

Université de Montréal

Caractérisation d'un système hybride couplant une décharge  
micro-ondes d'argon à un plasma de carbone produit par  
ablation laser.

par  
Mathieu Boutin

Département de Physique  
Faculté des arts et des sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
En vue de l'obtention du grade de  
Maître en Sciences (M. Sc)  
En Physique

Avril 2005

© Mathieu Boutin, 2005



QC

3

U54

2005

V.023



## **AVIS**

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

## **NOTICE**

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal  
Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :

Caractérisation d'un système hybride couplant une décharge micro-ondes d'argon à  
un plasma de carbone produit par ablation laser.

présenté par :  
Mathieu Boutin

a été évalué par le jury composé des personnes suivantes :

M. Michel Moisan	Président du jury
Mme Joëlle Margot	Directrice de recherche
M. Richard Leonelli	Membre du jury

# Résumé

Depuis leur découverte en 1992, les nanotubes de carbone (NTC) ont été élaborés afin d'être utilisés pour de multiples applications. Ainsi, les NTC pourront être employés, entre autres, pour l'émission par effet de champ, dans la fabrication de matériaux composites et pour la miniaturisation des procédés en micro-électronique. Leur fabrication demeure toutefois difficile, aucune technique de synthèse n'étant actuellement suffisamment efficace pour produire des NTC de bonne qualité en quantité suffisante, susceptibles de mener à des applications intéressantes. Une meilleure compréhension des mécanismes de croissance pourrait permettre de résoudre ce problème. Ce projet s'inscrit dans le cadre général de la compréhension de la synthèse de NTC à l'aide, d'une part, d'un plasma micro-onde et, d'autre part, d'un couplage entre ce plasma micro-onde et un plasma produit par ablation laser. Notre étude avait comme objectif d'établir des liens entre les propriétés des NTC et celles du plasma, afin de mieux comprendre les mécanismes de croissance qui y sont reliés.

Dans ce cadre, nous avons élaboré un montage permettant à une torche à injection axiale sur guide d'onde (TIAGO) de vaporiser une cible de graphite. Nous avons également couplé la TIAGO avec un plasma produit par ablation laser de façon à établir l'influence mutuelle de ces deux plasmas.

Toutefois, nous n'avons pas, dans cette étude, atteint l'étape de fabrication des NTC, ainsi nous avons plutôt orienté le projet vers la caractérisation de la TIAGO et les effets du couplage entre la TIAGO et le plasma d'ablation laser.

Dans ce projet, l'ensemble des mesures ont été de nature spectroscopique. Nous

avons, entre autres, déterminé l'influence de la puissance absorbée par la décharge sur la température des neutres du plasma grâce à des mesures de la température rotationnelle des radicaux  $OH^-$  et  $N_2^+$ . Nous avons également observé l'influence de l'atmosphère de l'enceinte sur le plasma d'ablation, ainsi que l'impact de l'interaction entre les deux plasmas.

Mots clefs : plasma, micro-onde, TIAGO, nanotubes de carbone, ablation laser, graphite.

# Abstract

Since their discovery in 1992, carbon nanotubes (CNTs) have been developed to be used for many applications. For example, they can be employed as field emitters, to fabricate new composite materials or to miniaturize components in microelectronics. However, defect-free CNTs are presently very difficult to synthesize in sufficient quantity to allow their use in real applications. Therefore, in order to achieve a better production process, it is essential to understand the growth mechanism of CNTs, which is not well understood yet. This project is part of a more general one dealing with the understanding of the synthesis of CNTs, either by means of a plasma created by a micro-wave plasma torch (TIAGO) interacting with a graphite target, or a laser ablation plasma interacting with the TIAGO. Our investigation aimed to establish relationships between the plasma characteristics and those of CNTs, in order to achieve a better understanding of their growth mechanisms.

In this context, we have built a system allowing a waveguide-based axial injection torch (TIAGO) to vaporize a graphite target. The TIAGO was also coupled to a laser induced plasma in order to investigate the respective influence between these two plasmas.

We didn't reach in this project the fabrication of CNTs. We otherwise decided to characterize the TIAGO and the effect of coupling the torch with the laser ablation plasma.

The plasmas were characterized from emission spectroscopy. First, we used the rotational temperature of the  $OH^-$  and  $N_2^+$  radicals to examine the influence of

micro-wave power absorbed by the plasma on the neutral temperature. We also investigated the influence of the ambient atmosphere on the properties of ablation plasmas. Finally, we examine the interaction between both micro-wave and ablation plasmas.

Key words : plasma, micro-wave, TIAGO, carbon nanotubes, laser ablation, graphite.



# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Les nanotubes de carbone</b>	<b>3</b>
1.1 Historique . . . . .	3
1.2 Géométrie et nomenclature . . . . .	5
1.3 Propriétés . . . . .	8
1.4 Les techniques de synthèse . . . . .	11
1.4.1 Les décharges en régime d'arc . . . . .	12
1.4.2 Les techniques CVD . . . . .	14
1.4.3 La vaporisation laser . . . . .	15
1.5 Les applications . . . . .	18
1.6 Pourquoi utiliser une TIAGO pour synthétiser des NTC? . . . . .	19
<b>Références</b>	<b>21</b>
<b>2 Caractérisation de la TIAGO : montage expérimental et mesures spectroscopiques</b>	<b>25</b>
2.1 Les plasmas micro-onde . . . . .	26
2.1.1 Le fonctionnement d'une TIAGO . . . . .	26
2.1.2 Le couplage entre l'onde et le plasma . . . . .	28
2.2 Dispositif expérimental . . . . .	31
2.3 Courbes d'impédance . . . . .	33

2.4	Description qualitative du plasma . . . . .	34
2.5	Dispositif de caractérisation . . . . .	36
2.6	L'équilibre thermodynamique (ET) . . . . .	38
2.6.1	L'équilibre thermodynamique complet (ETC) . . . . .	38
2.6.2	Écart à l'ETC . . . . .	40
2.7	Calcul de la température des neutres . . . . .	41
2.8	Résultats : température des neutres . . . . .	48
2.9	Influence du graphite sur la température des neutres du plasma . . . . .	52
	<b>Références</b>	<b>54</b>
<b>3</b>	<b>Couplage TIAGO - laser</b>	<b>56</b>
3.1	Montage expérimental . . . . .	56
3.2	Interaction laser-matière . . . . .	58
3.2.1	Le chauffage de la cible . . . . .	58
3.2.2	Évolution du plasma d'ablation . . . . .	59
3.3	Influence de l'atmosphère sur le plasma d'ablation . . . . .	66
3.4	Influence de l'atmosphère de l'enceinte sur les spectres obtenus . . . . .	67
3.5	Étude des impacts du couplage laser-TIAGO sur les raies de carbone du plasma d'ablation . . . . .	71
3.5.1	Étude temporelle de la raie de CI . . . . .	72
3.5.2	Analyse de la raie de CII avec le couplage laser-TIAGO . . . . .	75
3.6	Discussion . . . . .	77
	<b>Références</b>	<b>81</b>
	<b>Conclusion</b>	<b>83</b>

# Table des figures

1.1	Structure d'un fullerène C-60. . . . .	4
1.2	Vecteurs primitifs $\hat{a}_1$ et $\hat{a}_2$ des nanotubes de carbone. . . . .	6
1.3	Cellule primitive d'un nanotube de carbone. . . . .	6
1.4	Schémas des différents types de nanotubes. . . . .	7
1.5	Structure de bande d'une feuille de graphite isolée. . . . .	10
1.6	Structure de bande de différents nanotubes. . . . .	10
1.7	Montage expérimental pour la synthèse de nanotubes à l'aide d'une torche plasma. . . . .	12
1.8	Montage expérimental pour la synthèse de nanotubes par décharge en régime d'arc. . . . .	13
1.9	Montage expérimental pour la synthèse de nanotubes par CVD. . . . .	15
1.10	MWNTs orientés selon un axe particulier. . . . .	16
1.11	Montage expérimental pour la synthèse de nanotubes par vaporisation laser. . . . .	17
2.1	Schéma de la TIAGO. . . . .	27
2.2	Circuit équivalent du système de couplage. . . . .	30
2.3	Schéma du montage expérimental. . . . .	32
2.4	Courbes d'impédance de la TIAGO. . . . .	34
2.5	Photos de la décharge. . . . .	35
2.6	Dispositif de caractérisation. . . . .	36
2.7	Bande $Q_1$ du spectre rotationnel du radical $OH^-$ . . . . .	43

2.8	Bande $P$ du spectre rotationnel (0,0) de l'ion $N_2^+$ . . . . .	44
2.9	Diagramme de Boltzmann des états rotationnels du radical OH. . . . .	45
2.10	Comparaison de $T_g$ obtenue avec l'utilisation du $N_2$ et du $OH^-$ pour une décharge ICP d'argon. . . . .	46
2.11	Diagramme de Boltzmann des états rotationnels de la molécule $N_2^+$ . . . . .	47
2.12	Variation de la température du gaz selon la pression et la puissance absorbée par le plasma. . . . .	50
2.13	Variation de la température du gaz selon le débit d'argon . . . . .	51
2.14	Variation de la température du gaz avec et sans graphite. . . . .	53
3.1	Dispositif de caractérisation et utilisation du laser. . . . .	57
3.2	Couplage entre la TIAGO et le plasma d'ablation. . . . .	58
3.3	Représentation des différentes zones d'interaction après formation d'un plasma d'ablation. . . . .	60
3.4	Évolution temporelle de la densité électronique d'un plasma d'ablation laser d'aluminium créé par un laser à excimères XeCl à une fluence de $10 J/cm^2$ . . . . .	64
3.5	Évolution temporelle de la température d'excitation d'un plasma d'a- blation laser d'aluminium créé par un laser à excimères XeCl à une fluence de $10 J/cm^2$ . . . . .	65
3.6	Raie de carbone ionisé à 283,7 nm dans un plasma d'ablation créé par un laser à excimères XeCl à une fluence de $2 J/cm^2$ dans des atmosphères d'air et d'argon à pression atmosphérique. . . . .	69
3.7	Évolution temporelle de la raie de carbone neutre à 247,85 nm dans un plasma d'ablation laser créé par un laser à excimère XeCl à une fluence de $2 J/cm^2$ . La figure présente la raie dans l'air, dans une atmosphère d'argon et dans une atmosphère d'argon avec la présence de la TIAGO. . . . .	74

3.8 Raie de carbone ionisé à 283,7 nm dans un plasma d'ablation créé  
par un laser à excimères XeCl à une fluence de  $2 J/cm^2$  . . . . . 76

# Liste des tableaux

3.1 Instant d'apparition et durée de vie des deux raies étudiées selon l'atmosphère régnant dans l'enceinte. . . . .	68
--	----

# Liste des notations et symboles

## Acronymes

1D	Unidimensionnel
2D	Bidimensionnel
AFM	Atomic Force Microscope (Microscope à force atomique)
BI	Bremmstrahlung Inverse
CVD	Chemical Vapor Deposition (Dépôt en phase vapeur)
ET	Équilibre Thermodynamique
ETC	Équilibre Thermodynamique Complet
ETL	Équilibre Thermodynamique Local
FDEE	Fonction de Distribution en Énergie des Électrons
ICP	Inductively Coupled Plasma (Plasma à couplage inductif)
ICCD	Intensified Charge Coupled Device (Caméra à transfert de charges intensifiée)
LIPS	Laser-Induced Plasma Spectroscopy (Spectroscopie de plasma induit par laser)
MWNTs	Multi-Walled Nanotubes (Nanotubes de carbone multiparois)
NTC	Nanotubes de Carbone
SWNTs	Single-Walled Nanotubes (Nanotubes de carbone monoparois)
TIAGO	Torche à Injection Axiale sur Guide d'Onde

## Symboles latins

$A_{JJ'}^{vv'}$	Probabilité de transition spontanée de $(J, v) \rightarrow (J', v')$
$\hat{a}$	Vecteur primitif d'un nanotube
$a_{c-c}$	Longueur du lien carbone-carbone
$B_\nu$	Puissance électromagnétique par unité d'angle solide
$b_e$	Susceptance d'entrée
$c$	Célérité de la lumière dans le vide
$\vec{C}_h$	Vecteur chiral d'un nanotube
$C_R$	Coefficient de réflexion
$D$	Coefficient de diffusion
$d_t$	Diamètre d'un nanotube
$E_1$	Énergie de première ionisation
$E_c$	Énergie cinétique des électrons
$E_{ni}$	Énergie de l'état lié $ni$
$E_\alpha$	Énergie du niveau $\alpha$
$e$	Charge élémentaire
$g_e$	Conductance d'entrée
$g_\alpha$	Poids statistique du niveau $\alpha$
$h$	Constante de Planck
$I$	Irradiance
$I$	Intensité
$I_{JJ'}$	Intensité du niveau rotationnel
$k_B$	Constante de Boltzmann
$k_{BI}$	Coefficient d'absorption par effet Bremsstrahlung inverse
$l_s$	Distance du piston
$M$	Masse de l'atome en unité de masse atomique
$m$	Masse de l'espèce considérée
$m_e$	Masse de l'électron



$N_J^v$	Densité de l'espèce émettrice dans l'état $(J, v)$
$n_c$	Densité électronique critique
$n_e$	Densité électronique
$n_i$	Densité des ions
$n_o$	Densité des espèces neutres
$n_\alpha$	Densité de l'espèce considérée
$P$	Pression
$P_A$	Puissance absorbée par le plasma
$P_I$	Puissance incidente
$P_R$	Puissance réfléchie
$Q_i$	Section efficace de l'absorption d'un photon
$S_{JJ'}$	Probabilité de transition rotationnelle
$T$	Température d'excitation
$T_e$	Température électronique
$T_g$	Température du gaz
$T_{rot}$	Température de rotation
$v$	Vitesse
$\overline{v^2}$	Vitesse quadratique moyenne
$W_m$	Coefficient d'ionisation multiphotonique
$Y_e$	Admittance d'entrée
$Y_p$	Admittance du piston
$Y_s$	Admittance du système
$Z_L$	Impédance de la charge
$Z_0$	Impédance caractéristique
$Z_p$	Impédance du piston
$Z_s$	Impédance du système

## Symboles grecs

$\beta$	Nombre d'onde
$\delta$	Épaisseur de peau
$\varepsilon_J^v$	Énergie du niveau rotationnel
$\varepsilon$	Constante diélectrique
$\varepsilon_0$	Permittivité diélectrique du vide
$\eta$	Densité du matériau ablaté
$\theta$	Angle chiral d'un nanotube
$\theta$	Puissance dissipée par électron
$\lambda_c$	Longueur d'onde de coupure
$\lambda_g$	Longueur d'onde dans un guide d'onde
$\lambda_0$	Longueur d'onde
$\nu$	Fréquence
$\nu_a$	Fréquence d'attachement
$\nu_{eff}$	Section efficace de collision électrons-neutres
$\nu_i$	Fréquence d'ionisation par collisions électroniques
$\nu_R$	Fréquence de recombinaison
$\omega$	Fréquence du champ électrique
$\omega$	Pulsation du faisceau laser
$\omega_{pe}$	Pulsation électronique du plasma

# Remerciements

J'aimerais d'abord exprimer toute ma reconnaissance à ma directrice de recherche, la professeure Joëlle Margot pour le support qu'elle m'a offert au cours de ces trois années. J'ai apprécié l'ensemble des discussions que nous avons eues, autant celles portant sur la physique que celles d'intérêt général. J'aimerais la remercier surtout pour sa disponibilité et sa grande ouverture.

J'aimerais également exprimer toute mon estime au professeur Michel Moisan, responsable du groupe de physique des plasmas de l'Université de Montréal. J'apprécie particulièrement son immense intérêt pour le Québec et la langue française. Je suis heureux qu'il ait accepté de présider le jury de ce mémoire.

Je ne peux passer sous silence l'aide et le temps que m'a fournis le professeur Barry Stansfield de l'INRS-Énergie, Matériaux et Télécommunications. Les conversations que j'ai eues avec lui en début de maîtrise m'ont énormément appris et m'ont été utile pour l'ensemble de mon projet.

Je remercie M. Richard Leonelli, professeur au département de physique, d'avoir accepté d'être membre du jury de ce mémoire.

Je souhaite également exprimer ma plus grande reconnaissance aux nombreux membres du service technique qui ont su, par leur dévouement et leur compétence, compenser mon manque d'expérience. Un merci particulier à MM. Robert Lemay, Jean-Sébastien Mayer, Laurent Goyet et Tomy Arial pour leur incroyable travail dans l'atelier mécanique. Merci aussi à Robert Martel et Martin Robert pour leur aide en électronique.

Un merci très sincère au Dre Danielle Kéroack, Dada, pour toute l'aide qu'elle m'a fournie au cours de ma maîtrise. Avec sa polyvalence, elle a su régler mes problèmes de réseau, d'imprimante, de LaTeX, de *Firewall*, de Photoshop, d'appareillage, de labo, *etc.* .

Merci à Dudu, l'espagnol, colocataire de logement et de bureau d'avoir supporté mes fréquents babillages vaudevillesques même quand ces élucubrations superfétatoires atteignaient leur paroxysme. Gargotier à ses heures, il cèle derrière son avachissement semi-factice une éminente munificence. (Qui a dit que je ne t'apprenais que le joual...)

J'aimerais également remercier tous les membres du groupe de physique des plasmas qui m'ont suivi au cours de ces trois années : Yassine pour toutes les intéressantes conversations physiques, politiques ou culturelles, ainsi que les soirées passées chez lui ; Olivier B. pour m'avoir appris l'humilité grâce à C-S et également pour m'avoir montré qu'il n'est pas nécessaire d'être célibataire pour être un vieux garçon (merci aussi pour le foie gras et les bonnes bouteilles) ; Luc pour m'avoir rapidement initié, avec RCE-4, aux problèmes reliés au travail de laboratoire ; Marie-Charlotte, la Marlotte, pour son sourire, sa bonne humeur et ses grenouilles ; Nicolas pour m'avoir fait découvrir l'humour français ; Karim, dit le miraculé, pour m'avoir montré l'intensité des Algériens dans une partie de football ; Martin pour les plaisirs du thé de 4 heures ; Jérôme S. pour avoir perpétué la tradition des français au groupe de plasma et également pour avoir permis la linuxarisation de mon ordinateur ; Kremena pour sa contribution au maintien de la Bulgarie dans la Francophonie ; Crina dont la gentillesse est trop souvent cachée derrière les innombrables sparages des membres du groupe ; Élisabeth pour avoir toujours accepté de manger des suchis ; Thomas pour m'avoir tenu au courant de tous les potins du groupe ; Jérôme P. pour sa motivation quasi-infantile devant la physique, Ahlem pour avoir voulu nous montrer de superbes cheveux pendant 1 an et demi et Bachir, mon compagnon cruciverbiste.

Merci à Zakia et Patrick pour les trois années de baccalauréat passées ensembles,

particulièrement pour tous les devoirs que nous avons faits «en équipe».

Un merci, tout spécial, à l'Irlandais pour m'avoir fourni tous les lundis la potion magique nécessaire pour conserver ma motivation tout le reste de la semaine.

Finalement, j'aimerais remercier mes parents qui m'ont toujours encouragé à poursuivre mes études. Merci pour le soutien moral et financier tout au long des années passées à la maison.

# Introduction

Ce mémoire porte sur la caractérisation d'un système hybride couplant un plasma micro-onde d'argon à pression réduite (400-700 Torr), créé à l'aide d'une torche à injection axiale sur un guide d'onde (TIAGO), à un plasma de carbone produit par ablation laser. Ces travaux sont le début d'un projet plus vaste dont le but est la synthèse de nanotubes de carbone (NTC) et l'étude éventuelle de la relation entre les paramètres du plasma et les caractéristiques des nanotubes, c'est-à-dire leur géométrie, leur pureté et leur taux de croissance. Le dispositif que nous avons conçu est l'aboutissement d'efforts importants. Bien qu'à ce stade, nous ne soyons pas encore rendus à la production de nanotubes, nous sommes convaincus que le système offre des perspectives intéressantes. En effet, dans le cas où seul le plasma HF est utilisé, l'ablation du graphite et le milieu de croissance font tout deux appel au plasma lui-même. Dans le second cas, l'ablation est essentiellement due à l'interaction du laser avec le graphite et le plasma HF agit alors comme milieu de croissance. Comme l'ablation laser est réputée fournir des nanotubes de très haute qualité (nous y reviendrons plus tard), nous pensons que lui adjoindre un plasma auxiliaire HF est de nature à maintenir la qualité tout en augmentant le rendement. Ceci devrait faire l'objet d'une prochaine étude.

En ce qui nous concerne, nous avons concentré notre attention sur la conception du système et sa caractérisation. Dans ce contexte, nous allons donc commencer ce mémoire avec un chapitre nous permettant de décrire sommairement les NTC et les méthodes de synthèse actuelles. Dans le chapitre 2, nous allons discuter de la

TIAGO dans son ensemble, le montage nécessaire à son utilisation et ses principes de fonctionnement. Nous exposerons également les différentes méthodes de diagnostic que nous avons utilisées pour évaluer la température des atomes neutres du plasma, ainsi que sa densité électronique, diagnostics qui sont tous de nature spectroscopique. Dans la dernière partie du mémoire portant sur l'ablation du graphite, nous présenterons une étude comparant l'évolution des raies de carbone obtenues selon le gaz ambiant du réacteur et selon le couplage du plasma laser avec la TIAGO.

# Chapitre 1

## Les nanotubes de carbone

Bien que ce mémoire porte avant tout sur la caractérisation d'un plasma, le but global du projet étant la synthèse des nanotubes de carbone, nous croyons qu'il importe, en guise d'introduction, de parler de ceux-ci. Toutefois, le domaine étant très vaste, nous nous limiterons à les présenter sommairement, de façon à montrer au lecteur les méthodes de synthèse et l'intérêt qu'ils présentent pour la science et la société.

### 1.1 Historique

En 1985, en effectuant des expériences sur la vaporisation du carbone à l'aide d'un laser, Curl et Kroto découvrent une phase cristalline qui était jusqu'alors inconnue[1]. À côté du graphite et du diamant prirent place les fullerènes, arrangements d'atomes de carbone qui ont la propriété de former une figure géométrique fermée sur elle-même. Il existe plusieurs formes de fullerènes( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{80}$ ), toutes composées d'un nombre pair d'atomes dont la structure est représentée à la figure 1.1. En 1990, une technique de production de masse fut établie [2] et, ainsi, de nombreuses techniques nouvelles de synthèse furent utilisées, plusieurs applications intéressantes ayant créé un engouement pour le produit, comme la supraconduction, les éléments optiques



(filtres) et les éléments électriques (photoconducteurs, photodiodes, cellules photovoltaïques).

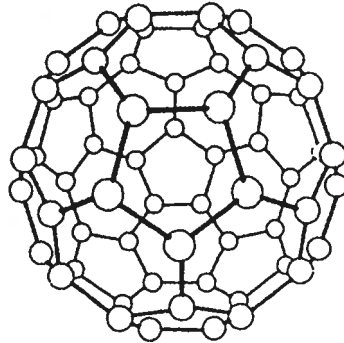


FIG. 1.1 – Structure d'un fullerène C-60.[3]

Un an plus tard, en synthétisant des fullerènes par un plasma d'arc électrique, Sumio Iijima remarque, à l'aide d'un microscope électronique à transmission, qu'un autre type de structure carbonée est produit en même temps que les fullerènes : les nanotubes de carbone, consistant en plusieurs tubes concentriques, chacun étant formé d'une feuille de graphite roulée sur elle-même [4]. Il s'agissait alors de nanotubes de carbone multiparois (MWNTs pour multi-walled nanotubes). Attirés par leur dimensions réduites, quasi-unidimensionnelles, de nombreux chercheurs s'y intéressèrent, travaillant soit sur leur synthèse, soit sur l'étude de leurs propriétés. Entre autres, leur caractère à la fois métallique et semi-conducteur selon leur géométrie promettait des applications fort intéressantes. Deux ans plus tard, en introduisant des catalyseurs dans leur technique de synthèse, les groupes de Iijima et Bethune fabriquèrent des nanotubes de carbone monoparois (SWNTs pour single-walled nanotubes) [5, 6], dont les dimensions fortement variables pouvaient atteindre 1.2 nm de diamètre, mais dont la croissance se faisait en corde et dans n'importe quelle direction. En 1996, une grande révolution survint quand Smalley et son groupe synthétisèrent des cordes de SWNTs ayant, en majorité, des diamètres très faibles, cette technique permettant alors de mesurer de façon expérimentale plusieurs effets

quantiques prédits pour des structures 1D. Depuis, les recherches sur le domaine n'ont cessé d'augmenter et, actuellement, plus de 1000 articles par année sont publiés sur le sujet.

