diagnosis has been developed by optical spectroscopy and the morphology of the different products has been made by electronic microscopy. The aim is to correlate the plasma characteristics and the morphological properties of the obtained products in sight of controlling the synthesis for a better production of these nanomatérials. It was shown that a low pressure and a high nitrogen proportion in the mixture gas is favorable to the substitution.

Keywords: carbon nanotubes, doping, arc-discharge, plasma, optical spectroscopy

Encadrants :

Pr Manitra RAZAFINIMANANA

Impétrant :

RAMANANTSOA Ravo P.G.

Pr Minoson RAKOTOMALALA

Tél: +261 (0) 33 02 402 45

mail : ramravo@yahoo.fr

Jun 2008