## 1.2 Géométrie et nomenclature

Comme il existe une grande diversité de nanotubes, ceux-ci ont été divisés en plusieurs catégories. Pour mieux comprendre ces différentes catégorisations, il est d'abord nécessaire de présenter leur géométrie. Ainsi, nous pouvons identifier un SWNT parfait à une feuille de graphite 2D (donc une feuille d'atomes de carbone en hybridation  $sp^2$ ) enroulée sur elle-même, de façon à former un cylindre, chaque bout de ce cylindre étant clos par un demi-fullerène. La circonférence du NTC sera définie strictement par le vecteur chiral  $\vec{C}_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$ , où les vecteurs primitifs  $\hat{a}_1$  et  $\hat{a}_2$ , représentés à la figure 1.2, correspondent aux vecteurs de base des cellules hexagonales de la feuille de graphite et où les valeurs  $n$  et  $m$  sont des nombres entiers. Tel qu'illustré à la figure 1.3, la cellule primitive du nanotube sera donc le rectangle défini par les vecteurs  $\vec{C}_h$  et  $T$ , où ce dernier est un vecteur perpendiculaire à  $\vec{C}_h$ , donc de direction axiale, dont la longueur est  $T = \frac{\sqrt{3}|\vec{C}_h|}{d_R}$ , l'entier  $d_R$  étant le plus grand commun diviseur de  $n$  et  $m$ , si  $n - m$  n'est pas multiple de 3, et valant le triple du plus grand commun diviseur dans le cas contraire.

Toutes ces considérations nous permettent maintenant d'introduire le diamètre du tube qui sera donné par :

$$d_t = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{|\hat{a}| \sqrt{(m^2 + mn + n^2)}}{\pi}, \quad (1.1)$$

et l'angle chiral donné par :

$$\theta = \tan^{-1} \frac{\sqrt{3}n}{2m + n}. \quad (1.2)$$

Géométriquement, nous pouvons définir la longueur du vecteur primitif  $\hat{a}$  par  $|\hat{a}| = \sqrt{3}a_{c-c}$ , où  $a_{c-c}$  est la distance du lien carbone-carbone, ce dernier valant 0.249 nm.

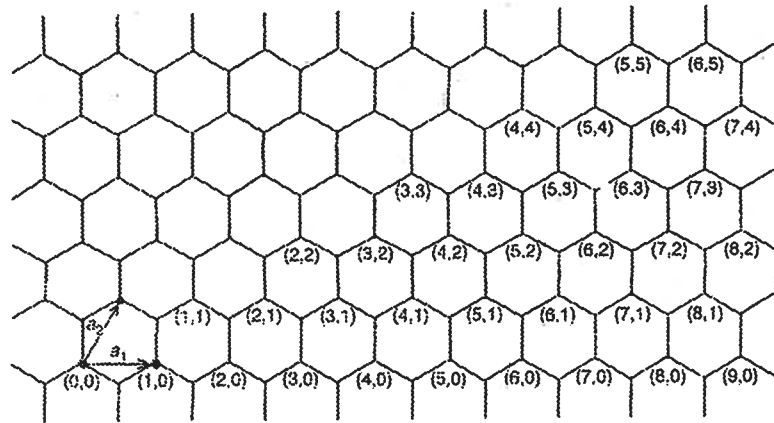


FIG. 1.2 – Vecteurs primitifs  $\hat{a}_1$  et  $\hat{a}_2$  des nanotubes de carbone menant à la notation  $(n,m)$ . [3]

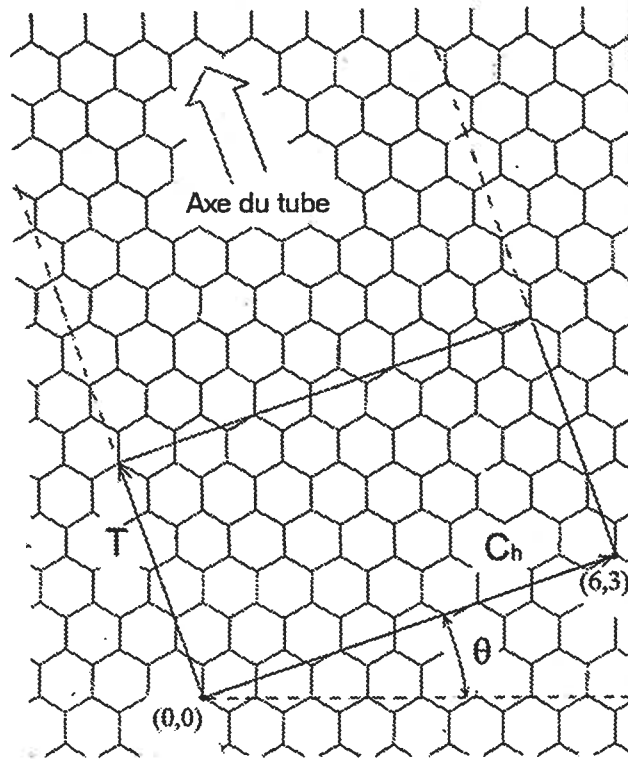


FIG. 1.3 – Cellule primitive d'un nanotube de carbone de type (6,3). [3]

La figure 1.4 représente les trois types d'arrangement possibles des NTC selon l'angle chiral. Ainsi, un angle chiral de  $0^\circ$  ou  $60^\circ$ , donc un nanotube de vecteurs  $(0,m)$  ou  $(n,0)$  est nommé *zigzag*, alors que ceux ayant un angle de  $30^\circ$  ( $n = m$ ) sont dits *armchair*(fauteuil), tous les autres nanotubes étant chiraux. Finalement, tous les nanotubes présentés dans cette section sont des SWNTs. Il existe également des nanotubes multiparois tel que mentionné précédemment et ces derniers sont composés de plusieurs SWNTs de diamètre différent imbriqués les uns dans les autres.

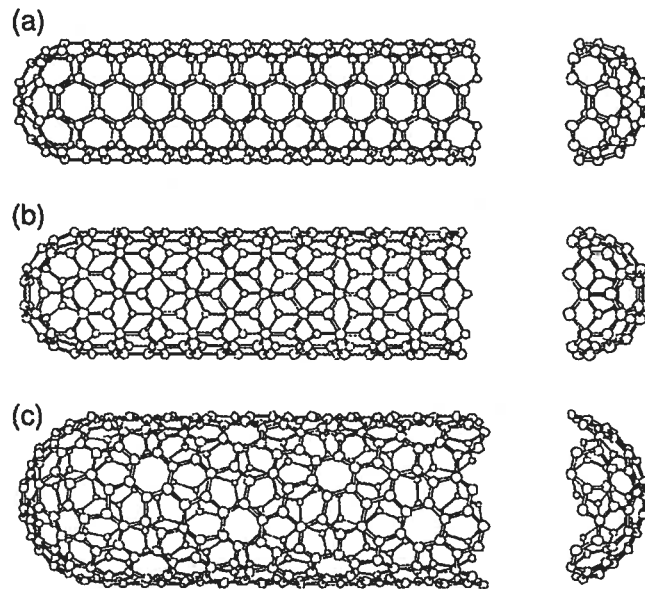


FIG. 1.4 – Schémas des différents types de nanotubes : (a) Armchair (5,5), (b) Zigzag (9,0), (c) Chiral (10,5).[7]

## 1.3 Propriétés

Nous avons indiqué à la section 1.1 que les propriétés des nanotubes furent à l'origine d'un énorme engouement des chercheurs, au début pour les prédictions de leurs propriétés correspondant à un modèle électrique à une seule dimension, puis pour l'ensemble de leurs propriétés. Ainsi, suite à la découverte des SWNTs, de nombreux groupes de recherche se sont attachés à prédire et mesurer expérimentalement les propriétés des nanotubes. Nous profiterons de cette section pour en énumérer quelques-unes.

D'abord, au niveau des propriétés mécaniques, le module de Young d'un SWNT a été estimé comme étant similaire à celui d'une feuille de graphite en deux dimensions, c'est-à-dire d'environ 1 TPa. Plusieurs mesures ont corroboré ces estimations. Dès 1996, Treacy et al. ont mesuré, grâce à la vibration thermique d'un MWNT ancré par une de ses extrémités, des modules de Young d'une moyenne de 1,8 TPa[8]. Plus récemment, la force tensile et le module de Young d'un SWNT ont été mesurés en appliquant, à l'aide d'une pointe d'un microscope à force atomique, une force sur le bout du tube et en augmentant cette force jusqu'à ce qu'il y ait cassure [9]. Cette technique a permis de mesurer des modules de Young d'en moyenne 1000 GPa et des forces tensiles de l'ordre de 30 GPa.

Thermiquement, les matériaux à base de carbone comme le graphite et le diamant montrent déjà les plus hautes conductivités connues et les NTC ne font pas exception à la règle. Pour l'instant, des mesures de conductivité thermique sur des SWNTs alignés ont montré des conductivités de l'ordre de  $200 \frac{W}{m \cdot K}$  [10], c'est-à-dire environ 10 fois moins élevées que celle du diamant, mais on estime qu'un nanotube isolé pourrait atteindre une conductivité thermique dépassant celle du diamant[11, 10].

Les propriétés les plus intéressantes des nanotubes demeurent toutefois leurs caractéristiques électriques. Ainsi, pour étudier le transport électrique et les mécanismes de diffusion des électrons, il est possible de déposer un SWNT ou une petite corde de SWNTs entre deux électrodes métalliques le tout déposé sur un substrat

d'oxyde de silicium [21]. La difficulté majeure de ce genre de méthode provient de la résistance élevée du contact électrodes-nanotubes, altérant la conductivité. Grâce à plusieurs techniques permettant de diminuer la résistance de ces contacts [13, 14], on a déterminé qu'un SWNT métallique isolé peut transporter des densités de courant dépassant  $10^9 \frac{A}{cm^2}$  [14], ce qui est prometteur pour des applications en micro-électronique, par exemple pour réduire la grandeur des transistors.

Nous allons présenter davantage les propriétés électriques des nanotubes en examinant les prédictions ayant été faites sur leur structure de bande ainsi que les mesures effectuées. En effet, tel que mentionné précédemment, une des prédictions des propriétés électriques les plus intéressantes fut que certains nanotubes devraient être métalliques et d'autres semi-conducteurs [15, 16]. Ce phénomène s'explique par la structure de bande d'une feuille de graphite isolée (l'énergie  $\epsilon$  en fonction du vecteur d'onde  $k$  d'un électron du matériau), représentée à la figure 1.5, qui agit comme un semi-conducteur de bande interdite nulle, dont les deux bandes d'énergie se rencontrent au point de Fermi en un endroit donné de la zone de Brillouin (le point K de la figure 1.5). Selon leur diamètre et leur angle chiral, les nanotubes permettront l'existence d'une série de vecteurs d'onde qui, soit passeront par le point K de la zone de Brillouin (donc seront des métaux), soit ne passeront pas par le point K (donc seront des semi-conducteurs). Leurs propriétés électroniques varieront donc grandement selon leur géométrie comme l'indique la figure 1.6, qui montre la structure de bande de plusieurs types de nanotubes.

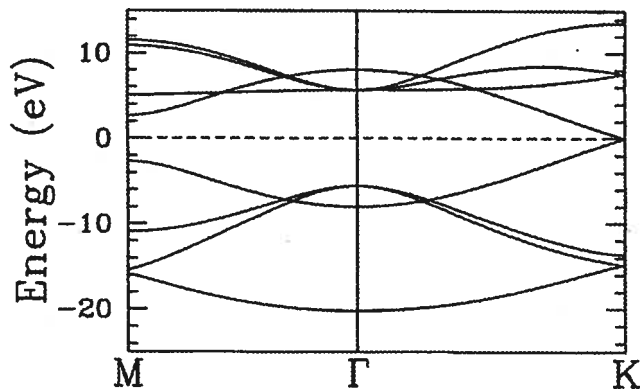


FIG. 1.5 – Structure de bande d’une feuille de graphite isolée [17]. La zone de Brillouin de la feuille de graphite est hexagonale et les valeurs K, M et  $\Gamma$  représentent les points situés respectivement aux coins, dans le milieu des segments et dans le centre de l’hexagone.

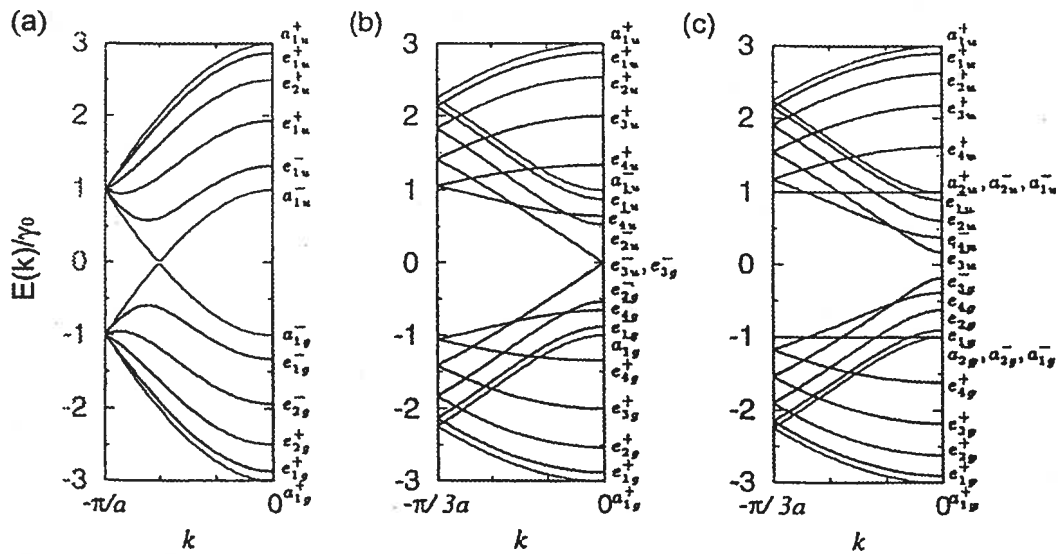


FIG. 1.6 – Structure de bande de différents nanotubes : a) (5,5) ; b) (9,0) ; c) (10,0). Nous y remarquons le caractère métallique de a) et b) et le caractère semi-conducteur de c).[18]

De façon générale, les nanotubes sont métalliques si leurs indices respectent la condition  $n - m = 3j$ , où  $j$  est un entier nul ou positif. De telles considérations nous montrent l'importance de pouvoir fabriquer ou trier les nanotubes, de façon à conserver une géométrie donnée qui nous intéresse pour une application particulière. Toutefois, avec les méthodes de synthèse actuelles, cela s'avère fort difficile à exécuter.

## 1.4 Les techniques de synthèse

Certains groupes de recherche utilisent déjà des torches plasma pour la synthèse de nanotubes de carbone [43, 44]. Toutefois, leurs techniques diffèrent de la nôtre, entre autres par l'utilisation d'un gaz carboné comme principale source de carbone. Ainsi, le groupe de Meunier et al. [44] utilise une torche créée en CC de 30 kW fonctionnant soit dans l'hélium, soit dans l'argon (de 100 à 225 litres standard par minutes), dans laquelle est envoyé du  $C_2Cl_4$  comme source de carbone (c.f. figure 1.7). La torche est située dans une enceinte d'une pression de 200 ou 500 torrs. Un cylindre de graphite entoure la torche dans le but de limiter l'entrée de gaz plus froid dans cette dernière. La modification de la puissance de la torche, de la pression de l'enceinte, du flux et de la nature du gaz réactif et des gaz ambiants sont possibles avec ce type de montage.

Les électrodes de la torche sont en tungstène ce qui fournit le catalyseur nécessaire à la synthèse des nanotubes. En effet, la présence d'un catalyseur influence considérablement les résultats obtenus. Ainsi, dans le cas des décharges en régime d'arc qui seront présentées dans la prochaine sous-section, plusieurs métaux ont été utilisés, notamment les Fe, Co, Ni, Gd, Y, Pd [5, 6, 29, 30], ainsi que certains alliages [31, 32]. Toutefois le fer, le cobalt et le nickel sont les trois métaux les plus efficaces. La présence d'un bon catalyseur augmente le nombre de nanotubes recueillis, mais a également une influence sur leur nature. Par exemple, la synthèse de SWNTs se



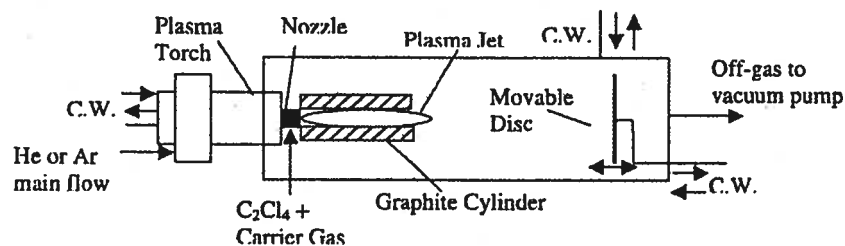


FIG. 1.7 – Montage expérimental pour la synthèse de nanotubes à l'aide d'une torche plasma. Tiré de [44].

fait exclusivement avec l'utilisation de catalyseurs. De plus, avec un métal catalyseur, il est possible de recueillir des nanotubes dans les sous-produits éjectés sur les parois de l'enceinte, alors que seuls des fullerènes et autres structures carbonées sont obtenus en son absence.[33]. Finalement, l'ajout d'un catalyseur influence également le diamètre des nanotubes recueillis [35].

Les techniques de synthèse utilisant une torche micro-ondes sont toutefois rarement utilisées dans la littérature. Trois techniques y sont majoritairement publiées ; il s'agit des décharges en régime d'arc électrique, du dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et de la vaporisation laser. Nous avons décidé d'en toucher quelques mots.

#### 1.4.1 Les décharges en régime d'arc

Cette méthode est celle qui a été utilisée par Iijima en 1991 et servait préalablement à la synthèse de fullerènes. Quelques modifications ont toutefois permis à cette méthode de favoriser la synthèse de NTC. La technique est essentiellement de faire passer un courant électrique fort intense entre une anode et une cathode en graphite, de façon à pulvériser ce dernier et à le propulser dans le gaz ambiant du réacteur, ce gaz étant ionisé compte tenu de la puissance appliquée au système (figure 1.8). Les ions positifs de carbone sont par la suite attirés par la cathode et il y a formation de nanotubes sur la surface de cette dernière. Dans certains cas, il est également

possible de retrouver des nanotubes dans les sous-produits expulsés sur les parois de l'enceinte. Généralement, des gaz inertes comme l'hélium ont été utilisés, mais quelques groupes ont essayé un gaz réactif et de l'air [27].

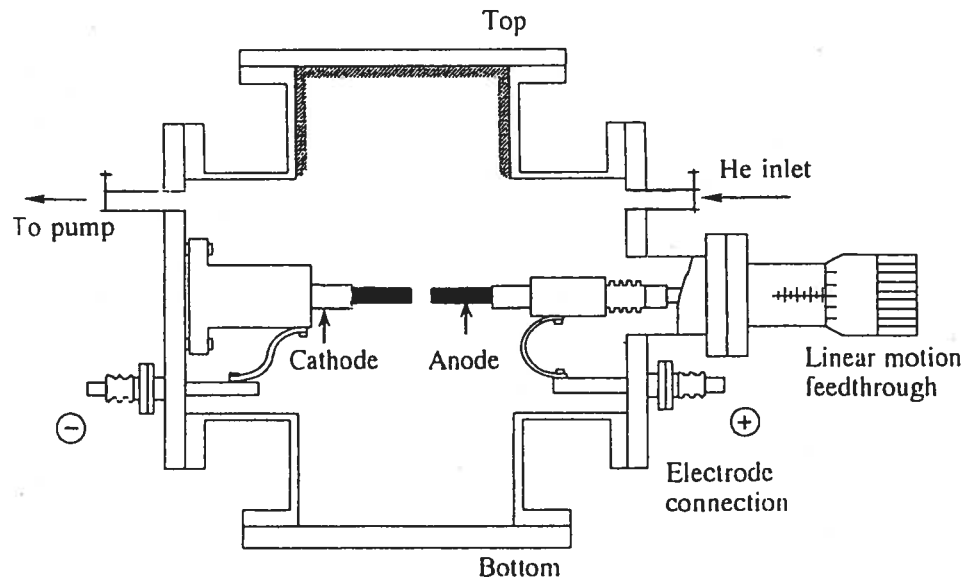


FIG. 1.8 – Montage expérimental pour la synthèse de nanotubes par décharge en régime d'arc. Tiré de [3].

Pour contrôler la croissance des NTC, il est possible de faire varier deux paramètres : la pression dans l'enceinte et le courant entre les électrodes. La synthèse se fait de façon générale à environ 500 torrs, mais certains chercheurs ont réduit la pression jusqu'à des valeurs de 30 torrs [28]. Finalement, l'intensité du courant entre les deux électrodes doit être assez élevée pour qu'il y ait croissance des nanotubes. Elle se situe entre 50 et 200 A selon les auteurs, avec des tensions variant de 20 à 40 V. L'utilisation d'un catalyseur influençant également les performances du procédé, l'anode de graphite est généralement percée en son centre, de façon à pouvoir y déposer le catalyseur.

L'utilisation des décharges en arc produit des NTC qui se présentent sous forme de cordes, constituées de nombreux NTC liés ensemble par interaction de Van der

Waals. Les nanotubes ainsi créés sont très droits et comportent peu de défauts, les plus courants montrant l'existence de pentagones et d'hexagones sur leur structure. De plus, le produit carboné recueilli après expérimentation contient également des sous-produits comme des couches de graphites sous forme polyhédriques, du carbone amorphe, des fullerènes et des particules métalliques provenant des catalyseurs, ce qui nécessite un processus de purification.

### 1.4.2 Les techniques CVD

Cette méthode de synthèse fait appel à un four dans lequel est introduit un gaz carboné tel qu'indiqué à la figure 1.9. En se décomposant, le gaz libérera les atomes de carbones qui iront interagir à la surface d'un substrat sur lequel est déposé un catalyseur. La formation des nanotubes aura donc lieu à la surface du substrat, exactement où le catalyseur est déposé. L'apport du catalyseur peut également provenir d'un gaz comme le ferrocène, permettant également la synthèse de NTC sur le substrat. Ainsi, la nature du catalyseur aura un rôle important dans cette méthode, mais la température du four et la nature de l'hydrocarbure utilisé auront également une influence sur la croissance [34]. Les gaz les plus usuels sont l'acétylène, l'éthylène et le méthane et les températures de croissance varient entre 550 et 1000 °C.

Le CVD est une méthode qui offre un bon taux de croissance. Toutefois, cette technique est toujours limitée par un grand nombre de défauts sur la surface des nanotubes, probablement parce qu'elle nécessite des températures trop faibles pour modeler les tubes selon une structure parfaite[36]. De plus, l'enchevêtrement des nanotubes résultant d'un processus CVD nuit aux techniques de purification généralement utilisées (oxydation [37, 38] ou microfiltration [39, 40]).

La technique CVD présente, par contre, certains avantages, le plus important étant la croissance de NTC selon un patron particulier. Ainsi, le CVD permet la synthèse de cordes, formées de MWNTs ou de SWNTs, toutes ordonnées et alignées

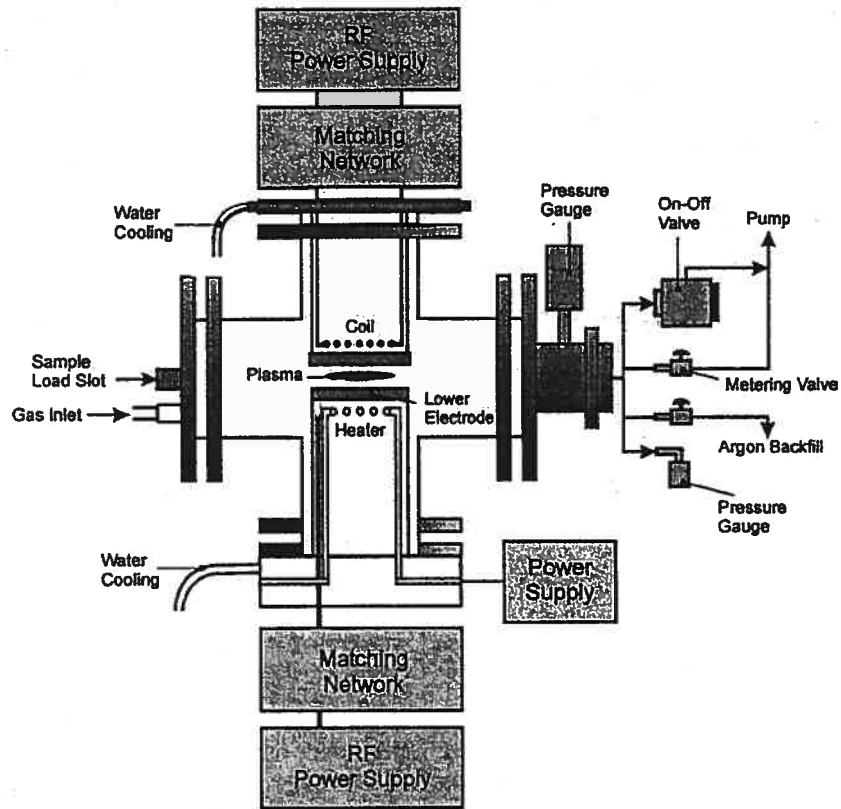


FIG. 1.9 – Montage expérimental pour la synthèse de nanotubes par CVD. D'après [45].

les unes par rapport aux autres en utilisant un substrat dans lequel le catalyseur est disposé de façon ordonnée (figure 1.10)[20]. Il est également possible de faire croître un nanotube isolé sur une surface, pour fabriquer la pointe d'une sonde à dimension nanométrique par exemple [19]. Ainsi, malgré le nombre élevé de défauts, la méthode de croissance par CVD peut contribuer à plusieurs applications particulières grâce à la croissance des NTC selon un patron.

### 1.4.3 La vaporisation laser

La dernière technique de fabrication mentionnée dans ce mémoire consiste à pulvériser une cible de graphite avec un ou deux lasers de très haute fluence tel



FIG. 1.10 – MWNTs orientés selon un axe particulier.[20]

qu'indiqué à la figure 1.11. Ainsi, quelques groupes ont montré que l'utilisation de deux lasers avec un délai de 50 ns entre les deux impulsions augmente l'efficacité de création de SWNTs [41, 42]. Dans la littérature scientifique liée au domaine des plasmas d'ablation laser, nous retrouvons des auteurs parlant de vaporisation et d'ablation. La différence entre ces deux phénomènes n'est pas nette et relève du jargon disciplinaire. Pour un plasmicien, la distinction vient de la fluence du laser sur la cible. Si celle-ci est suffisamment chauffée pour qu'il y ait création d'un plasma, il s'agit d'ablation. Dans le cas contraire, nous parlerons plutôt de vaporisation de la cible. Peu d'études ont été faites sur l'influence de la nature du laser, de sa longueur d'onde et de sa fluence, ainsi à ce jour, aucun laser en particulier n'est réputé favoriser la synthèse des NTC.

Ces techniques nécessitent l'utilisation d'un four afin de créer un environnement assez chaud pour qu'il y ait croissance de NTC et le produit est recueilli sur une plaque refroidie placée devant la pompe. La température ambiante dans le réacteur se situe aux alentours de 1200°C pour la synthèse de SWNTs. La cible n'est généralement pas composée uniquement de graphite ; il est préférable d'y ajouter un ou des métaux comme le nickel ou le cobalt qui jouent, tel que précédemment, le rôle de

catalyseur (dont le % atomique varie entre 0.5 et 4 %). Cette pulvérisation se fait dans un environnement constitué d'un gaz non réactif. La collecte du carbone et la formation de nanotubes se font sur un collecteur placé derrière la cible et les atomes de carbone y sont transportés par le courant de gaz.

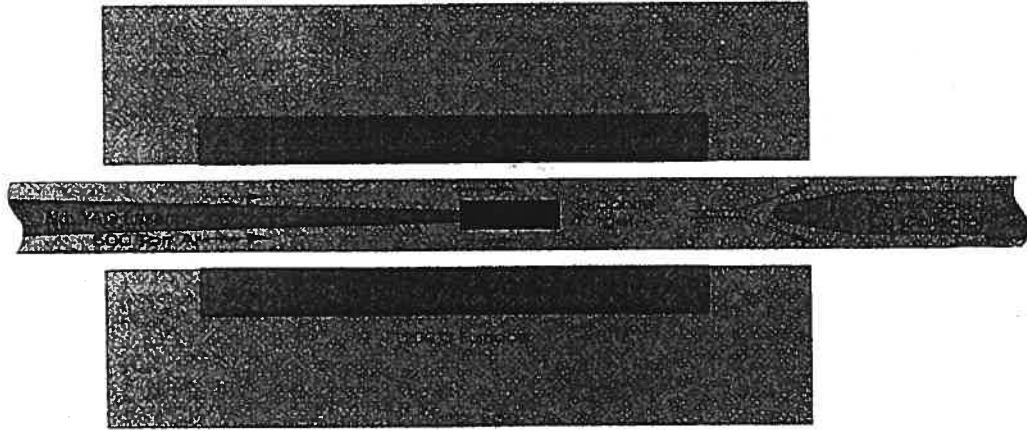


FIG. 1.11 – Montage expérimental pour la synthèse de nanotubes par vaporisation laser. D'après [46].

Les nanotubes produits par vaporisation laser, à 1200°C, sont exclusivement des SWNTs sous forme de cordes comprenant entre 100 et 500 nanotubes. Le principal intérêt de cette méthode consiste en la faible variation du diamètre des nanotubes produits. Ainsi, le groupe de Thess et al., par exemple, a synthétisé des SWNTs dont le diamètre variait entre 1,38 et 1,40 nm [41]. De plus, en modifiant la température, il serait possible de former des SWNTs possédant un diamètre en particulier, ce qui est intéressant pour plusieurs applications. Finalement, tout comme la méthode de décharge en régime d'arc, l'ablation laser conduit à des nanotubes de bonne qualité où les défauts sont plutôt rares et où les sous-produits créés sont également peu nombreux, ce qui limite le besoin de les purifier.

## 1.5 Les applications

Des propriétés aussi intéressantes que celles énumérées à la section 1.3 combinées à une dimension nanométrique laissent supposer un grand nombre d'applications. Pourtant, actuellement, bien que les projets soient nombreux, très peu de réelles applications ont vu le jour. Nous discuterons tout de même, dans cette section, des celles qui nous semblent les plus prometteuses.

Premièrement, les nanotubes de carbone forment d'excellents émetteurs par effet de champ. L'émission par effet de champ est un phénomène par lequel, sous l'effet d'un champ électrique, un électron est éjecté d'un métal. C'est un moyen de produire un faisceau d'électrons beaucoup plus efficace que l'effet thermo-ionique utilisé originellement. La relation reliant le courant obtenu à la tension entre la pointe et la grille est donnée par l'équation de Fowler-Nordheim :  $I = a(\gamma V)^2 \exp \frac{-b\phi^{3/2}}{\gamma V}$ , où  $a$  et  $b$  sont des constantes,  $\phi$  est la fonction de travail du matériau, c'est-à-dire l'énergie nécessaire à l'extraction d'un électron du matériau,  $V$  dépend de la différence de potentiel créant le champ électrique, tandis que  $\gamma$  est un facteur d'amplification dépendant principalement de la géométrie de l'émetteur. Vu leur dimension nanométrique, il est possible d'obtenir avec certaines géométries de NTC de très grands facteurs d'amplification. De plus, ils sont très stables chimiquement et ont une bonne conductivité électrique, ce qui en fait d'excellents émetteurs. L'émission par effet de champ est actuellement utilisée pour de nombreuses applications (actuellement sans l'utilisation des NTC), notamment les écrans plats, les amplificateurs micro-onde et les microscopes électroniques.

Les propriétés électriques des nanotubes promettent aussi de révolutionner le domaine de la micro-électronique. Depuis plusieurs années, les évolutions dans ce domaine surviennent principalement par la miniaturisation des procédés, principalement par celle des puces et des transistors. Ainsi, une multitude de groupes de recherche travaillent actuellement sur des dispositifs électroniques à l'échelle nanoscopique et mesurent les propriétés électroniques des nanotubes selon différents

aspects de leur géométrie (torsions, jonctions, etc.) [21, 22, 23, 24, 25, 26].

Une méthode de fabrication efficace produisant des nanotubes en énorme quantité pourrait permettre, éventuellement, la fabrication de matériaux composites en contenant. Déjà, les fibres de carbone ont révolutionné la qualité des matériaux composites et sont maintenant utilisées autant dans le domaine des loisirs (raquettes de tennis), que pour des applications critiques (coques d'avions et de navettes spatiales). Sachant que les propriétés mécaniques des nanotubes sont encore plus intéressantes que celles des fibres de carbone, leur utilisation pourrait améliorer considérablement les propriétés des matériaux utilisés, entre autres, dans le secteur aérospatial.

Il existe donc un grand nombre d'applications intéressantes et, chaque année, de nouvelles idées sont émises. Toutefois, la mise en oeuvre de la plupart de ces applications nécessite des techniques de synthèse ou de tri qui ne sont pas encore disponibles. En effet, les propriétés varient énormément en fonction de la géométrie des NTC, beaucoup d'applications ne sont efficaces que pour une géométrie particulière et l'obtention de NTC de géométrie spécifique n'est pas encore réalisable.

## **1.6 Pourquoi utiliser une TIAGO pour synthétiser des NTC ?**

Après avoir présenté d'une façon très générale les nanotubes de carbone, leurs utilités et leurs méthodes de synthèse, il s'impose maintenant de discuter l'intérêt de l'utilisation d'une TIAGO dans leur création.

Nous avons vu à la section 1.4 que, outre certaines techniques CVD, les plasmas interviennent dans la majorité des techniques de fabrication, sous forme de plasma d'arc ou de plume d'ablation par exemple. Ainsi, nous pensons qu'il peut s'avérer intéressant d'utiliser un montage dans lequel nous pouvons aisément diagnostiquer les plasmas utilisés, de façon à vérifier s'il y a corrélation entre les paramètres du plasma et le taux de création ou la nature des nanotubes. Pour ce faire, les



TIAGO représentent un outil intéressant. D'abord, elles offrent un plasma dont la température des neutres est suffisamment élevée pour ablater du graphite ou briser une molécule contenant du carbone. Ainsi, elles nous apparaissent comme une méthode de fabrication intéressante susceptible d'ablater le graphique tout en fournissant un environnement suffisamment chaud pour la synthèse des nanotubes. Ensuite, ces torches se prêtent plutôt bien aux diagnostics spectroscopiques nous permettant de mesurer plusieurs paramètres du plasma en interaction avec le graphite.

Nous avons également considéré un second montage combinant la TIAGO à un plasma produit par un laser à excimères. Dans ce cas, le plasma d'ablation agit comme source de carbone dans un milieu ambiant chauffé par la TIAGO et potentiellement réactif.

Dans ce mémoire, nous nous sommes concentrés sur l'étude des caractéristiques du plasma, un aspect à peu près inexistant actuellement dans la littérature. Les conditions de croissance optimales des NTC sont difficiles à obtenir, c'est pourquoi aucune méthode n'est actuellement vraiment efficace. L'élaboration d'une méthode valable passe donc par une connaissance poussée des mécanismes de croissance en corrélation avec les propriétés du milieu de dépôt. Pour l'instant, notre approche se veut strictement descriptive. Cependant, plus tard, elle permettra d'établir des corrélations précises entre les propriétés du plasma et les caractéristiques et principes de croissance des nanotubes.

# Bibliographie

- [1] Kroto, H.W., Heath, J.R., O'Brien, S.C., Curl, R.F., Smalley, R.E., *Nature* **318**, 162 (1985).
- [2] Krätschmer, W., Lamb, L.D., Fostiropoulos, K., Huffman, D.R., *Nature* **347**, 354 (1990).
- [3] Harris, P.J.F., *Carbon Nanotubes and Related Structure, New Materials for the Twenty-first Century*, Cambridge University Press, Cambridge, 1999.
- [4] Iijima, S., *Nature* **354**, 56 (1991).
- [5] Iijima, S., Ichihashi, T., *Nature* **363**, 603 (1993).
- [6] Bethune, D.S., Kiang, C.H., de Vries, M.S., Gorman, G., Savoy, R., Vazquez, J., Beyers, R., *Nature* **363**, 605 (1993).
- [7] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Saito, R., *Carbon* **33**, 883 (1995).
- [8] Treacy, M.M.J., Ebbesen, T.W., Gibson, J.M., *Nature* **381**, 678 (1996).
- [9] Yu, M-F., Files, B.S., Arepalli, S., Ruoff, R.S., *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5552 (2000).
- [10] Hone, J., Llaguno M.C., Nemes, N.M., Johnson, A.T., Fischer, J.E., Walters, D.A., Casavant, M.J., Schmidt, J., Smalley, R.E., *Appl. Phys. Lett.* **77**, 666 (2000).
- [11] Ruoff, R.S., Lorents, D.C., *Carbon* **33**, 925 (1995).
- [12] Tans, S.J., Devoret, M.H., Hongjie, D., Thess, A., Smalley, R.E., Geerligs, L.J., Dekker, C., *Nature* **386**, 474 (1997).

- [13] Soh, H.T., Quate, C.F., Morpurgo, A.F., Marcus, C.M., Kong, J., Dai, H., Appl. Phys. Lett. **75**, 627 (1999).
- [14] Yao, Z., Kane, C.L., Dekker, C., Phys. Rev. Lett. **84**, 2941 (2000).
- [15] Saito, R., Fujita, M, Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., Phys. Rev. B **46**, 1804 (1992).
- [16] Hamada, N, Sawada, S., Oshiyama, A., Phys. Rev. Lett. **68**, 1579 (1992).
- [17] Louie, S.G., «Electronic Properties, Junctions, and Defects of Carbon Nanotubes» in *Carbon Nanotubes, Synthesis, Structure, Properties, and Applications* Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Avouris, Ph., Springer-Verlag, Berlin, 2001, p.113-145.
- [18] Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Eklund, P.C., *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996.
- [19] Kong, J., Cassell, A.M., Dai, H., Chem. Phys. Lett. **292**, 567 (1998).
- [20] Ren, Z.F., Huang, Z.P., Xu, J.W., Wang, J.H., Bush, P., Siegal, M.P., Provencio, P.N., Science **282**, 1105 (1998).
- [21] Tans, S.J., Devoret, M.H., Dai, H., Thess, A., Smalley, R.E., Geerligs, L.J., Dekker, C., Nature **386**, 474 (1997).
- [22] Martel, R., Schmidt, T., Shea, H.R., Hertel, T., Avouris, Ph., Appl. Phys. Lett. **73**, 2447 (1998).
- [23] Lambin, Ph., Fonseca, A., Vigneron, J.P., Nagy, J.B., Lucas, A.A., Chem. Phys. Lett. **245**, 85 (1995).
- [24] Saito, R., Dresselhaus, G., Dresselhaus, M.S., Phys. Rev. B **53**, 2044 (1996).
- [25] Chico, L., Crespi, V.H., Benedict, L.X., Louie, S.G., Cohen, M.L., Phys. Rev. Lett. **76**, 971 (1996).
- [26] Collins, P.G., Bando, H., Zettl, A., Nanotech. **9**, 153 (1998).
- [27] Kao, I.C., Hwang, Y.L., Cheng, C.-P., Wang, W.-J., Wang, B.-C., Hwang, K.C., Full. Sc. and Tech. **9**, 321 (2001).

- [28] Ando, Y., Zhao, X., Kataura, H., Achiba, Y., Kaneto, K., Tsuruta, M., Uemura, S., Iijima, S., *Diamond and Related Materials* **9**, 847 (2000).
- [29] Saito, Y., Okuda, M., Fujimoto, N., Yoshikawa, T., Tomita, M., Hayashi, T., *Jpn J. Appl. Phys.* **33**, L526 (1994).
- [30] Subramancy, S., Ruoff, R.S., Lorentz, D.C., Malhotra R., *Nature* **366**, 637 (1993).
- [31] Seraphin, S., Zhou, D., *Appl. Phys. Lett.* **64**, 2087 (1994).
- [32] Kalpana, A., Surgh, A.K., Srivastava, O.N., *Full. Sc. and Tech.* **9**, 397 (2001).
- [33] Fonseca, A., Nagy, J.B., «Carbon nanotubes formation in the arc discharge process» in *Carbon Filaments and Nanotubes : Common Origins, Differing Applications ?* par Biro, L.P., Bernardo, C.A., Tibbets, G.G., Lambin, Ph, NATO science series, Series E, vol. 372, p.11-42
- [34] Cheng H.M., Li, F., Su, G., Pan, H.Y., He, L.L., Sun, X., Dresselhaus, M.S., *Appl. Phys. Lett.* **72**, 3282 (1998).
- [35] Kiang, C.H., Goddard, W.A., Beyers, R., Salem, J.R., Bethune, D., *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 35 (1996).
- [36] Dai, H., «Nanotube Growth and Characterization» in *Carbon Nanotubes, Synthesis, Structure, Properties, and Applications* Dresselhaus, M.S., Dresselhaus, G., Avouris, Ph., Springer-Verlag, Berlin, 2001, p.29-53.
- [37] Ebbesen, T.W., Ajayan, P.M., Hiura, H., Tanigaki, K., *Nature* **367**, 519 (1994).
- [38] Ajayan, P.M., Ebbesen, T.W., Ichihashi, T., Iijima, S., Tanigaki, K., Hiura, H., *Nature* **362**, 522 (1993).
- [39] Abatemarco, T., Stickel, J., Belfort, J., Frank, B.P., Ajayan, P.M., Belfort, G., *J. Phys. Chem. B* **103**, 3534 (1999).
- [40] Bandow, S., Rao, A.M., Williams, K.A., Thess, A., Smalley, R.E., Eklund, P.C., *J. Phys Chem. B* **101**, 8839 (1997).

- [41] Thess, A., Lee, R., Nikolaev, P., Dai, H., Petit, P., Robert, J., Xu, C., Lee, Y.H., Kim, S.G., Rinzler, A.G., Colbert, D.T., Scuseria, G.E., Tomanek, D., Fischer, J.E., Smalley, R.E., *Science* **273**, 483 (1996).
- [42] Braidy, N., El Khakani, M.A., Botton, G.A., *Carbon* **40**, 2835 (2002).
- [43] Smiljanic, O., Larouche, F., Sun, X., Dodelet, J-P., Stansfield, B.L., *Journal of Nanoscience and Nanotech.* **4**, 1005 (2004).
- [44] Harbec, D., Meunier, J-L., Guo, L., Gauvin, R., El Mallah, N., *J. Phys. D : Appl. Phys.* **37**, 2121 (2004).
- [45] Meyyappan, M., Delzeit, L., Cassell, A., Hash, D., *Plasma Sources Sci. Technol.* **12**, 205 (2003).
- [46] Guo, T., Nikolaev, P., Rinzler, A.G., Tománek, D., Colbert, D.T., Smalley, R.E., *J. Phys. Chem.* **99**, 10694 (1995).

## Chapitre 2

# Caractérisation de la TIAGO : montage expérimental et mesures spectroscopiques

Dans ce chapitre, nous allons principalement examiner les caractéristiques du plasma créé par la torche à injection axiale sur guide d'ondes que nous avons utilisée au cours de nos recherches. Nous commencerons par exposer les principes de fonctionnement d'un plasma micro-onde sous forme de torche et les moyens d'ajuster l'impédance du guide d'ondes à celle du plasma, de façon à réduire au maximum la puissance de l'onde réfléchie vers le générateur. Nous poursuivrons par une description détaillée du montage expérimental, puis par la présentation des courbes d'impédance démontrant l'efficacité du couplage entre l'applicateur de champ micro-ondes et le plasma.

La deuxième partie de ce chapitre portera sur la caractérisation du plasma. L'ensemble de nos mesures est de nature spectroscopique. Nous présenterons la température des atomes neutres du plasma, calculée à l'aide de la température de rotation du radical  $OH^-$ . Finalement, nous terminerons par une brève comparaison de cette température avec et sans la présence du graphite dans l'enceinte.

## 2.1 Les plasmas micro-onde

Les plasmas étant des gaz dont une partie des atomes est ionisée, il est nécessaire pour pouvoir les entretenir de fournir une source d'énergie apte à ioniser le gaz plasmagène. Pour ce faire, plusieurs techniques sont possibles, la plus courante étant l'utilisation d'un courant alternatif ou continu entre deux électrodes, ce que nous retrouvons dans les tubes fluorescents que nous utilisons pour l'éclairage. Cette section sera toutefois consacrée à une autre source d'excitation, les micro-ondes.

### 2.1.1 Le fonctionnement d'une TIAGO

Le principe des torches à plasma micro-onde est connu depuis fort longtemps et a été étudié initialement dans les années 50 [1, 2]. La TIAGO, en particulier, est une torche qui a été développée dans les laboratoires du Groupe de physique des plasmas de l'Université de Montréal [3]. Nous avons schématisé à la figure 2.1 le montage nécessaire à sa réalisation. Nous y voyons que la torche est composée d'une entrée de gaz axiale reliée à une buse, cette dernière étant insérée dans un guide d'ondes dont la hauteur diminue à la position de la buse (surfaguide). Le couplage entre l'onde et le plasma est optimisé au moyen du système d'adaptation d'impédance décrit à la section 2.1.2.

Le plasma est créé au bout de la pointe de la buse et se présente sous deux formes tel que schématisé sur la figure 2.1. Près de la buse, le plasma est une colonne composée de deux minces filaments très intenses. Comme nous le présenterons à la section 2.4, à partir de la jonction de ces deux filaments, la décharge prend une forme moins intense et moins stable que la colonne principale.

La filamentation des décharges haute pression est un phénomène mal documenté et a été étudiée principalement dans le cas des décharges tubulaires entretenues par une onde de surface [4, 5]. Contrairement aux décharges diffuses à basse pression (typiquement  $P < 10$  torrs) qui emplissent complètement le volume de l'enceinte,

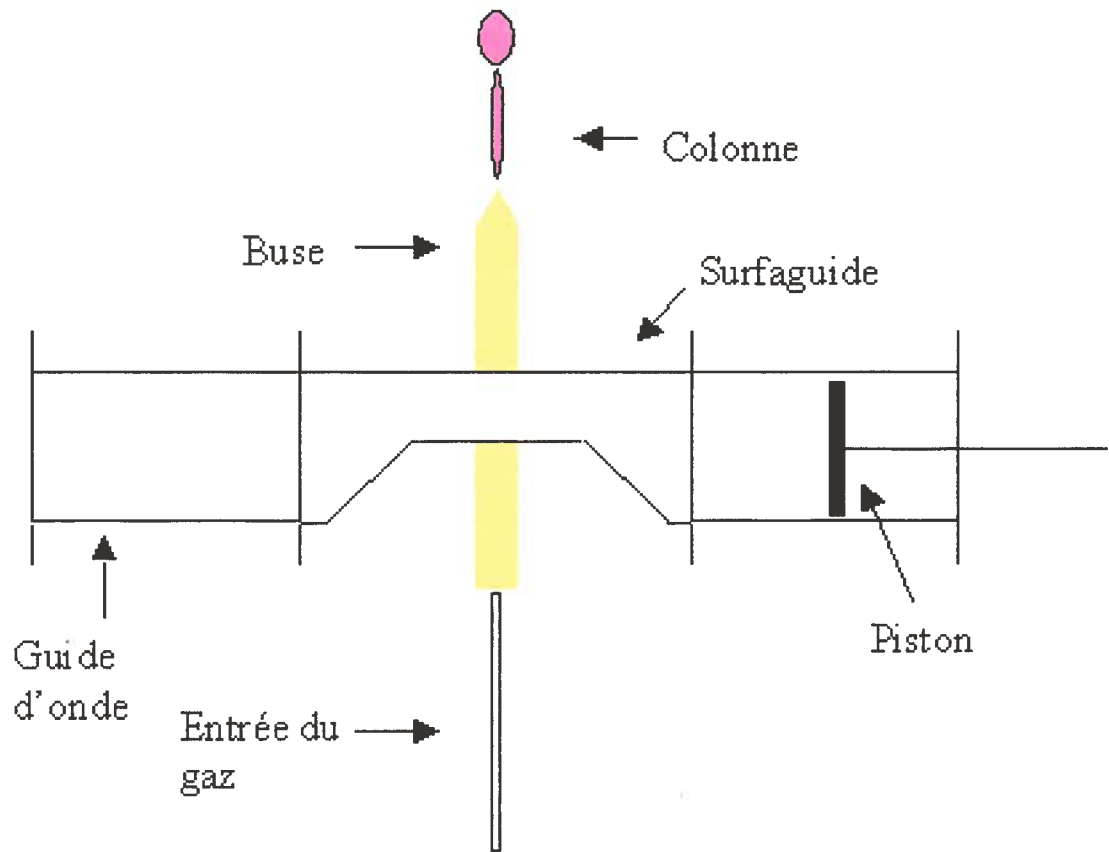


FIG. 2.1 – Schéma de la TIAGO.

les plasmas haute pression sont sujets à une contraction provenant soit du fait que le chauffage du gaz est inhomogène radialement sous l'effet du fort gradient radial de température des espèces neutres [7, 8], soit parce que leur taux d'ionisation est plus important sur l'axe que près des parois à cause de la variation radiale de la FDEE [9, 10]. Pour plus d'explication sur les mécanismes de contraction, nous référons le lecteur aux travaux de M. Eduardo Castaños-Martinez effectués à l'Université de Montréal [19].

Dans le cas particulier des décharges haute pression entretenues par une onde micro-onde ou radio-fréquence, le plasma peut, sous certaines conditions, attein-



dre un état de filamentation, c'est-à-dire qu'une colonne isolée de plasma se sépare en deux ou plusieurs filaments. Il a été montré que pour un plasma à pression atmosphérique, engendré par une onde de surface, dans un tube diélectrique, le phénomène de la filamentation varie selon trois paramètres : la nature du gaz, la puissance de l'onde absorbée par le plasma et la fréquence de l'onde de surface [4]. L'influence de la fréquence du champ électrique laisse supposer que l'effet de peau est un mécanisme important de la filamentation. Compte tenu de la complexité de la décharge, il nous est impossible de calculer la valeur de  $\delta$ , qui peut se calculer dans des cas plus simples à partir des propriétés de dispersion et d'atténuation de l'onde dans les milieux, donc en appliquant les équations de Maxwell. Toutefois, à titre indicatif, mentionnons que la profondeur de pénétration du champ électrique à l'intérieur d'un plasma est donnée, pour une onde plane, par la relation :

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\mu_0 \sigma \omega}}, \quad (2.1)$$

où  $\mu_0$  est la perméabilité de vide,  $\sigma$  la conductivité électrique du plasma et  $\omega$  la pulsation du champ électrique. Pour avoir un ordre de grandeur, mentionnons également que dans un plasma d'onde de surface de 2.45 GHz, la profondeur de pénétration est de l'ordre du millimètre [4]. Une profondeur de pénétration plus faible radialement que le diamètre du tube introduit donc inexorablement une réduction du volume de la décharge si la diffusion est faible et que la recombinaison se fait principalement en volume. L'influence de la nature du gaz laisse également supposer que la variation radiale de température des neutres a aussi un impact sur la filamentation, puisque ce gradient s'accroît, entre autres, lorsque la conductivité thermique du gaz utilisé décroît.

### 2.1.2 Le couplage entre l'onde et le plasma

Nous avons mentionné à la sous-section précédente que l'excitation des électrons du gaz plasmagène provenait du champ électrique associé à une onde voyageant dans

un guide (figure 2.1). Le plasma étant un milieu d'impédance différente de celle du guide d'ondes, il y aura donc une partie de l'onde transmise au plasma et une partie réfléchiée vers le générateur. De façon générale, le coefficient de réflexion d'une onde EM par une charge d'impédance  $Z_L$  à l'extrémité d'une ligne de transmission d'impédance caractéristique  $Z_0$  est donné par l'équation :

$$\Gamma_R = \frac{Z_L - Z_0}{Z_L + Z_0}. \quad (2.2)$$

De plus, dans le cas d'une ligne de transmission sans perte, l'impédance de la ligne à une position  $z$  donnée est [11] :

$$Z_t(z) = Z_0 \frac{Z_L - jZ_0 \tan \beta(z - L)}{Z_0 - jZ_L \tan \beta(z - L)}, \quad (2.3)$$

où  $\beta$  est le nombre d'onde et  $L$  la position de la charge par rapport à  $z$  sur la ligne de transmission. Notre montage nécessitera donc un système pour acheminer l'onde au plasma et pour ajuster l'impédance de la ligne de façon à réduire au maximum la partie réfléchiée de l'onde. C'est ce dont nous allons discuter dans cette section.

À toute ligne de transmission est associé un circuit équivalent schématisant les phénomènes en jeu dans l'ensemble du système. Le circuit équivalent de notre système de couplage est représenté sur la figure 2.2.

Dans ce schéma,  $Z_0$  représente l'impédance caractéristique du guide d'ondes, et  $Z_p$  l'impédance du piston situé à l'extrémité du guide telle que vue dans le plan de la buse. Nous avons nommé  $Z_s$  l'impédance du système, ce dernier incluant l'ensemble des caractéristiques reliées au surfaguide, la hauteur de la buse par rapport au guide d'onde, le rayon du trou dans le guide, les caractéristiques géométriques de la buse et les propriétés du plasma. La figure 2.2 montre également le flux de puissance de l'onde, dont une partie est transmise au plasma ( $P_A$ ) et l'autre est réfléchiée vers le générateur ( $P_R$ ).

Pour modéliser et quantifier cette réflexion, nous introduisons l'admittance caractéristique d'entrée  $Y_e$  qui, une fois normalisée par rapport à l'admittance ca-

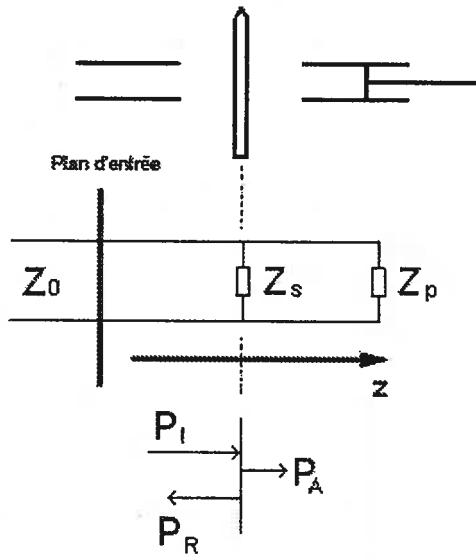


FIG. 2.2 – Circuit équivalent du système de couplage. Nous avons également schématisé le flux de puissance de l'onde. Dans ce cas,  $P_A$  représente la puissance absorbée par le plasma.

l'admittance du guide, prend la forme :

$$\underline{y}_e = g_e + jb_e, \quad (2.4)$$

où  $g_e$  et  $b_e$  sont respectivement la conductance et la susceptance d'entrée. Le rapport entre la puissance réfléchie et celle provenant du générateur sera donc donné par :

$$\frac{P_R}{P_I} = \left| \frac{1 - y_e}{1 + y_e} \right|^2 = \left| \frac{1 - g_e - jb_e}{1 + g_e + jb_e} \right|^2. \quad (2.5)$$

Afin de minimiser la puissance réfléchie, nous devons modifier les paramètres du système de façon à obtenir  $g_e \cong 1$  et  $b_e \cong 0$ . Pour ce faire, nous savons que, dans l'hypothèse d'un guide d'ondes sans pertes,  $\underline{y}_e$  est la somme de deux contributions : l'admittance du système  $\underline{y}_s$  tel que définie précédemment et celle du piston  $\underline{y}_p$  vue dans le même plan. Puisqu'aucune transmission de l'onde n'est possible au-delà du

piston, ce dernier agit comme une charge d'impédance  $Z_L = 0$ , ce qui, une fois introduit dans l'équation 2.3, résulte en une impédance dans la ligne  $Z_p$  de valeur strictement imaginaire. L'admittance  $\underline{y}_e$  sera ainsi :

$$\underline{y}_e = g_s + j(b_s + b_p). \quad (2.6)$$

Nous pouvons modifier les paramètres  $g_s$  et  $b_s$  en faisant varier la hauteur de la buse, de façon à trouver celle qui correspond à une conductance voisine de 1. Ensuite, en déplaçant le piston, nous pouvons éliminer le terme imaginaire de l'admittance pour maximiser l'accord d'impédance entre l'onde et le plasma. Le paramètre  $b_p$  varie selon l'équation [3] :

$$b_p = -ctg\left(\frac{2\pi l_s}{\lambda_g}\right), \quad (2.7)$$

où  $l_s$  est la distance entre le piston et l'axe de la buse et  $\lambda_g$  est la longueur d'onde à l'intérieur du guide.

## 2.2 Dispositif expérimental

La figure 2.3 montre l'ensemble du montage utilisé pour la création du plasma micro-onde. L'onde est émise par un générateur *Sairem* à 2.45 GHz d'une puissance maximale de 1200 W. Celui-ci est relié à un circulateur de façon à diriger la partie de l'onde réfléchie à l'entrée de l'applicateur vers une charge adaptée où elle est dissipée sans mettre en danger le générateur. Vient ensuite une ligne bidirectionnelle reliée à un bolomètre, ce qui permet la lecture de  $P_I$  et  $P_R$  nous permettant de trouver la puissance absorbée par le plasma avec la relation  $P_A = P_I - P_R$ . La ligne bidirectionnelle est intercalée entre le circulateur et le surfaguide. Pour introduire dans la buse le gaz plasmagène, une bonbonne est reliée à un débitmètre massique, lui-même raccordé à l'extrémité inférieure de la buse. Cette dernière est en laiton et possède une ouverture de 2 mm de largeur à son extrémité supérieure. L'enceinte, qui

est métallique, est de forme cylindre et possède des dimensions de 26,5 cm en hauteur et 22,5 cm de diamètre. Des joints d'étanchéité situés à chacune de ses extrémités permettent le maintien du vide dans l'enceinte. Elle est munie de deux fenêtres de silice fondue, de 18 cm de haut sur 1,93 cm en largeur, permettant d'étudier le plasma par spectrométrie dans le proche ultra-violet. Une pompe mécanique permet de contrôler la pression que l'on mesure au moyen d'une jauge baratron située au sommet de la chambre (voir figure 2.3).

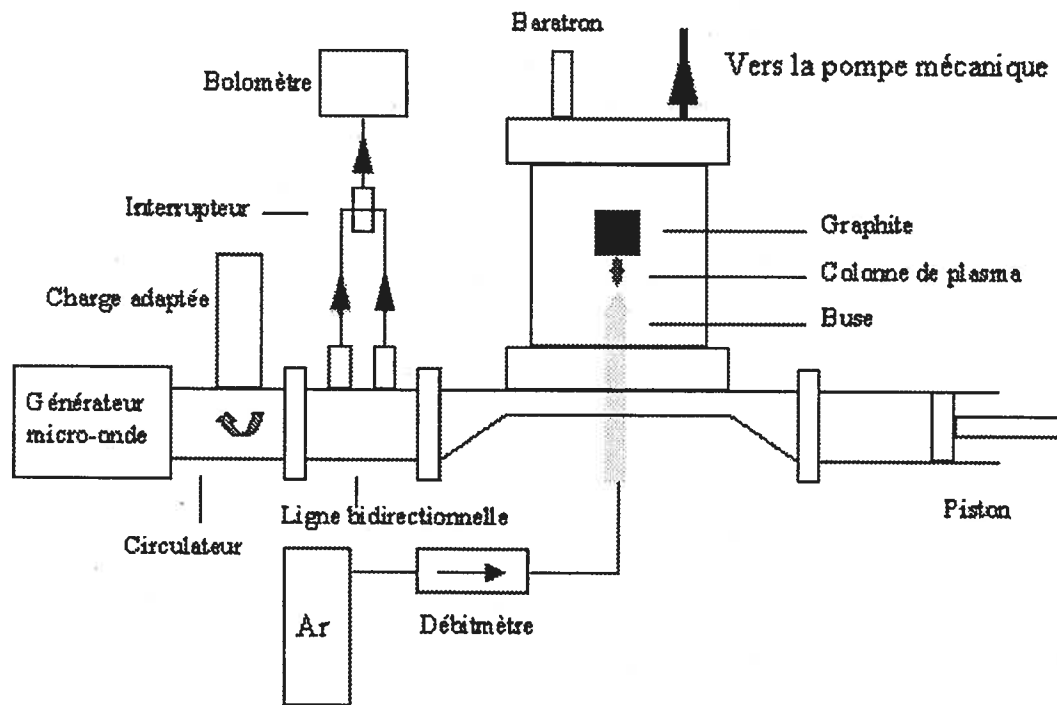


FIG. 2.3 – Schéma du montage expérimental.

Un inconvénient majeur du système vient de l'impossibilité d'introduire dans l'enceinte des pièces métalliques car celles-ci peuvent provoquer un arc électrique ou perturber l'onde excitatrice. Pour cette raison, le support soutenant le carbone est fabriqué de Teflon. Ce dernier possède une excellente résistance thermique et nous permet donc de limiter la déformation du support sous l'effet de la chaleur du plasma. Malgré ces précautions, nous avons dû concevoir le support de façon à

limiter son exposition à la chaleur. De plus, il permet de modifier l'angle de la cible de graphite par rapport à l'horizontale, ce qui s'est avéré fort utile pour maximiser le signal obtenu dans les mesures spectroscopiques.

L'ensemble des mesures effectuées durant ce projet se sont faites dans un plasma d'argon avec un débit de gaz variant entre 1 et 4.2 L/min. Nous avons utilisé une fréquence d'excitation de 2,45 GHz en variant la puissance de 100 à 500 watts. De plus, nous avons fait varier la pression entre 400 et 700 torrs, notre système ne permettant pas d'assurer un fonctionnement adéquat à des pressions plus faibles.

## 2.3 Courbes d'impédance

Les courbes d'impédance sont des indications de la qualité du système de couplage utilisé. Elles représentent le pourcentage de la puissance de l'onde réfléchie par le système en fonction de la position du piston d'accord normalisé par la longueur d'onde dans le guide, celle-ci étant donnée par :

$$\lambda_g = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda_c^2}}}, \quad (2.8)$$

où  $\lambda_c$  est la longueur d'onde de coupure dans le guide d'ondes et  $\lambda_0$  la longueur d'onde dans le vide.

Ces courbes sont présentées à la figure 2.4. Le pourcentage minimal de puissance réfléchie est une indication de l'efficacité du système, mais la forme de la courbe a aussi son importance : plus la courbe est aplatie à son minimum, plus le plasma est stable vis-à-vis des variations de puissance du générateur et des conditions opératoires, de façon plus générale.

Dans le cas exposé à la figure 2.4, c'est-à-dire un débit d'argon de 3.5 L/min, une pression de 700 torrs et une puissance incidente de 280 W, le minimum de puissance réfléchie se situe à une hauteur de buse de 4.8 cm par rapport au guide d'ondes. Nous y obtenons un coefficient de réflexion de 11%. Nous n'avons pu, avec ce système,

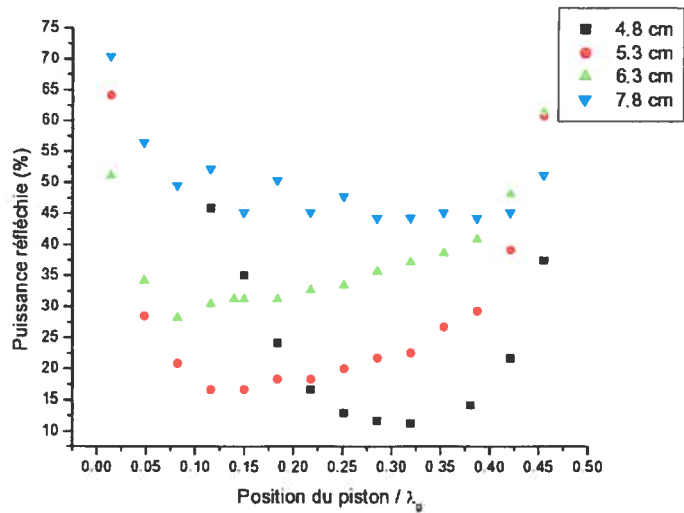


FIG. 2.4 – Courbes d'impédance de la TIAGO pour plusieurs hauteurs différentes de la buse par rapport au guide d'ondes.

obtenir un pourcentage de puissance réfléchié sous les 10%. Nous pensons que les dimensions de l'enceinte ont une influence sur l'impédance du système, de sorte que la modification de l'enceinte pourrait amener à une puissance réfléchié plus faible. Toutefois, nous avons choisi de garder la grandeur de l'enceinte fixe et de concentrer nos efforts sur l'ablation du carbone plutôt que sur l'optimisation du système de couplage.

## 2.4 Description qualitative du plasma

Nous profitons de cette section pour présenter qualitativement le plasma créé par notre système. La figure 2.5 présente des photos de la décharge à deux différentes puissances absorbées, 223 et 88 W, avec un débit d'argon de 3.5 L/min et une pression de 530 torrs.

À faible puissance, le plasma est composé d'une colonne centrale de deux fila-

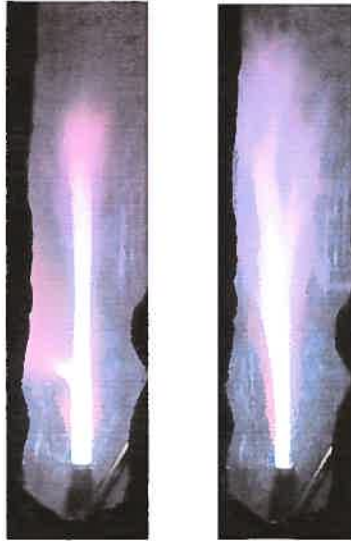


FIG. 2.5 – Photo de la décharge. La photo de gauche représente une puissance de 223 W et celle de droite une puissance de 88 W. Afin d'exposer clairement les filaments de la décharge, la saturation de la colonne centrale a été nécessaire.

ments intenses couronnée d'une multitude de petits filaments beaucoup moins intenses, qui semblent suivre les turbulences du gaz plasmagène. En effet, la faible ouverture de la buse d'écoulement du gaz a pour but d'augmenter la vitesse du gaz éjecté, au point qu'à haut débit, le régime d'écoulement devient turbulent.

Sur ces photos, la longueur du plasma est de 6,3 cm. En augmentant la puissance, nous ne percevons aucune différence dans la longueur de la colonne principale qui se compose également de deux filaments. Toutefois, les filaments secondaires sont beaucoup moins nombreux. Une augmentation de la puissance n'implique pas non plus aucun changement notable à l'oeil nu de la luminosité de la décharge. Nous tenterons d'expliquer, plus tard dans ce chapitre, les conséquences d'une hausse de la puissance de l'onde envoyée par le générateur. Notons aussi que l'augmentation de la puissance accroît l'instabilité de la décharge au point où, à puissance élevée,



les deux filaments de la colonne bougent considérablement et de manière plus ou moins aléatoire, d'une part parce que le couplage est plus difficile à obtenir, d'autre part parce qu'une augmentation de la puissance augmente peut-être l'instabilité thermique de la décharge [4].

## 2.5 Dispositif de caractérisation

Nous avons déjà mentionné que l'ensemble des mesures a été réalisé par spectroscopie d'émission. La figure 2.6 indique le montage permettant l'observation et la saisie informatique des spectres.

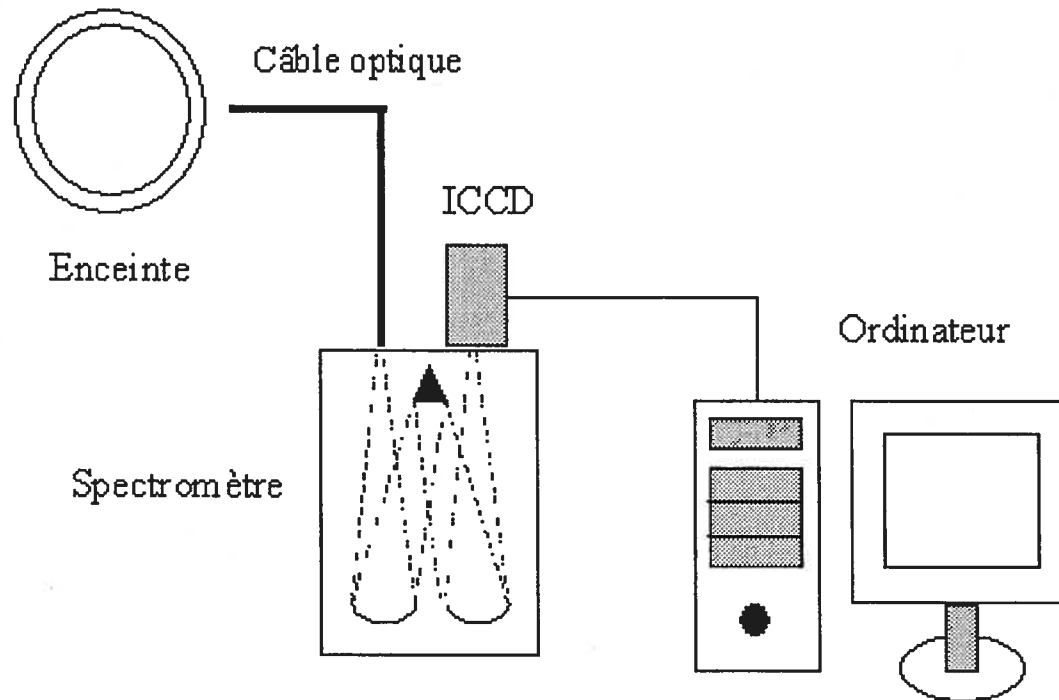


FIG. 2.6 – Dispositif de caractérisation.

La lumière émise par la décharge est recueillie par un câble optique, composé de 12 fibres optiques, située à l'extérieur de l'enceinte et reliée à la fente d'entrée du spectromètre. L'orifice du câble optique qui capte le signal est de forme circulaire et

l'orifice de sortie est rectangulaire pour s'adapter à la fente d'entrée du spectromètre. Nous n'avons pas de données exactes du fabricant sur l'ouverture numérique (ON) du câble, toutefois nous avons estimé, en utilisant le signal d'une lampe de mercure et en variant l'angle de la lampe par rapport à l'entrée de la fibre optique, qu'il possède une ON d'une limite inférieure de 0,25 ce qui est légèrement supérieure à l'ON le plus faible des câbles vendus sur le marché (0,22). Ainsi, nous collectons un signal en provenance d'une fraction significative du volume de plasma, de sorte que les mesures prises ne sont pas résolues spatialement. En effet, une ouverture numérique de 0,25 avec une enceinte d'un rayon de 11,25 cm nous permet de recevoir la lumière sur une largeur de 5,60 cm. Pour l'ensemble des mesures de température, le câble a été placé à environ 2 cm du début de la colonne de plasma, ce qui nous permet de capter au minimum 4.8 cm de la colonne. Dans les circonstances, on peut considérer que les mesures représentent une moyenne sur l'ensemble du plasma.

La lumière est dispersée par un spectromètre de type Czerny-Turner possédant une longueur focale de 55 cm et un réseau de 3600 traits/mm blazé dans l'UV. Nous avons fait varier la largeur de la fente d'entrée entre 30 et 50  $\mu\text{m}$ . La détection se fait à l'aide d'une caméra à transfert de charges intensifiée (ICCD pour intensified charged coupled device) de  $690 \times 256$  pixels qui est refroidie par effet Peltier. Celle-ci est optimisée pour une utilisation dans l'UV, possède une efficacité quantique maximale de 14,91% et un gain maximum théorique de 3150. Compte tenu du faible intervalle en longueur d'onde utilisé (maximum 10 nm), l'étalonnage spectral du spectromètre ne nous a pas semblé nécessaire (un utilisateur précédent a effectué l'étalonnage et n'a pas trouvé de variation sur des intervalles aussi faibles). De façon à en améliorer la qualité, nos mesures proviennent de l'accumulation de plusieurs spectres, ce qui permet d'augmenter le rapport signal sur bruit. Selon les mesures, nous avons accumulé entre 50 et 800 spectres successifs. Ainsi, étant donné la faible intensité de leurs raies, l'acquisition des spectres rotationnels du radical  $\text{OH}^-$  ont nécessité 800 spectres, tandis que les mesures du plasma d'ablation les raies de Cl

à 247,85 nm et CII à 283,7 nm) en nécessitaient beaucoup moins.

La spectroscopie d'émission permet généralement de bons diagnostics des plasmas de haute pression tout en restant plus simple que la diffusion Thomson ou la diffusion Rayleigh. Toutefois, contrairement à ces deux autres méthodes, les conclusions tirées des résultats sont plus délicates à déterminer, car elles dépendent beaucoup de l'écart du plasma à l'équilibre thermodynamique local (ETL). Nous profiterons donc de la prochaine section pour discuter des concepts d'équilibre thermodynamique.

## 2.6 L'équilibre thermodynamique (ET)

Dans un plasma, l'ensemble de l'énergie fournie au système est répartie grâce aux collisions élastiques et inélastiques entre les différentes particules en présence, ainsi que par les différents processus radiatifs qui peuvent y survenir. Un nombre de collisions suffisamment grand permet l'équipartition de l'énergie entre toutes les espèces de particules et le système est alors à l'équilibre thermodynamique.

### 2.6.1 L'équilibre thermodynamique complet (ETC)

Pour avoir équilibre thermodynamique, non seulement doit-on avoir équipartition de l'énergie entre toutes les espèces, mais il est également nécessaire de respecter la micro-réversibilité des processus élémentaires, c'est-à-dire que pour tout événement mettant en jeu des collisions inélastiques entre particules, il doit y exister un événement inverse. Dans l'hypothèse où l'ETC est atteint, le plasma peut être décrit par les 4 lois suivantes.

Tout d'abord, on trouve la loi de Maxwell qui décrit la distribution de l'énergie cinétique des particules à température donnée. À l'ETC, cette distribution est dite Maxwellienne et prend la forme d'une fonction gaussienne centrée sur la vitesse  $v = 0$  (en l'absence de mouvement d'ensemble du gaz) donnée par l'équation suivante :

$$f(v) = n \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right), \quad (2.9)$$

où  $m$  et  $n$  sont la masse et la densité des particules et  $k_B$  est la constante de Boltzmann. La température  $T$  est introduite par la relation :

$$3/2k_B T = 1/2m\overline{v^2}, \quad (2.10)$$

où  $\overline{v^2}$  est la vitesse quadratique moyenne.

Un plasma à l'ETC respecte également la loi de Boltzmann qui décrit la répartition de la densité de population des états excités. Cette loi a la forme suivante :

$$\frac{n_m}{n_n} = \frac{g_m}{g_n} \exp\left(-\frac{E_m - E_n}{k_B T}\right), \quad (2.11)$$

où  $n_\alpha$ ,  $g_\alpha$  et  $E_\alpha$  sont respectivement la densité, le poids statistique et l'énergie du niveau  $\alpha$  considéré.

La loi de Saha représente l'équilibre entre l'ionisation des neutres par collisions inélastiques et la recombinaison en volume entre les ions et les électrons. Pour des ions et des atomes à l'état fondamental, la loi de Saha prend une forme simple :

$$\frac{n_e n_i}{n_o} = 2 \frac{g_i}{g_o} \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right), \quad (2.12)$$

où  $g_i$  et  $g_o$  sont les dégénérescences quantiques des niveaux d'énergie et  $E_1$  est l'énergie de première ionisation.

Finalement, un plasma à l'ETC se caractérise par un rayonnement électromagnétique dont la distribution spectrale est celle d'un corps noir à la température  $T$ , telle que donnée par la loi de Planck :

$$B_\nu = \frac{2h\nu^3}{c^2} \frac{1}{\exp(h\nu/k_B T) - 1}, \quad (2.13)$$

où  $B_\nu$  est la puissance électromagnétique par unité d'angle solide et  $\nu$  sa fréquence.

Dans un plasma de laboratoire, il est toutefois impossible d'obtenir l'ETC. En effet, les électrons étant ionisés par une source d'énergie externe, il existe inévitablement des gradients de densité et de température. De plus, les plasmas de laboratoire étant optiquement minces pour plusieurs longueurs d'onde, ils ne réabsorbent pas totalement le rayonnement. Par conséquent, la micro-réversibilité de ce processus n'est pas assurée. Nous devons ainsi définir de nouveaux concepts représentant l'écart d'un plasma à l'ETC.

### 2.6.2 Écart à l'ETC

L'équilibre thermodynamique local (ETL) survient généralement dans le cas où les collisions électrons-lourds et électrons-électrons sont très nombreuses, particulièrement lorsque celles-ci dominent fortement les phénomènes radiatifs du plasma. Ces conditions établissent un cas où, sans être nulle, la variation de l'énergie en un point du plasma est beaucoup plus faible que son énergie globale. Les interactions étant nombreuses, il y aura équipartition de l'énergie et le plasma pourra satisfaire en ce point la loi de Maxwell, celle de Boltzmann et celle de Saha, mais la loi de Planck ne pourra être respectée.

Un milieu moins dense que celui permettant l'ETL mène à un système dans lequel les collisions ne sont plus aptes à transférer l'énergie suffisamment pour créer son équipartition. Malgré cela, il est encore possible que chaque espèce présente dans le plasma soit en équilibre et présente une distribution de Maxwell-Boltzmann. Dans ce cas, nous pourrions définir une température propre à chaque espèce : température électronique  $T_e$ , température ionique  $T_i$  et température des neutres ( $T_g$  pour la température du gaz).

## 2.7 Calcul de la température des neutres

La température du gaz est sûrement le paramètre le plus important à considérer dans la caractérisation du plasma auquel nous nous intéressons. En effet, l'essentiel de la vaporisation du graphite se fera grâce aux collisions entre les neutres du plasma et la cible. Leur température sera donc un facteur très important pour la synthèse des NTCs. Pour la déterminer, nous avons mesuré la température de rotation  $T_{rot}$  de deux molécules, les radicaux  $OH^-$  d'une part et  $N_2^+$  d'autre part. Nous verrons dans cette section qu'il est effectivement possible de lier la  $T_{rot}$  de ces molécules à la température des neutres du plasma.

Une transition dans une molécule provoque un changement de ses niveaux vibrationnels et rotationnels nous donnant la température de rotation de cette molécule. En fait, son excitation est liée à  $T_{rot}$  par l'équation :

$$I_{JJ'} = N_J^v A_{JJ'}^{vv'} h \nu_{JJ'} = C S_{JJ'} \nu_{JJ'}^4 \exp\left(\frac{-\varepsilon_J^v}{k_B T_{rot}}\right), \quad (2.14)$$

où  $N_J^v$  est la densité du niveau émetteur et  $A_{JJ'}^{vv'}$  est la probabilité de transition spontanée dipolaire électrique de l'état  $(J, v)$  à l'état  $(J', v')$ . Les symboles  $J$ ,  $v$ ,  $J'$  et  $v'$  dénotent respectivement les niveaux rotationnels et vibrationnels supérieurs et inférieurs. De plus,  $\nu_{JJ'}$  est la fréquence du photon de la transition et  $S_{JJ'}$  la probabilité de transition purement rotationnelle,  $C$  est un facteur contenant, entre autres, la fonction de partition rotationnelle et  $\varepsilon_J^v$  est l'énergie du niveau rotationnel. La relation 2.14 n'est toutefois valable que dans le cas où les états rotationnels sont en équilibre de Boltzmann. Il est possible de récrire la relation 2.14 de façon à en déduire simplement la température de rotation grâce à la forme suivante sur laquelle nous reviendrons ultérieurement dans cette section :

$$\ln\left(\frac{I_{JJ'}}{S_{JJ'} \nu_{JJ'}}\right) = \frac{-1}{k_B T_{rot}} \varepsilon_J^v + Cte. \quad (2.15)$$

Une relation entre l'excitation des molécules et  $T_{rot}$  n'est toutefois pas suffisante

pour considérer nos mesures valables, il est également nécessaire de s'assurer que la relation  $T_{rot} = T_g$  est respectée. Nous utilisons justement la température de rotation puisque, à haute pression, il existe un fort couplage entre les degrés de liberté de translation et ceux de rotation. Ainsi, notre démarche est valide dans le cas où, en plus d'avoir l'équilibre de Boltzmann entre les niveaux rotationnels (équation 2.14), deux autres conditions sont respectées.

D'abord, les molécules thermométriques doivent subir suffisamment de collisions pour qu'il y ait un transfert rapide de leur énergie de rotation en énergie de translation (et vice-versa). Ensuite, les collisions entre ces molécules et les atomes de la décharge doivent être en nombre suffisant pour qu'il y ait un échange rapide entre l'énergie de rotation de l'espèce thermométrique et l'énergie de translation des neutres du plasma. Il est généralement admis que ces deux dernières conditions sont respectées dans le cas d'une décharge haute pression (typiquement  $P > 200$  torrs pour le radical  $OH^-$ ), ces plasmas étant plus collisionnels que ceux à basse pression[12].

Dans la littérature, les espèces thermométriques les plus utilisées sont  $N_2$ ,  $N_2^+$  et  $OH^-$ . La bande (0,0) du  $N_2^+$  est très souvent utilisée car, au contraire des autres, elle est souvent observable même lorsque l'azote est présent à l'état de traces. Pour nos travaux, nous nous sommes limités à l'azote ionisé et au radical  $OH^-$ . Pour le radical  $OH^-$ , nous avons utilisé la branche  $Q_1$ , dont la tête de bande est située à 307,844 nm, des raie  $Q_{1-4}$  à  $Q_{1-14}$  (c.f. figure 2.7). Les valeurs et probabilités des transitions considérées sont tabulées par Dieke et Crosswhite[17]. Pour l'azote ionisé, nous avons utilisé la branche P de la bande (0,0) dont la tête de bande est située à 391,4 nm de  $P_{24}$  à  $P_{34}$  (c.f. figure 2.8). Dans ce cas, la température du gaz est obtenue grâce à la courbe  $\ln\left(\frac{I(r)}{K}\right) = f(K(K+1))$  pour laquelle la valeur de la pente est égale à  $-2,983/T_g$ [18, 19]. Dans cette équation, K est le nombre quantique rotationnel du niveau inférieur.

Pour le radical  $OH^-$ , nous avons dû introduire de la vapeur d'eau à l'état de trace dans le plasma alors que l'intérêt du  $N_2^+$  provient du fait qu'il n'était pas nécessaire de doper notre système, les impuretés dans l'argon étant suffisantes pour l'obtention des spectres. Les spectres rotationnels de ces espèces sont présentés aux figures 2.7 et 2.8.

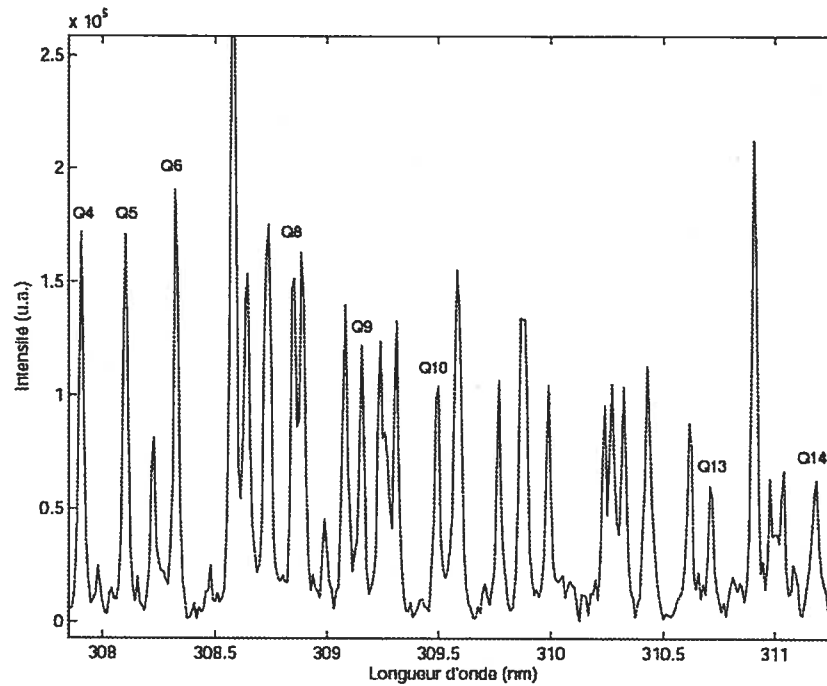


FIG. 2.7 – Bande  $Q_1$  du spectre rotationnel du radical  $OH^-$  pour un débit d'argon de 3.5 L/min, une pression de 700 torrs et une puissance absorbée par le plasma de 230 W.

La relation 2.15 nous permet de tracer un diagramme dit de Boltzmann représentant l'intensité des raies du spectre rotationnel dont la pente est égale à  $\frac{-1}{k_B T_{rot}}$ . Celui du radical  $OH^-$  est présenté à la figure 2.9. Le comportement de ces mesures étant clairement linéaire, nous pouvons supposer que, même si le plasma n'est pas à l'ETL, les différents niveaux rotationnels sont en équilibre de Boltzmann, donc que la relation 2.14 est respectée.



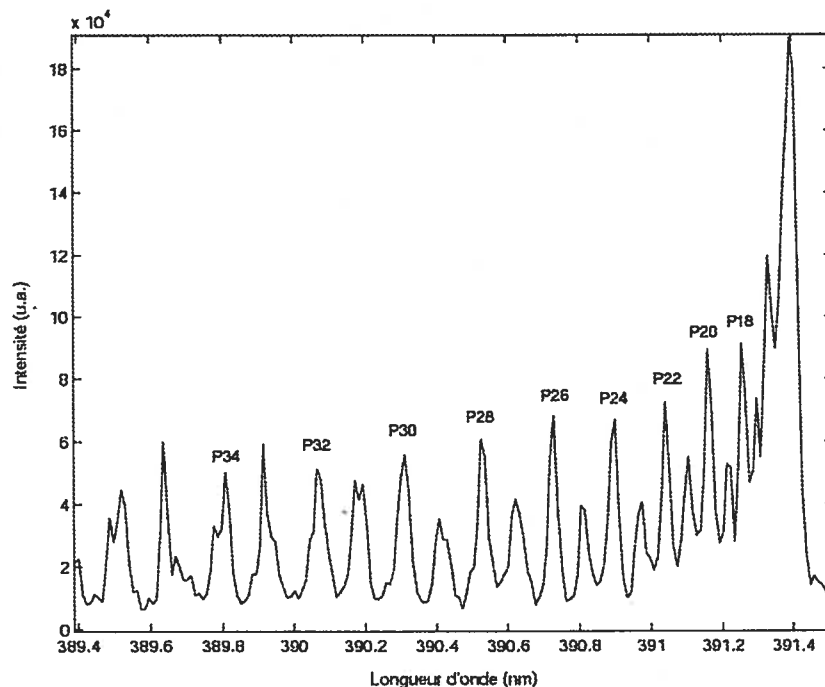


FIG. 2.8 – Bande P du spectre rotationnel (0,0) de l'ion  $N_2^+$  pour un débit d'argon de 3.5 L/min, une pression de 500 torrs et une puissance absorbée par le plasma de 224 W.

En utilisant la méthode inhérente au radical  $N_2^+$ , les températures que nous avons obtenues divergent de plus de 1000 K (donc de plus de 50%) par rapport à celles du radical  $OH^-$ . Cette situation n'est guère surprenante, puisque beaucoup d'auteurs rapportent de tels écarts entre leurs mesures de température avec  $OH^-$  et les espèces de l'azote. Par exemple, la figure 2.10 représente les résultats de Hasegawa et Winefordner pour une décharge ICP d'argon [13], une figure typique démontrant les écarts de température entre les deux méthodes de calcul. Dans ce cas, l'écart atteint jusqu'à 2000 K. Les raisons de cet écart demeurent toutefois à être expliquées.

La figure 2.8 nous indique que le spectre du radical  $N_2^+$  est plus difficile à utiliser que celui du radical  $OH^-$ . En effet, celui-ci nécessite une excellente résolution de façon à limiter la queue de raie de la tête de bande qui, dans le cas de la figure

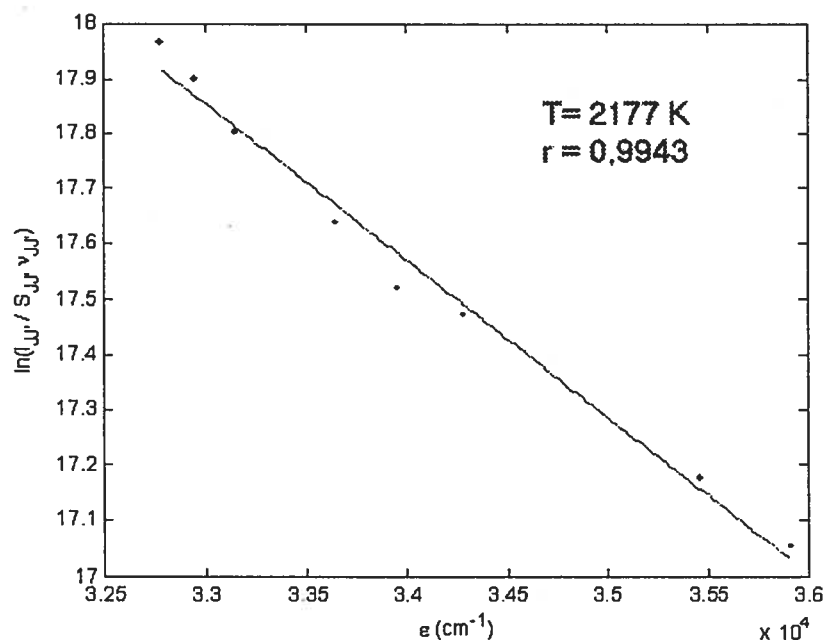


FIG. 2.9 – Diagramme de Boltzmann des états rotationnels du radical OH pour un débit d'argon de 3.5 L/min, une pression de 700 torrs et une puissance absorbée par le plasma de 230 W.

2.8, nous oblige à tracer le diagramme de Boltzmann en omettant les raies P18 à P22. De plus, les raies P32 et P34 sont des doublets souvent très mal résolus, ce qui peut nous empêcher de les considérer ou ce qui ajoute à l'erreur de nos analyses. L'utilisation du spectre rotationnel du  $N_2^+$  nécessite donc une excellente résolution ou ne permettent un diagramme de Boltzmann qu'avec un nombre de points très limité. Pour sa part, le spectre du  $OH^-$  possède des raies plus facile à résoudre en omettant les raies Q11 et Q12 (qui ne sont pas indiquées sur la figure 2.7) qui font partie d'un doublet qu'il nous était impossible de résoudre avec notre spectromètre. Ces raies ne sont toutefois pas essentielles pour tracer le diagramme de Boltzmann, puisqu'il est possible de les omettre tout en conservant un nombre important de point expérimentaux.

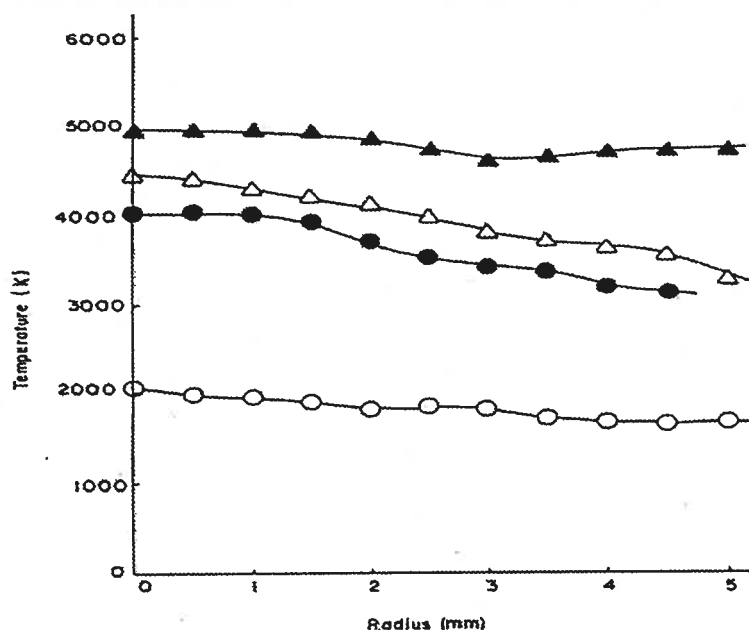


FIG. 2.10 – Comparaison de  $T_g$  obtenu avec l'utilisation du  $N_2$  et du  $OH^-$  pour une décharge ICP d'argon. Dans cette figure, les températures sont : (●)  $T_{rot}$  du  $N_2$ , (○)  $T_{rot}$  du  $OH^-$ , ( $\Delta$ )  $T_{vib}$  du  $N_2$ , la dernière courbe ( $\blacktriangle$ ) représentant la température d'excitation de l'argon.[13]

La figure 2.11 présente un diagramme de Boltzmann mesuré pour le  $N_2^+$ . Nous y remarquons généralement des comportements beaucoup moins linéaires que ceux obtenus avec le radical  $OH^-$  qui présente des coefficients de corrélation qui sont presque tous supérieurs à 0,990. Dans le cas des diagrammes de Boltzmann issus des spectres rotationnels du radical  $N_2^+$ , la figure 2.11 représente notre meilleure corrélation et les coefficients se situent en moyenne à 0,924. Cette plus faible corrélation provient certainement du fait que les spectres de rotation du  $N_2^+$  sont plus difficiles à analyser, mais un écart aussi grand suggère également que les niveaux rotationnels du  $N_2^+$  s'écartent davantage de l'équilibre de Boltzmann que ceux du  $OH^-$ , donc que les valeurs de  $T_{rot}$  du radical  $N_2^+$  s'apparentent moins à celles de  $T_g$ .

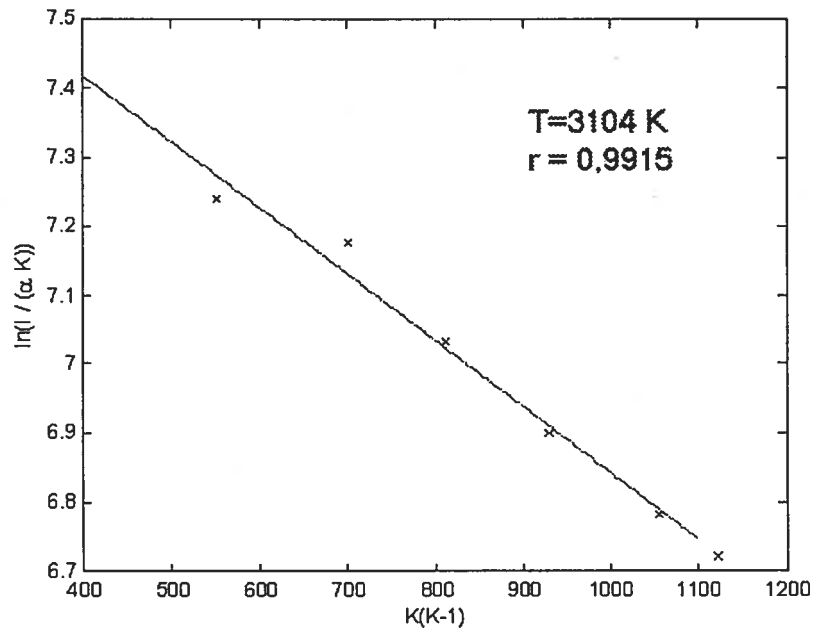


FIG. 2.11 – Diagramme de Boltzmann des états rotationnels de la molécule  $N_2^+$  pour un débit d'argon de 3.5 L/min, une pression de 500 torrs et une puissance absorbée par le plasma de 224 W. Il est à noter que le coefficient de régression de 0,9915 est exceptionnellement élevé comparativement aux autres diagrammes de Boltzmann issus du  $N_2^+$  et constitue notre meilleur ajustement.

Ainsi, toutes les mesures de température des neutres présentées à la section suivante seront donc issues de la température de rotation du radical  $OH^-$ , ces mesures étant plus précises et plus voisines de l'équilibre de Boltzmann.

## 2.8 Résultats : température des neutres

Dans cette section, nous présentons les résultats de température du gaz obtenus grâce à la température de rotation du radical  $OH^-$ , tel qu'explicité dans la section précédente. Toutefois, tous les spectres des états rotationnels obtenus contenaient un continuum d'émission que nous avons dû soustraire avant d'effectuer les diagrammes de Boltzmann.

Le continuum d'émission peut provenir de plusieurs facteurs différents comme le rayonnement du corps noir ou l'effet Bremsstrahlung. Toutefois, dans nos conditions, le facteur le plus susceptible de créer un continuum d'émission est la recombinaison en volume. En effet, un électron libre peut à tout moment entrer dans le champ coulombien d'un ion et y être suffisamment attiré pour se recombiner avec celui-ci. Dans ce cas, l'électron passera à un niveau quantique lié  $n_i$  et émettra un photon d'énergie :

$$h\nu = E_c + |E_{n_i}|, \quad (2.16)$$

où  $E_c$  est l'énergie cinétique de l'électron ( $\frac{1}{2}m_e v^2$ ) et  $|E_{n_i}|$  est la valeur absolue de l'énergie de l'état lié  $n_i$ . Il y aura donc création d'un continuum d'énergie de forme semblable à celle de la FDEE et dont la position du maximum variera avec l'énergie moyenne des électrons. Dans toutes nos mesures, nous avons pu approximer le continuum par une droite et nous avons soustrait cette droite des spectres rotationnels.

La figure 2.12 présente l'influence de la pression de l'enceinte et de la puissance absorbée par le plasma sur la température du gaz pour un débit de 3.5 L/min. Il est à noter que ces résultats représentent une valeur de  $T_g$  moyennée sur le plasma, puisque le signal émanant de la décharge a été recueilli avec une fibre optique et n'a pas été résolu spatialement. Deux problèmes nous empêchaient de résoudre spatialement la température des neutres. D'abord, étant donné le grand diamètre de la chambre, la fibre optique est située trop loin du plasma ce qui occasionne des diffi-

cultés expérimentales. Par exemple, pour obtenir une résolution spatiale, il faudrait réduire l'angle de collection de la fibre, résultant en un signal très faible. Ensuite, tel qu'indiqué précédemment, le plasma est beaucoup trop instable pour que des mesures de températures locales aient une quelconque valeur, celles-ci devant probablement fluctuer de manière importante en fonction du temps. Pour toutes les mesures présentées dans cette section et dans la suivante, la fibre optique est placée à environ 2 cm au dessus de la buse. La lumière recueillie par la fibre optique étant une moyenne sur le plasma, même si ce dernier est très inhomogène, une variation de température recueillie par la fibre représentera le changement moyen de température des neutres du plasma, d'autant plus que les plasmas étant des milieux à comportement collectif, une hausse de la température moyenne signifie généralement une hausse de température des neutres partout dans le plasma (mais peut-être pas de façon uniforme).

Les températures obtenues varient entre 750 et 2300 K. La figure 2.12 nous indique que la pression n'a pratiquement pas d'influence sur  $T_g$ . Nous croyons que cela est dû à la faible plage de pression explorée (500-700 torrs). De plus, le fait que les trois courbes se superposent bien nous démontre que, non seulement la pression n'a pas d'influence notable sur  $T_g$ , mais qu'en plus nos résultats sont reproductibles.

La variation de  $T_g$  est plus notable avec la puissance absorbée par le plasma. La température croît rapidement jusqu'à 225 W puis beaucoup plus lentement au delà.

La variation de  $T_g$  en fonction du débit d'argon est représentée à la figure 2.13 pour une pression de 600 torrs et une puissance absorbée par le plasma de 280 W. Nous pouvons remarquer que dans le domaine étudié, le débit n'a que très peu d'influence sur la température du gaz.

L'augmentation de  $T_g$  avec la puissance absorbée par le plasma n'est pas surprenante. Elle peut se comprendre par un accroissement de la quantité d'énergie transférée par les électrons au gaz par le biais des collisions élastiques. En effet, lorsque la puissance augmente et que le volume de plasma demeure constant, la

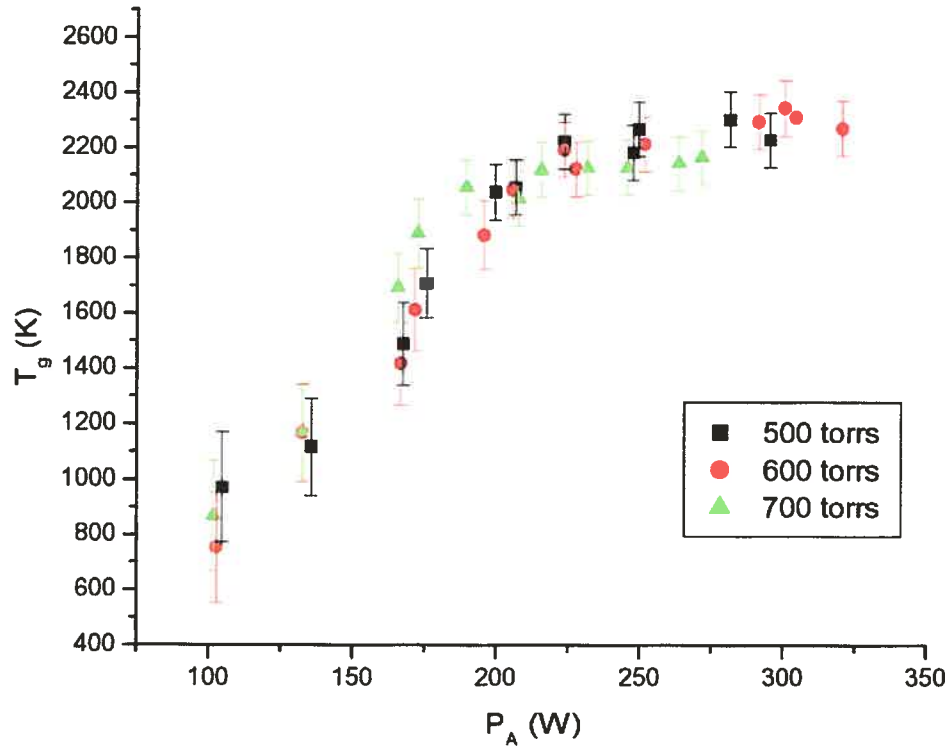


FIG. 2.12 – Variation de la température du gaz selon la pression et la puissance absorbée par le plasma. Ces mesures sont issues d'un plasma d'argon avec un débit de gaz de 3.5 L/min.

densité électronique croît. Il en résulte que le nombre de collisions électroniques par unité de volume et par unité de temps  $n_e \nu_{e-n}$  augmente. Dans l'expression précédente, en supposant une FDEE de forme maxwellienne,  $\nu_{e-n}$  est la fréquence de collision électron-neutre donnée par[16] :

$$\nu_{e-n}[s^{-1}] = 1.84 \times 10^{-8} T_e^{3/2} [eV] N [cm^{-3}], \quad (2.17)$$

où N est la densité des atomes neutres.

L'augmentation de la puissance absorbée par le plasma peut aussi conduire à une

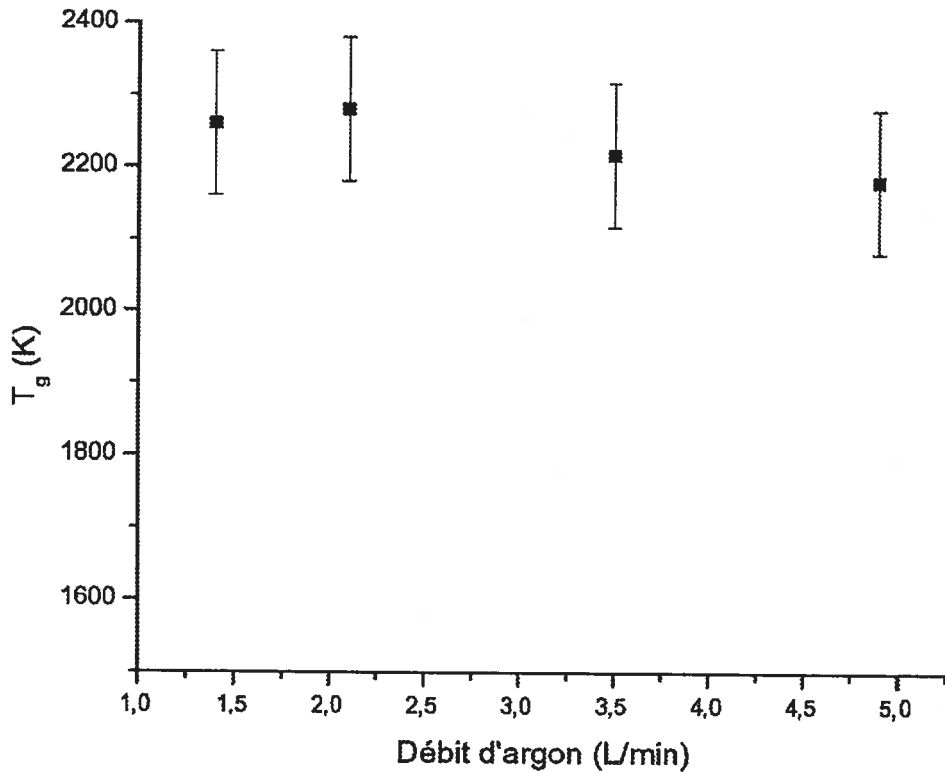


FIG. 2.13 – Variation de la température du gaz selon le débit d'argon. Dans ce cas,  $P = 600$  torrs et  $P_a = 280$  W.

augmentation de la température électronique, ce qui favorise également l'augmentation de  $T_g$  en accroissant la fréquence de collision électron-neutre. En effet, puisque l'augmentation de  $P_a$  n'allonge pas la colonne de plasma, il est probable qu'elle y exerce une hausse de la puissance absorbée par électron  $\theta$ , donc de la température électronique.

Des mesures de la densité électronique de la décharge pourraient nous permettre de mieux comprendre son implication sur la hausse de  $T_g$ . Toutefois, il nous est impossible actuellement de procéder à des mesures de  $n_e$ . En effet, la décharge TIAGO contient une faible concentration d'azote dont le spectre moléculaire se



superpose à celui des raies sujettes à l'effet Stark, notamment la raie  $H_\beta$  à 486,13 nm et une raie d'argon à 451,07 nm. De plus, il est également probable que l'azote détruit les différents niveaux excités à l'origine de ces raies[15]. Des mesures de densité électronique nécessiteraient donc une réduction considérable, voire une élimination totale de la quantité d'azote présente dans la décharge, ce qui exigerait une bien meilleure étanchéité du système et un système de pompage plus performant.

## 2.9 Influence du graphite sur la température des neutres du plasma

Puisque, pour la fabrication de NTC, nous travaillerons avec un bloc de graphite à l'intérieur de l'enceinte, il est important de déterminer si cet ajout influence d'une quelconque façon les propriétés du plasma. Nous avons donc mesuré la température des neutres du plasma avec la présence du graphite dans l'enceinte, le bloc de graphite étant placé à 4.3 cm de la buse. Ces mesures sont indiquées à la figure 2.14, comparant  $T_g$  avec et sans graphite pour une décharge d'argon d'un débit de 3.5 L/min et une pression de 600 torrs. Nous remarquons que l'ajout du graphite dans l'enceinte contribue à une légère diminution de  $T_g$ . La figure 2.12 nous ayant démontré que les résultats obtenus sont très reproductibles, il est possible de supposer que l'écart entre les deux courbes est de nature physique et n'est pas seulement dû à l'incertitude.

L'explication de cet écart peut venir du fait que le carbone possède un seuil d'ionisation plus faible que l'argon. L'introduction d'espèces à faible seuil d'ionisation dans un plasma résulte en une plus faible température électronique parce que la fréquence d'ionisation n'a pas à être aussi grande pour conserver les particules. Une telle diminution de  $T_e$  aura comme conséquence une baisse de la température des neutres puisque, tel que mentionné précédemment, le gain énergétique des neutres se fait grâce aux collisions élastiques électron-neutre.

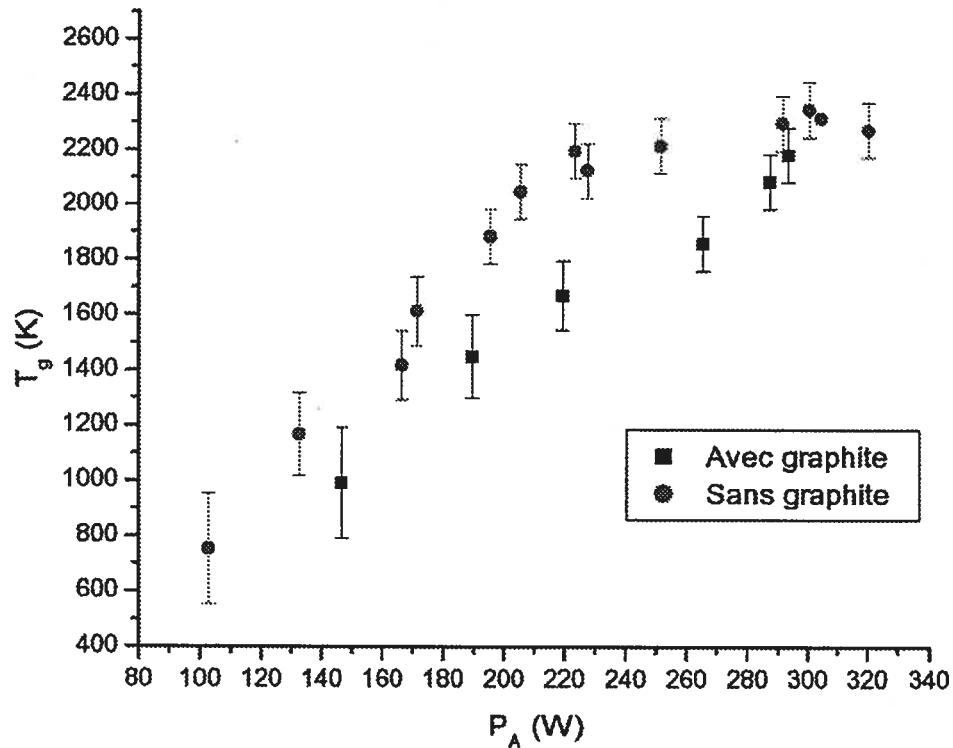


FIG. 2.14 – Variation de la température du gaz avec et sans graphite pour une pression de 600 torrs et un débit d'argon de 3.5 L/min.

Un tel changement résulterait également en une augmentation de la densité électronique. Ainsi, des mesures de densité électronique pourraient permettre d'appuyer cette hypothèse. Malheureusement, tel que mentionné précédemment, il nous a été impossible, à ce jour, de procéder à de telles mesures.

Bien que la figure 2.14 nous indique un léger écart systématique entre les deux courbes, celui-ci n'est pas très significatif. Ainsi, dans l'hypothèse où nous ferions un jour des nanotubes de carbone avec ce système, la variation de température ne semble pas suffisante pour que l'introduction du carbone dans le système ait un impact majeur sur les propriétés du plasma, donc sur la synthèse des NTC.

# Bibliographie

- [1] Cobine, J.D., Wilbur, D.A., J. Appl. Phys. **22**, 835 (1951).
- [2] Schmidt, W., Elektron. Rundschau **3**, 404 (1959).
- [3] Moisan M., Zakrzewski, Z., Rostaing, J.C., Plasma Sources Sci. and Technol. **10**, 387 (2001).
- [4] Kabouzi, Y., Thèse de doctorat, Département de Physique, Université de Montréal (2003).
- [5] Maximov A.V., Schlüter, H., Phys. Scripta. **65**, 263 (2002).
- [6] Castaños-Martinez, E., Mémoire de maîtrise, Département de Physique, Université de Montréal (2004).
- [7] Eletsii, A. V., and Smirnov, B. M., Zh. Tekh. Fiz. **40**, 1682 (1970) [Sov. Phys. Tech. Phys. **15**, 1308 (1971)].
- [8] Elenbaas, W., *The High Pressure Mercury Vapor Discharge*, North-Holland, Amsterdam, 1951.
- [9] Petrov, G.M. and Ferreira, C.M., Phys. Rev. E **59**, 3571 (1999).
- [10] Golubovskii, Yu. B. and Sonneburg, R., Zh. Tekh. Fiz. **49**, 302 (1979) [Sov. Phys. Tech. Phys. **24** (2), 177 (1979)].
- [11] Gardiol, F.E., *Introduction to Microwaves*, Artech House, 1984.
- [12] Lévesque, S., Thèse de doctorat, Département de physique, Université de Montréal (1991).

- [13] Hasegawa, T., Winefordner, J.D., *Spectrochimica Acta* **42B**, 637 (1987).
- [14] Delcroix, J-L., Bers, A., *Physique des plasmas*, InterEditions et CNRS Éditions, Paris, 1994.
- [15] Boudam, K., Mémoire de maîtrise, Département de Physique, Université de Montréal (2002).
- [16] Castaños-Martinez, E., Kabouzi, Y., Makasheva, K., Moisan, M., *Phys. Rev. E* **70**, 066450-1 (2004).
- [17] Dieke, G.H., Crosswhite, H.M., *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2**, 97 (1962).
- [18] Abdellah, M.H., Mermét, J.M., *Spectrochim. Acta Part B* **37**, 391 (1981).
- [19] Coster, V.D., Brons, H.H., *Z Phys.* **73**, 747 (1932).

# Chapitre 3

## Couplage TIAGO - laser

L'intérêt premier du système couplant la décharge micro-onde avec un laser est l'étude de l'influence de la torche sur le plasma d'ablation. Ainsi, en changeant le milieu de relaxation du plasma d'ablation, il y aura nécessairement des changements aux propriétés de ce dernier. Le chapitre 3 portera donc sur ce sujet, principalement sur l'évolution des raies de carbone qui y sont associées.

Ce couplage s'inscrit dans l'optique de fabriquer des nanotubes de carbone en utilisant le faisceau laser pour ablater le carbone et la TIAGO comme milieu de relaxation contrôlée, de façon à en favoriser la synthèse.

Nous présenterons d'abord les mécanismes associés à l'interaction entre le laser et la matière, ainsi que ceux reliés à l'interaction entre le laser et le plasma d'ablation ainsi créé. Ensuite, nous présenterons les différents résultats obtenus par spectroscopie d'émission pour décrire l'effet du couplage entre les deux plasmas.

### 3.1 Montage expérimental

Le montage utilisé pour coupler le plasma micro-onde au laser est schématisé sur la figure 3.1.

Pour ablater la cible de graphite, nous utilisons un laser à excimères XeCl d'une

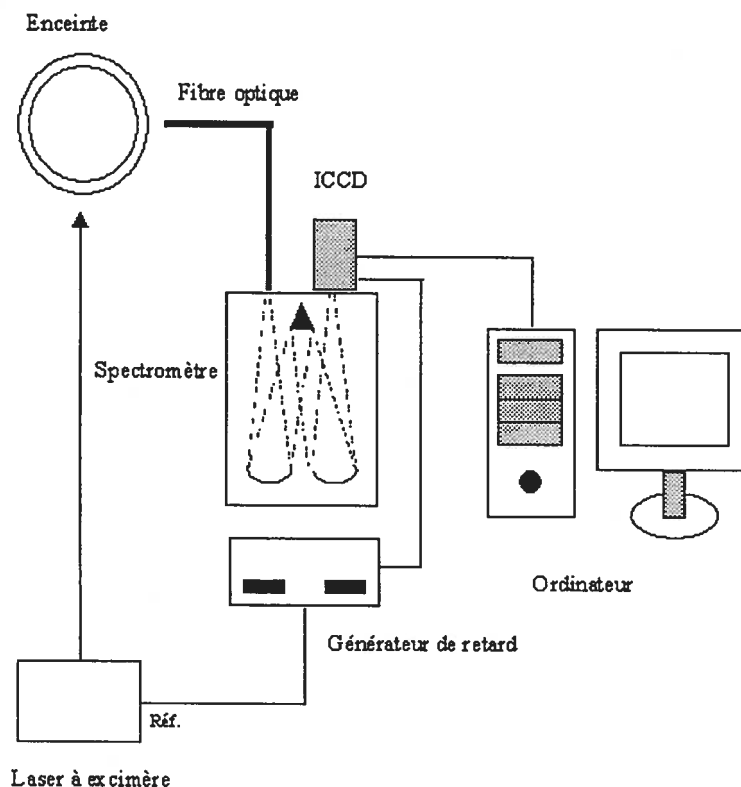


FIG. 3.1 – Dispositif de caractérisation et utilisation du laser.

longueur d'onde de 308 nm, d'une durée d'impulsion de 10 ns à une fluence sur cible d'environ  $2 \text{ J/cm}^2$ . Un système de lentilles permet de focaliser le faisceau au point du graphite exposé à la colonne du plasma micro-onde (c.f. figure 3.2). Les tirs laser sont effectués à une fréquence variant entre 2 et 5 hertz.

Tout comme celui produit par la TIAGO, le plasma d'ablation a des dimensions réduites qui laissent peu de place aux diagnostics autres que la spectroscopie d'émission. C'est pourquoi le dispositif de caractérisation est essentiellement le même que celui présenté au chapitre 2, à l'exception d'un générateur de retard qui contrôle maintenant le signal de déclenchement et d'arrêt de la ICCD. Un signal de référence est envoyé du laser au générateur de retard, ce qui permet de déclencher la caméra à un instant donné après l'impulsion du laser et de fixer un temps d'acquisition donné,

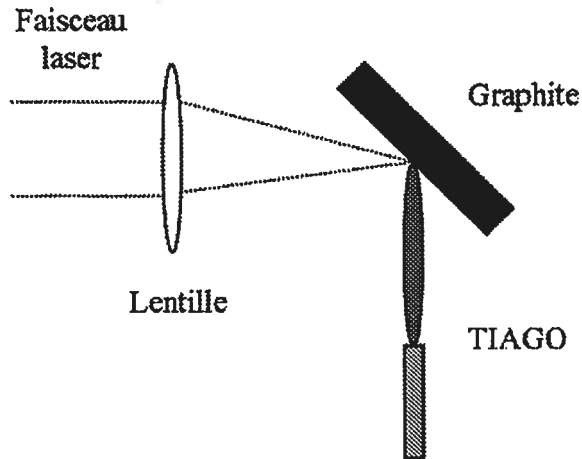


FIG. 3.2 – Couplage entre la TIAGO et le plasma d’ablation.

donc de résoudre temporellement le signal, ce qui est essentiel pour caractériser le plasma en extinction et ce qui permet d’éliminer le continuum d’émission présent directement après la création du plasma tel que nous l’exposerons à la section suivante. Enfin, le générateur de retard nous a permis de mesurer l’évolution temporelle d’une raie de carbone, ce qui sera présenté à la section 3.5.

## 3.2 Interaction laser-matière

L’ajout à notre système d’un faisceau laser ayant pour but l’ablation du morceau de graphique nous amène à discuter non seulement de l’interaction entre le faisceau et la cible durant le l’impulsion, mais également de l’évolution du plasma d’ablation créé par cette interaction.

### 3.2.1 Le chauffage de la cible

Quand une impulsion laser de fluence suffisante pour ablater le matériau (environ  $0.5J/cm^2$ ) frappe une cible, la majorité de son énergie est absorbée dans le

matériau. Cette absorption a lieu par l'intermédiaire des électrons libres qui y sont présents et transforme ainsi l'énergie de l'impulsion en énergie cinétique. Dans le cas des diélectriques, le chauffage de la cible est précédé de la création d'électrons libres provenant du passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Cette absorption a lieu sur une distance appelée épaisseur de peau (ce que nous avons déjà vu au chapitre 2), laquelle varie selon la longueur d'onde du faisceau et le coefficient d'absorption du matériau. Par la suite, les électrons libres diffusent et transmettent leur énergie aux atomes par collisions inélastiques tout en les ionisant, d'où la création d'une réaction en chaîne appelée avalanche thermique. Il y a donc chauffage de la cible sur la distance de diffusion des électrons, ce qui mène éventuellement à la vaporisation du matériau.

Ce chauffage varie considérablement selon la durée de l'impulsion laser. Ainsi, une impulsion longue ( $> 100$  ps) conduit à une longueur de diffusion supérieure à l'épaisseur de peau. De plus, il y a liquéfaction et vaporisation de la cible pendant l'impulsion et création d'un plasma (la plume d'ablation) qui lui-même interagit avec l'impulsion et la cible. Dans le cas des impulsions courtes et ultra-courtes ( $< 100$  ps), la vaporisation conduit la cible directement de l'état solide à l'état plasma (sans qu'il y ait passage par une phase liquide) [2]. De plus, ces impulsions sont trop courtes pour qu'il y ait interaction laser-plasma, la durée nécessaire à la vaporisation de la cible étant plus longue que la durée de l'impulsion. Le problème de la séparation entre la matière ablatée et la cible non ablatée en régime de très courte impulsion a aussi été examiné dans [1]. Cette description étant assez sommaire, il est possible de trouver de plus amples informations sur l'absorption de l'énergie laser par les matériaux dans les ouvrages de Weyl[3] et de von Allmen et Blatter[4].

### 3.2.2 Évolution du plasma d'ablation

La figure 3.3 représente les différentes zones de l'interaction laser-matière après la création du plasma et avant que ne se termine l'impulsion. Quatre zones différentes



sont représentées selon la distance par rapport au front d'ablation, les deux premières faisant partie de la cible et les deux dernières correspondant au plasma d'ablation.

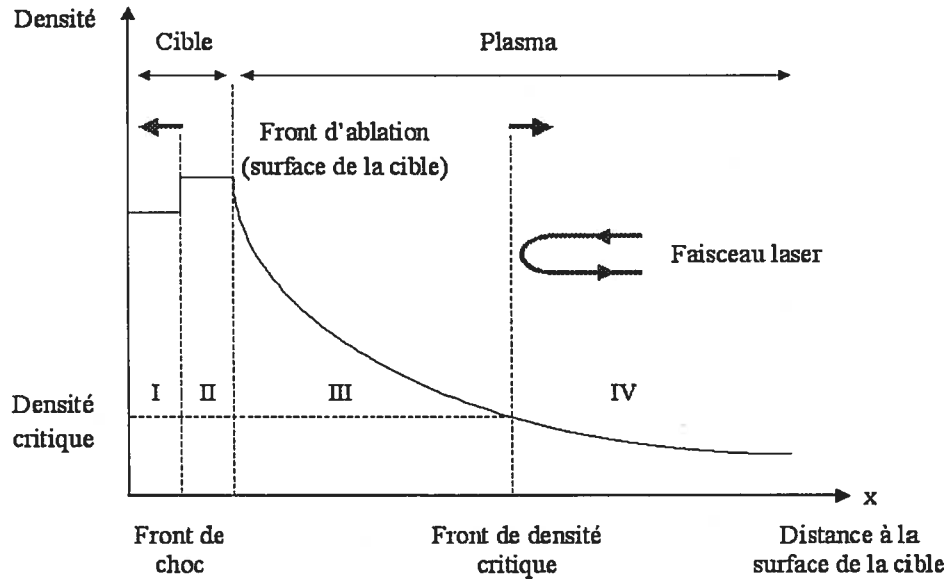


FIG. 3.3 – Représentation des différentes zones d'interaction après formation d'un plasma d'ablation : (I) zone non perturbée, (II) zone sous le choc, (III) zone sur-dense, (IV) couronne. D'après [5].

La zone IV, appelée couronne, correspond à la partie de la plume qui absorbe l'énergie du laser. En effet, tant que dure l'impulsion, le plasma verra sa température et sa densité électronique augmenter grâce à cette absorption. Dans ce cas, la variation de densité électronique obéit à l'équation[3] :

$$\frac{dn_e}{dt} = \nu_i n_e + W_m I^m n - \nu_a n_e - \nu_R n_e + \nabla (D \nabla n_e), \quad (3.1)$$

où  $W_m$  est le coefficient d'ionisation multiphotonique,  $I$  l'irradiance du laser,  $m$  le nombre de photons nécessaires à l'ionisation multiphotonique (donc équivaut à

la partie entière de  $\frac{E_1}{h\nu} + 1$ ) et où  $\nu_i$ ,  $\nu_a$  et  $\nu_R$ , sont respectivement les fréquences d'ionisation par collision électronique, d'attachement et de recombinaison. Finalement,  $D$  est le coefficient de diffusion des électrons. Ainsi, deux processus permettent l'ionisation de nouveaux atomes, donc l'augmentation de la densité électronique. Le processus d'ionisation dominant dans le cas d'un plasma à haute pression où les collisions sont importantes est un gain d'énergie électronique par effet Bremsstrahlung inverse (BI). Ce mécanisme se traduit par l'augmentation de l'énergie cinétique d'un électron placé dans un gaz ou un solide par l'absorption d'un photon, à l'inverse de l'effet Bremsstrahlung correspondant à l'émission de radiation lors du freinage d'un électron. Pour des plasmas d'ablation de température d'excitation inférieure à 10 000 K, l'effet BI électrons-neutres dipolaire domine et le coefficient d'absorption du rayonnement laser est donné par[6] :

$$k_{BI} = \left[ 1 - \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{k_B T}\right) \right] n_e \sum_i Q_i n_i, \quad (3.2)$$

où  $\omega$  est la pulsation du laser,  $Q_i$  la section efficace de l'absorption d'un photon de longueur d'onde  $\lambda$  par un électron pendant une collision avec l'atome  $i$  et  $n_i$  la densité de l'espèce neutre  $i$ .

Le second effet, appelé ionisation multiphotonique, survient lorsque l'absorption rapide par un atome de plusieurs photons en permet l'ionisation. Cet effet diminue en importance avec l'augmentation de la longueur d'onde de l'impulsion et domine dans les plasmas peu collisionnels.

Les électrons primaires créés par l'ionisation des atomes sont à leur tour accélérés par effet BI et ionisent de nouveaux atomes créant ainsi de nouveaux électrons, processus appelé cascade électronique qui est responsable d'une augmentation rapide du degré d'ionisation et de la densité électronique du plasma. Selon Barchukov et al.[7], pour qu'une cascade électronique se développe dans un gaz, l'augmentation de l'énergie des électrons libres résultant de l'effet BI doit être supérieure à celle perdue par collisions élastiques  $\left(\frac{\partial E_{libre}}{\partial t}\right)_{BI} > \left(\frac{\partial E_{libre}}{\partial t}\right)_s$ . Cette condition peut s'exprimer

sous la forme :

$$\frac{4\pi e^2 I}{m_e c \omega^2} \nu_{eff} > 2m_e \nu_{eff} \frac{E_1}{M}, \quad (3.3)$$

où  $\nu_{eff}$  est la fréquence effective de collisions électrons-neutres tandis que  $E_1$  et  $M$  sont respectivement l'énergie de première ionisation et la masse atomique (ou moléculaire) de la particule neutre. Dans cette équation  $\nu_{eff}$  représente bien la même valeur, mais n'a pas été simplifiée pour garder intact les parties gauche et droite de l'inéquation qui représentent respectivement  $(\frac{\partial E_{libre}}{\partial t})_{BI}$  et  $(\frac{\partial E_{libre}}{\partial t})_s$ .

Ce n'est toutefois pas l'ensemble du plasma qui absorbe la radiation laser. À partir d'un certain point appelé front de densité critique, la densité électronique du plasma devient trop grande pour permettre le passage de l'onde électromagnétique. En effet, la constante diélectrique  $\epsilon$  d'un plasma, dans l'hypothèse où il est isotrope et faiblement collisionnel, est donnée par[8] :

$$\epsilon = 1 - \frac{\omega_{pe}^2}{\omega^2}, \quad (3.4)$$

avec  $\omega_{pe}$  la pulsation électronique du plasma donnée par :

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}}, \quad (3.5)$$

où  $\omega$  est la pulsation de l'onde,  $e$  la charge élémentaire,  $m_e$  la masse de l'électron et  $\epsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide. Il existe ainsi une densité critique  $n_c$  pour laquelle la constante diélectrique du plasma est négative, donc pour laquelle le plasma devient opaque à l'onde électromagnétique. Par 3.4 et 3.5, nous trouvons une densité critique donnée par l'équation :

$$n_c = \frac{m_e \epsilon_0 \omega^2}{e^2}. \quad (3.6)$$

Ainsi, pour le laser à excimères à 308 nm, la densité critique est de  $1,18 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ . À titre de comparaison, la densité d'un bloc de graphite est généralement d'environ

$1,13 \times 10^{23} \text{ cm}^{-3}$ .

La zone III de la figure 3.3 représente cette portion du plasma appelée zone sur-dense ou sur-critique. L'onde qui en atteint la frontière y est réfléchiée et ne peut y pénétrer que sous forme d'onde évanescente, donc sur une profondeur de l'ordre de l'épaisseur de peau. Évidemment, le front de densité critique s'éloigne de la cible à mesure que la densité électronique du plasma augmente.

La zone II est la partie de la cible affectée par l'impulsion laser. Elle est appelée zone sous le choc. Après contact entre le faisceau et la cible, une onde de choc se propage vers l'arrière de cette dernière, augmentant ainsi la densité du matériau sur une certaine distance. Finalement, la zone I présente la portion de la cible non-perturbée, donc de densité normale.

Lorsque se termine l'impulsion laser, le plasma, tout en étant toujours en expansion, amorce sa phase d'extinction. Comme il n'existe plus aucun transfert d'énergie pour entretenir la plume, il se produit une diminution de la densité électronique selon les trois phénomènes de pertes associés aux derniers termes de l'équation 3.1, c'est-à-dire la recombinaison, l'attachement et la diffusion. Nous avons déjà mentionné la recombinaison qui est la captation d'un électron libre par un ion du plasma. L'attachement d'un électron par un gaz moléculaire est possible dans certains milieux ( $H_2, O_2, SF_6$ ), mais ne peut avoir lieu dans l'argon. Finalement, la diffusion représente le déplacement des électrons sous l'effet des gradients et varie grandement selon le gaz. Ces pertes de particules chargées s'accompagnent d'un refroidissement de la plume. Aux premiers instants, l'expansion de la plume est tellement rapide que le refroidissement est causé majoritairement par cette expansion. Par la suite, après son ralentissement, la recombinaison pourra jouer un rôle important dans l'extinction du plasma.

Les figures 3.4 et 3.5 représentent l'évolution temporelle de la densité électronique et de la température d'excitation d'un plasma d'ablation d'aluminium après la fin de l'impulsion laser[5]. La température d'excitation d'un plasma est celle résultant

de la loi de Boltzmann présentée au chapitre précédent (éq. 2.11). Elle a donc été déterminée par la méthode du diagramme de Boltzmann en utilisant des raies de fer neutres entre 372 et 377 nm. La densité électronique a été mesurée par effet Stark sur la raie ionique d'aluminium à 281,62 nm. Ces figures indiquent clairement qu'après l'impulsion, le plasma tend à s'éteindre, donc se refroidit graduellement tout en perdant des particules chargées. Bien que les valeurs de densité et de température soient différentes d'un matériau à l'autre, leur tendance est la même, peu importe le plasma d'ablation étudié.

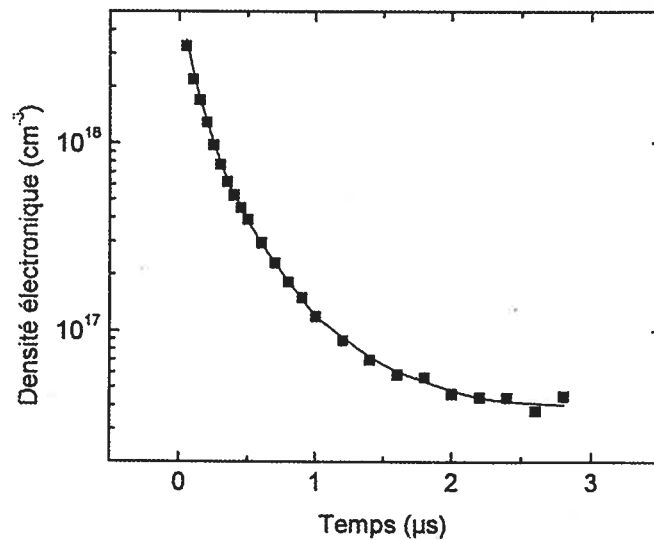


FIG. 3.4 – Évolution temporelle de la densité électronique d'un plasma d'ablation laser d'aluminium créé par un laser à excimères XeCl à une fluence de  $10 \text{ J/cm}^2$ . D'après [5].

Ce refroidissement graduel se manifeste par une évolution du signal recueilli par spectroscopie d'émission. Ainsi, immédiatement après la fin de l'impulsion, la densité électronique est trop importante pour percevoir quoi que ce soit autre que le continuum d'émission dont nous avons déjà discuté au chapitre précédent mais qui, cette fois, peut être causé autant par recombinaison que par effet Bremsstrahlung. Après que la densité électronique a diminué, des raies ioniques simplement ionisés

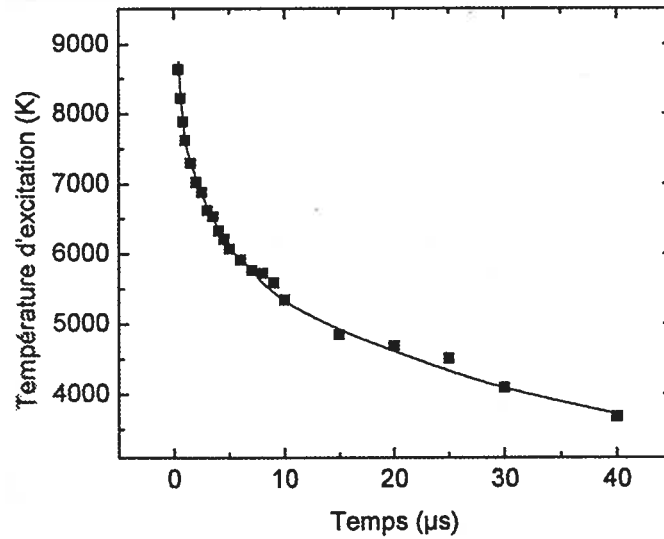


FIG. 3.5 – Évolution temporelle de la température d'excitation d'un plasma d'ablation laser d'aluminium créé par un laser à excimères XeCl à une fluence de  $10 J/cm^2$ . D'après [5].

apparaissent, les atomes ionisés plus d'une fois ayant déjà été recombinaison et n'étant donc plus visibles. Par la suite, apparaissent les raies neutres lorsque le refroidissement du plasma conduit à une densité d'atomes neutres suffisante. Il est à noter que les raies d'atomes simplement ionisés restent présentes très peu de temps (au plus quelques microsecondes) alors que les raies neutres demeurent visibles jusqu'à extinction complète du plasma d'ablation (plusieurs dizaines de microsecondes). Nous présenterons à la section 3.4 la durée de vie des raies de carbone que nous avons observées au cours de nos recherches.

### 3.3 Influence de l'atmosphère sur le plasma d'ablation

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence du milieu ambiant sur l'ablation des matériaux[11, 9] et sur les propriétés des plasmas d'ablation qui en résultent[10, 12, 13]. Tous ont noté une dépendance des propriétés du plasma selon la pression du milieu et la nature du gaz qui y est injecté.

Tout d'abord, la pression influence la forme du plasma[11]. Une faible pression favorise la diffusion et l'expansion de la plume est donc plus rapide. Ainsi, au lieu d'être confinée (1 à 2 mm) et hémisphérique comme c'est le cas sous environnement à pression atmosphérique, la plume présente une forme plus mince et plus longue s'étendant perpendiculairement à la surface de la cible sur une longueur pouvant atteindre plusieurs centimètres[14]. La pression influence aussi la température et la densité de la plume, Iida montre que la pression pour laquelle sont atteints le maximum de densité électronique et de température d'excitation varie selon le gaz utilisé[10]. Il fait aussi état d'une plus importante vaporisation de la cible à des pressions plus faibles, c'est-à-dire une quantité de matière ablatée plus importante.

Tous les auteurs indiquent que la nature du gaz ambiant influence les propriétés de la plume d'ablation. Plusieurs études ont comparé les résultats obtenus dans des atmosphères d'argon, d'hélium et d'azote. Toutefois, selon la méthode de diagnostic, le laser utilisé, la fluence, la pression et le temps d'observation, les résultats diffèrent notablement. Certaines méthodes conduisent ainsi à des densités électroniques et des températures toujours plus grandes pour un gaz en particulier (argon[10] ou air[13]), alors que d'autres conduisent à des résultats dans lesquels le gaz préférentiel varie selon la pression de l'enceinte[11]. Plusieurs auteurs ont indiqué l'influence possible de la conductivité thermique de ces différents gaz sur les propriétés du plasma, sans toutefois établir la nature précise de cette influence. Finalement, plusieurs auteurs ont remarqué l'influence du gaz ambiant et de la pression sur l'émission des raies

spectrales du plasma, notamment dans le cadre de la spectroscopie de plasma induit par laser (LIPS pour laser-induced plasma spectroscopy)[15, 16].

Toutes ces considérations démontrent le peu de compréhension actuelle des interactions entre la plume d'ablation et le milieu ambiant. Celle-ci est pourtant nécessaire non seulement pour la fabrication de nanotubes par vaporisation laser, mais également pour une multitude d'applications comme le LIPS, l'analyse chimique ou les dépôts de couches minces par ablation laser réactive ou non.

### **3.4 Influence de l'atmosphère de l'enceinte sur les spectres obtenus**

Nous avons mentionné à la section 3.2 qu'on pouvait distinguer trois périodes différentes pour caractériser la plume d'ablation : la présence du continuum, la présence des raies ioniques et la présence des raies neutres. Nous avons également mentionné à la section 3.3 l'influence de l'atmosphère sur l'intensité des spectres obtenus. Puisque nous utilisons une atmosphère contrôlée pour coupler l'impulsion laser à la TIAGO, il est intéressant de considérer l'impact de cette atmosphère sur les raies que nous désirons étudier, c'est-à-dire les raies CI à 247,85 nm et CII à 283.7 nm, de plus que l'impact de l'atmosphère sur le continuum d'émission. Ainsi, le tableau 3.1 indique le temps nécessaire à l'apparition des différentes raies, ainsi que celui de leur disparition (lorsque l'intensité atteint moins de 1% de la valeur initiale). Dans ce tableau, le temps 0 est associé à la réception par le générateur de délai du signal de référence provenant du laser. Le tableau indique clairement la présence du continuum, de la raie ionique et de la raie neutre apparaissant tel que prévu dans l'ordre mentionné précédemment.

De plus, la figure 3.6 compare la raie de CII à 283.7 nm dans une fenêtre temporelle de 150 à 350 ns après le déclenchement du laser. Il s'agit d'une comparaison entre l'air libre et l'atmosphère que nous utilisons lors de l'usage de la TIAGO (argon



	Atmosphère d'argon		Atmosphère d'air	
	Apparition (ns)	Disparition (ns)	Apparition (ns)	Disparition (ns)
Continuum	0	350	0	250
CII-283.7 nm	150	1000	150	450
CI-247,85 nm	400	12 500	400	4500

TAB. 3.1 – Instant d'apparition et durée de vie des deux raies étudiées selon l'atmosphère régnant dans l'enceinte. La fin de la vie d'une raie a été fixée à 1% de sa valeur initiale.

à 700 torrs). Nous remarquons que, non seulement la raie de CII est plus importante dans l'atmosphère d'argon, mais que le continuum est également de 2 à 3 fois plus grand que celui mesuré dans l'air.

L'analyse du continuum peut s'avérer fort intéressante. Ainsi, celui-ci étant le résultat de deux phénomènes reliés aux électrons, l'effet Bremsstrahlung et la recombinaison, les variations de l'intensité du continuum sont une indication de celles de la densité et de la température électronique [17, 18]. En effet, dans le cas d'une plume d'ablation en atmosphère de haute pression, les collisions étant nombreuses, le gain d'énergie se fait essentiellement par effet BI et les ionisations multiphotoniques sont peu nombreuses. De plus, tel que vu dans l'équation 3.2, le coefficient d'absorption de la radiation par effet BI étant fonction de la densité électronique, plus  $n_e$  augmente, plus l'absorption de la radiation sera importante. Finalement, dans un plasma fortement collisionnel, l'équation de Saha (équation 2.12) nous indique que la température du plasma augmente avec la densité électronique. Nous pouvons donc supposer que l'intensité du continuum d'émission est également une fonction croissante de la température du plasma.

La figure 3.6 nous indique que la densité électronique et la température de la plume d'ablation sont supérieures dans l'atmosphère d'argon par rapport à l'air. Deux facteurs peuvent expliquer ce résultat. Soit la densité électronique et la tempéra-

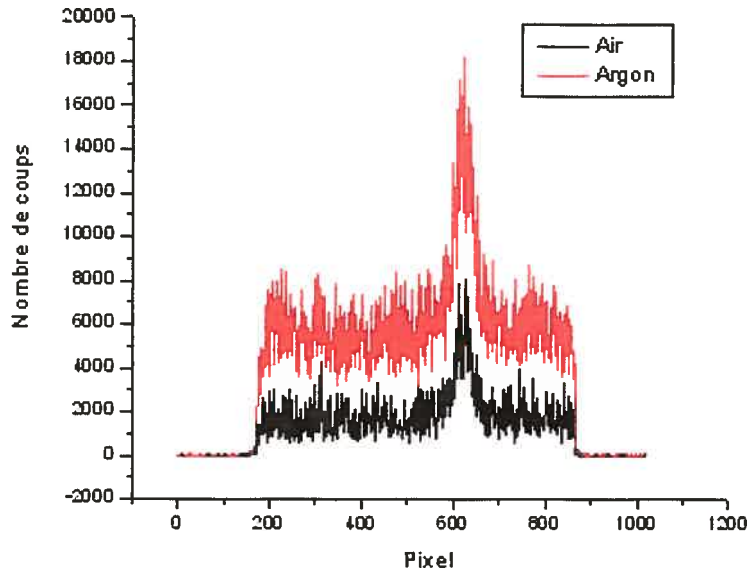


FIG. 3.6 – Raie de carbone ionisé à 283,7 nm dans un plasma d’ablation créé par un laser à excimères XeCl à une fluence de  $2 J/cm^2$  dans des atmosphères d’air et d’argon à pression atmosphérique. Les spectres n’ont pas été normalisés de façon à montrer clairement la différence d’intensité entre les deux continums.

ture augmentent beaucoup plus rapidement dans l’atmosphère d’argon pendant que le laser interagit avec la plume d’ablation (les 10 premières nanosecondes), soit la relaxation du plasma est plus rapide dans l’atmosphère d’air que dans celle d’argon.

La première option nous semble peu probable. En effet, tant que dure l’impulsion, comme la plume s’étend à une vitesse supersonique, il n’existe pas vraiment d’interaction possible entre celle-ci et le milieu ambiant. Ainsi, seul un claquage du gaz de l’atmosphère environnante pourrait expliquer un chauffage moins important de la plume d’ablation. En effet, si le gaz ambiant s’ionise, il peut absorber une fraction de l’énergie du laser. Toutefois, selon la relation 3.3, la condition nécessaire à l’amorçage de la cascade électronique menant au claquage est plus facile à atteindre dans l’argon que dans l’air. En effet, le changement d’atmosphère modifiera le rap-

port  $\frac{E_1}{M}$  présent dans le membre de droite de l'inégalité. Celui-ci est légèrement plus faible dans l'argon ( $E_1 = 15.759eV$ ,  $M = 39.95$ ) que dans l'air ( $N_2 : E_1 = 15.576eV$ ,  $M = 28.02$  et  $O_2 : E_1 = 12,063eV$ ,  $M = 32.00$ ), ce qui suppose un claquage plus aisé dans l'argon avec un rapport  $\frac{E_1}{M}$  de 0,39 par rapport à 0,52 pour l'air. Cette différence étant très faible, elle n'exclut pas totalement la possibilité qu'un claquage ait lieu dans l'air et soit absent dans l'argon, mais d'autres phénomènes que le claquage de l'air nous semblent plus probables pour expliquer les résultats de la figure 3.6.

Nous pouvons ainsi supposer que les différences dans les continuums de la figure 3.6 sont dues à l'extinction plus rapide de la plume dans l'air. Cette hypothèse se trouve confirmée par les résultats que nous présenterons à la section suivante. Mentionnons toutefois immédiatement que plusieurs phénomènes peuvent influencer la vitesse d'extinction de la plume d'ablation. La capacité du gaz à confiner le plasma joue certainement un rôle dans la relaxation de celui-ci, rôle similaire à celui joué par la pression, puisqu'une variation de pression a aussi pour effet de modifier le confinement du plasma. En effet, l'expansion de la plume se traduit par une perte de densité des espèces en présence. De cette perte, suit une diminution du nombre de collisions électrons-électrons et électrons-neutres, donc une moins bonne répartition de l'énergie et un plasma globalement moins chaud. Il a effectivement été montré que certains gaz confinent davantage le plasma que d'autres. Par exemple, la plume est moins confinée dans l'hélium que dans l'argon[11]. La conductivité thermique du gaz ambiant peut également jouer un rôle dans la vitesse d'extinction de la plume d'ablation. Ce rôle sera abordé dans la section suivante.

Il s'avère très difficile de départager clairement les contributions entre confinement et conductivité thermique. En effet, la modification du gaz ambiant modifie plusieurs des paramètres impliqués dans la relaxation de la plume d'ablation. Ainsi, il est impossible de modifier la conductivité thermique de l'atmosphère tout en maintenant identique le confinement de la plume d'ablation. Ces difficultés expliquent le peu d'informations disponibles présentement dans la littérature à ce sujet et la

nécessité d'en continuer la recherche.

Le manque d'informations sur ces phénomènes peut s'avérer un obstacle important dans l'éventualité où nous fabriquerions des NTC grâce au couplage laser-TIAGO. En effet, l'optimisation des paramètres du milieu ambiant pour la synthèse de NTC modifiera les propriétés du plasma d'ablation et le manque de connaissance sur ce sujet obligera l'utilisateur à diagnostiquer le plasma d'ablation à chaque changement du milieu ambiant, diagnostics qui ne sont pas toujours aisés à mettre en place.

Finalement, la figure 3.6 nous indique que la raie de carbone est également plus intense dans l'argon que dans l'azote. Nous en discuterons dans la section suivante, mais nous pouvons d'ores et déjà mentionner que ces résultats concordent avec certains auteurs [12, 10], mais en diffèrent également [11]. Ces comparaisons sont toutefois peu probantes, puisque tous les auteurs travaillent avec des lasers de longueurs d'onde, d'irradiances et de durée d'impulsion différents, ce qui peut faire varier grandement les résultats obtenus.

### **3.5 Étude des impacts du couplage laser-TIAGO sur les raies de carbone du plasma d'ablation**

Le but premier du couplage effectué entre le plasma induit par laser et celui créé par la TIAGO est de déterminer si le plasma micro-onde peut servir de milieu de relaxation pour la synthèse des NTC à partir du carbone vaporisé par l'impulsion laser. Nous avons donc comparé l'intensité des raies de carbone provenant de la plume d'ablation avec et sans la présence de la TIAGO, de façon à identifier le rôle de cette dernière.

### 3.5.1 Étude temporelle de la raie de CI

Nous commençons par présenter la résolution temporelle de la raie de carbone neutre à 247,85 nm présente dans le plasma d'ablation. Pour ce faire, nous avons mesuré l'intensité de la raie sur des fenêtres temporelles de 500 ns pour une durée totale variant de 500 à 25 000 ns après le déclenchement du laser. Ces mesures ont été prises dans trois atmosphères différentes : dans l'air, dans l'argon en l'absence de la TIAGO et dans l'argon avec la TIAGO, le plasma de la torche touchant la cible exactement au point focal du laser, tel que montré à la figure 3.2. Les mesures ont été effectuées à pression atmosphérique et la TIAGO avait une puissance de 260 W. Pour obtenir les meilleurs résultats possibles, nous avons effectué l'ensemble des mesures reliées à un environnement particulier la même journée, sans jamais ouvrir la chambre. Par ailleurs, nous avons limité le nombre d'accumulations de chaque spectre à 50 pour que le signal ne soit influencé par la formation d'un trou dans la cible de graphite. Des mesures préliminaires nous ont indiqué qu'aucune perte de signal notable ne se produisait après 1000 tirs de laser sur le bloc de graphite. Finalement, nous avons normalisé l'intensité du signal pour les trois cas à  $t = 750\text{ns}$ , de façon à examiner la décroissance temporelle de la raie. Ces mesures sont résumées sur la figure 3.7.

L'analyse de ce graphique nous montre d'abord que la relaxation de la plume d'ablation dans l'air présente un comportement exponentiel. La droite en résultant est beaucoup plus abrupte que dans le cas d'une atmosphère d'argon. En fait, 3750 ns après l'impulsion, la raie de carbone a déjà décré de deux ordres de grandeur. Les courbes correspondant aux atmosphères d'argon se caractérisent par un comportement très différent. Elles ne sont plus exponentielles et leur décroissance est plus lente. Nous remarquons également que la courbe correspondant au couplage entre la TIAGO et le plasma d'ablation décroît moins rapidement que celle provenant strictement de l'impulsion laser. Toutefois, malgré ces différences, la figure 3.7 montre clairement que les deux courbes obtenues pour l'argon ont un comportement

similaire. Les résultats obtenus sur la figure 3.7 sont reproductibles. Pour une même fenêtre temporelle, nous n'avons pas noté de différence notable entre des séries de spectre pris à des moments différents.

Puisque la figure 3.7 présente des intensités normalisées, elle ne nous permet pas de comparer l'intensité relative des raies pour les deux atmosphères. Une mesure de la raie de CI au temps le plus court possible (dans une fenêtre de 400 à 600 ns après le déclenchement du laser) montre toutefois que l'intensité initiale est similaire.

Notons finalement que l'utilisation de la TIAGO sur la cible permet la vaporisation du bloc de graphite, mais résulte en des intensités de la raie de CI beaucoup plus faibles que celles résultant de l'impulsion laser.

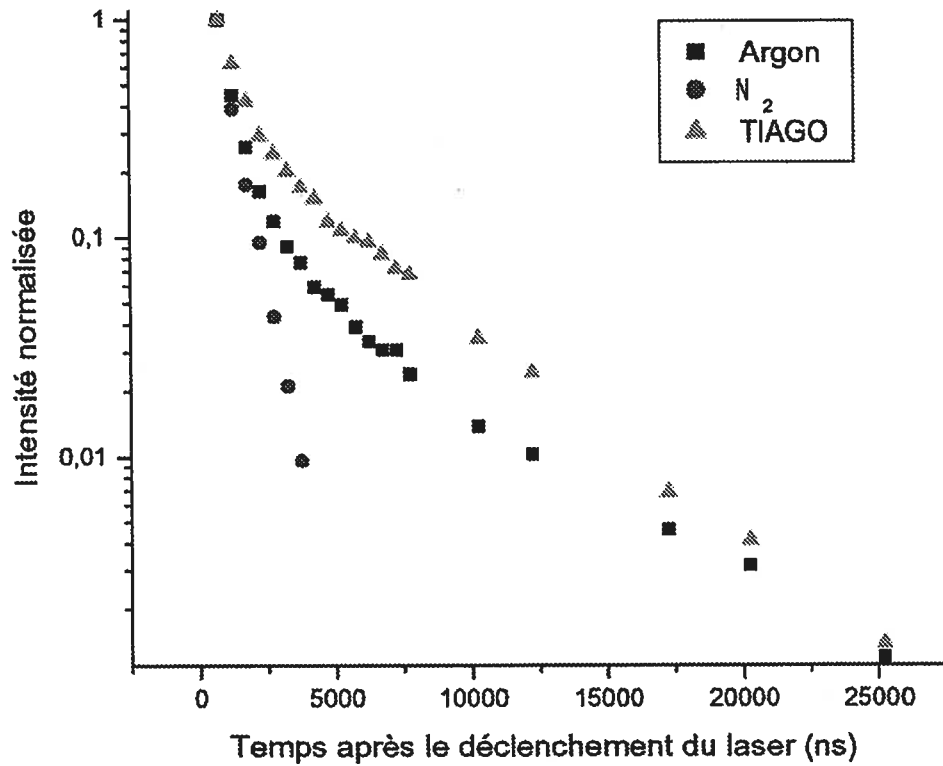


FIG. 3.7 – Évolution temporelle de la raie de carbone neutre à 247,85 nm dans un plasma d'ablation laser créé par un laser à excimère XeCl à une fluence de 2  $J/cm^2$ . La figure présente la raie dans l'air, dans une atmosphère d'argon et dans une atmosphère d'argon avec la présence de la TIAGO.

### 3.5.2 Analyse de la raie de CII avec le couplage laser-TIAGO

En seconde partie de cette étude, nous avons examiné l'influence du couplage laser-TIAGO sur la raie de carbone ionisé à 283.7 nm. Pour ce faire, nous avons mesuré la raie dans une fenêtre temporelle de 150 à 300 ns après le déclenchement du laser, ce qui correspond au moment le plus précoce où la raie se démarque suffisamment du continuum d'émission pour qu'on puisse la caractériser. Nous présentons sur la figure 3.8 a) la raie observée pour un environnement d'argon (760 torrs) en absence de la TIAGO et sur la figure 3.8 b) la raie en présence du plasma TIAGO avec une pression dans l'enceinte de 760 torrs et une puissance absorbée de 260 W. Notons qu'en présence de la TIAGO seulement (sans ablation laser), les raies ioniques sont inexistantes.

Trois raies sont présentes sur la figure 3.8. Seule celle au centre est identifiable à un élément connu (CII), il nous a été impossible d'identifier les deux autres raies. Dans les faits, la raie à gauche coïncidait légèrement à une raie d'aluminium connue, mais nous n'avons identifié aucune autre raie d'aluminium ailleurs dans le spectre. Nous avons donc conclu que les deux autres raies présentes étaient des raies parasites bien que nous ne pouvons expliquer ce à quoi elles sont dues.

De cette figure, nous pouvons tirer plusieurs conclusions. D'abord, les deux raies ont une forme lorentzienne, qui provient soit de l'effet Stark relié à la densité électronique, soit de l'élargissement de Van der Walls. Le manque de données relatives aux propriétés du plasma d'ablation nous a empêché de calculer les contributions exactes de ces deux phénomènes, mais il est connu que l'élargissement Van der Walls est surtout présent dans les plasmas faiblement ionisés [19], ce qui n'est pas le cas d'un plasma d'ablation comme le nôtre à 300 ns après l'impulsion laser.



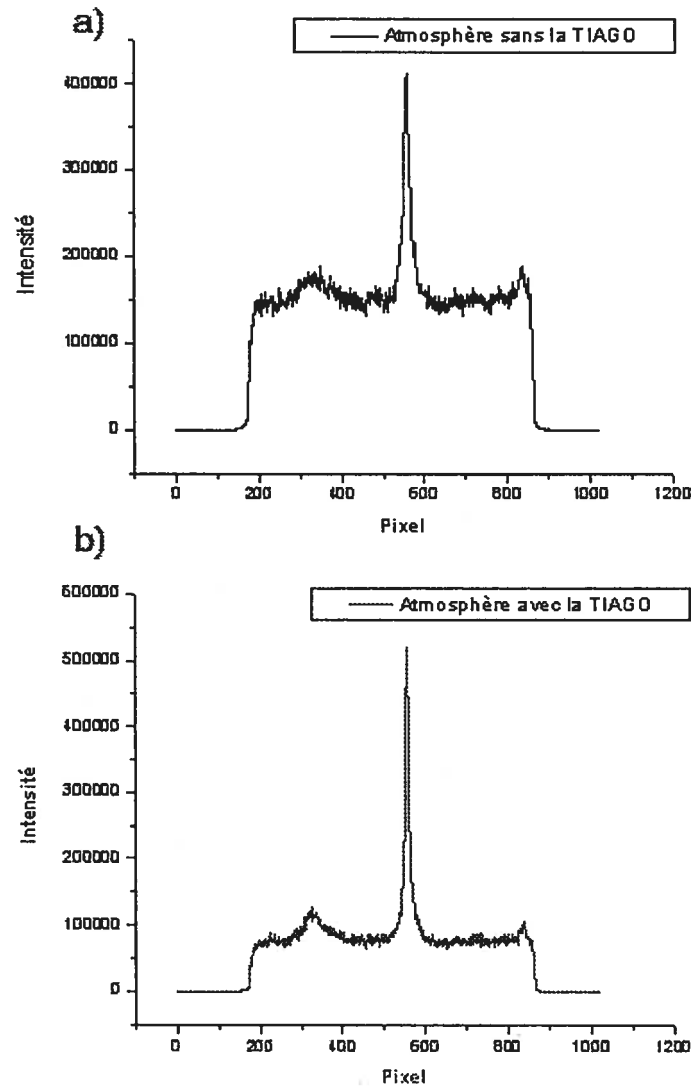


FIG. 3.8 – Raie de carbone ionisé à 283,7 nm dans un plasma d’ablation créé par un laser à excimères XeCl à une fluence de  $2 \text{ J/cm}^2$  dans une atmosphère a) sans la présence de la TIAGO, b) avec la TIAGO.

Nous pouvons aussi remarquer dans la figure 3.8 que l'intensité du continuum est plus faible dans le cas où le plasma d'ablation laser est couplé avec la TIAGO et la largeur à mi-hauteur  $y$  est aussi plus faible (11,22 par rapport à 16,79 en unités arbitraires). Finalement, les intensités des raies de carbone (après en avoir soustrait le continuum) sont du même ordre, celle en présence de la TIAGO étant légèrement supérieure (l'aire sous le pic est de 7 895 348 par rapport à 6 797 850 en unités arbitraires).

### 3.6 Discussion

Nous avons déjà mentionné à la section 3.5 que le continuum d'émission présent au début de l'existence du plasma d'ablation était relié à sa densité et à sa température. Mentionnons également que l'intensité des raies de carbone dépend de trois facteurs, puisqu'elle est régie par l'équation :

$$I = Akn_e\eta, \quad (3.7)$$

où  $k$  est un coefficient dépendant, entre autres, de la température électronique et  $\eta$  la densité de carbone ablatée,  $A$  étant une constante de proportionnalité.

La figure 3.7 indique clairement que la relaxation de la plume d'ablation est dominée par des phénomènes différents selon que l'atmosphère est composée d'air ou d'argon. En effet, des formes de décroissance aussi différentes suggèrent que les phénomènes de relaxation sont différents. Le fait que les deux courbes à atmosphère d'argon présentent des profils semblables confirme également cette hypothèse. Plusieurs phénomènes peuvent être responsables de la rapidité à laquelle décroît l'intensité de la raie de carbone. D'abord, l'expansion du plasma a pour effet de diminuer la densité des différentes espèces présentes dans le plasma, et en particulier la densité électronique  $n_e$  et la densité de carbone  $\eta$  apparaissant dans l'équation 3.7. Ainsi, une expansion plus importante du plasma dans l'air peut ex-

pliquer la décroissance beaucoup plus rapide présente dans la figure 3.7. Lee et al. ont montré que l'expansion de la plume d'ablation est légèrement plus grande dans l'air que dans l'argon à pression atmosphérique, ce qui peut, en partie, expliquer nos observations [11]. Malgré des valeurs assez semblables (argon  $42 \times 10^{-6}$  et azote  $62 \times 10^{-6} \text{ cal s}^{-1} \text{ deg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), il n'est pas exclu que la conductivité thermique joue un rôle dans la diminution rapide de la raie de carbone dans l'air. En effet, une plus grande conductivité thermique favorise un meilleur échange de chaleur entre la plume et son environnement, c'est-à-dire un refroidissement plus rapide de celle-ci. Une plus basse température diminue la valeur du coefficient  $k$  apparaissant dans la relation 3.7 ainsi que la densité électronique par le biais de la loi de Saha (équation 2.12), ce qui peut donc réduire l'intensité des raies de carbone. Bien que la différence de conductivité thermique entre les deux gaz soit faible, la dépendance de l'intensité sur cette conductivité pourrait être importante, de sorte que nous ne pouvons écarter a priori cette hypothèse.

La figure 3.7 montre également une différence dans la décroissance de la raie de carbone selon la présence ou non de la TIAGO. Ainsi, l'intensité de la raie diminue plus lentement en présence de la TIAGO tout en présentant un profil semblable à celui obtenu sans la torche. Ce résultat suppose qu'une interaction se produit entre les deux plasmas, de façon à ce que les électrons de la décharge micro-onde réussissent à exciter les atomes de carbone par collision électronique. Une fois excités, les atomes de carbone peuvent plus aisément être amenés vers le niveau de la transition observée, ce qui augmente l'intensité que nous percevons. Dans l'éventualité où nous réussirions à synthétiser des nanotubes avec notre système, ce résultat démontre que la TIAGO a un impact sur le plasma d'ablation, donc que le couplage entre la TIAGO et le plasma d'ablation présente un intérêt, bien que pour l'instant, rien ne nous permette d'affirmer que ce couplage se traduira par un impact sur l'efficacité de synthèse des NTC et leurs propriétés.

L'analyse de la figure 3.8 nous donne d'autres informations. Malgré des intensités

semblables en considérant l'aire sous les pics, le continuum est plus faible en présence de la TIAGO. Ce résultat s'avère surprenant. Cet effet se produit de façon uniforme sur l'ensemble du continuum, et ne peut donc être causé par une absorption par la TIAGO du signal émis par le plasma d'ablation, car cela ne pourrait donner lieu à une diminution d'intensité qu'à certaines longueurs d'onde. L'hypothèse d'un effet d'écran de la TIAGO sur le faisceau laser nous semble plus probable. Ainsi, avant d'atteindre la cible, le faisceau laser doit traverser le plasma et peut y être réfléchi ou absorbé. La réflexion du laser à l'interface de la région du plasma TIAGO doit être très faible. Toutefois, nous croyons que l'absorption de l'énergie du faisceau dans le plasma micro-onde n'est pas négligeable. Le faisceau, ayant été partiellement absorbé, frappe la cible avec une énergie moindre, de sorte que la plume d'ablation ainsi créée est alors moins dense et moins chaude, ce qui est apparent sur le continuum d'émission de la figure 3.8 et sur la diminution de la raie de carbone ionisé. Cette absorption se fait probablement par effet BI tel qu'expliqué à la section 3.2.2. Les largeurs à mi-hauteur viennent appuyer l'hypothèse de l'absorption de l'énergie du faisceau laser, puisque les raies sont de forme lorentzienne (causée par effet Stark) et que la largeur à mi-hauteur de la raie en présence de la TIAGO est plus faible, ce qui indique une plume d'ablation de densité électronique moins élevée. Cette absorption pourrait constituer un problème, car elle diminue l'efficacité de notre système en diminuant l'énergie de l'impulsion laser.

Toutefois, le fait que l'aire sous les deux raies de la figure 3.8 soit semblable malgré l'absorption du faisceau laser par la TIAGO nous permet aussi de conclure à une interaction entre les deux plasmas, de sorte que la TIAGO permet un refroidissement moins rapide de la plume d'ablation.

Malheureusement, des résultats aussi préliminaires que les nôtres ne nous permettent pas d'affirmer ou d'infirmer l'efficacité de notre système pour la synthèse de nanotubes de carbone, plusieurs autres résultats étant nécessaires pour porter un tel jugement. Toutefois, ce mémoire nous aura permis de mieux sonder le potentiel du

système et d'identifier les difficultés inhérentes. D'abord, nous savons que la TIAGO et le laser permettent la vaporisation du graphite, bien que celle de la TIAGO soit beaucoup plus faible. Nous savons également que, bien que ce soit difficile, il est possible de diagnostiquer les plasmas utilisés dans notre système. Finalement, la figure 3.7 nous a montré qu'il existe une interaction entre les deux plasmas, que la TIAGO a pour effet de ralentir le refroidissement de la plume d'ablation. Finalement, nous avons, actuellement, identifié deux limitations majeures de notre système, l'absorption du faisceau laser par la TIAGO et le manque de connaissance de l'influence de l'atmosphère de l'enceinte sur les plasmas d'ablation. D'ailleurs, nous pensons que des études fondamentales détaillées portant sur l'effet de l'environnement sur le plasma d'ablation avec ou sans TIAGO devraient être menées afin d'identifier les mécanismes physiques caractérisant la dynamique du plasma.

# Bibliographie

- [1] Vidal, F., Johnston, T.W., Laville, S., Barthélemy, O., Chaker, M., Le Drogoff, B., Margot, J., Sabsabi, M., Phys. Rev. Lett. **86**, 2573 (2001).
- [2] Laville S., Vidal F., Johnston T.W., Barthélemy, O., Chaker, M., Le Drogoff, B., Margot, J., Sabsabi, M., Phys. Rev. E **66**, 066415 (2002).
- [3] Weyl, G.M., «Physics of Laser-Induced Breakdown : An Update» in *Laser-Induced Plasmas and Applications* par Radziemski, L.J., Cremers, D.A., Marcel Dekker, New York, 1989, p.1-67.
- [4] von Allmen M., Blatter, A., *Laser-Beam Interactions with Materials*, 2<sup>e</sup> édition, Springer-Verlag, Berlin, 1998.
- [5] Barthelemy, O., Thèse de doctorat, Département de Physique, Université de Montréal (2004).
- [6] Root, R.G., «Modeling of Post-Breakdown Phenomena» in *Laser-Induced Plasmas and Applications* par Radziemski, L.J., Cremers, D.A., Marcel Dekker, New York, 1989, p.69-104.
- [7] Barchukov, A.I., Bunkin, F.V., Konov, V.I., Lyubin, A.A., Soviet Phys. JETP **39**, 469 (1974).
- [8] Quémada, D., *Ondes dans les plasmas*, Hermann, Paris, 1968.
- [9] Iida, Y., Appl. Spectrosc. **43**, 229 (1989).
- [10] Iida, Y., Spectrochimica Acta **45B**, 1353 (1990).

- [11] Lee, Y-I., Thiem, T.L., Kim, G-H., Teng, Y-Y., Sneddon, J., Appl. Spectrosc. **46**, 1597 (1992).
- [12] Aguilera, J.A., Aragón, C., Appl. Phys. A **69**, S475 (1999).
- [13] Grant, K.J., Paul, G.L., Appl. Spectrosc. **44**, 1349 (1990).
- [14] Irissou, E., Le Drogoff, B., Chaker, M., Guay, D., Appl. Phys. Lett. **80**, 1716 (2002).
- [15] Vivien, C., Hermann, J., Perrone, A., Boulmer-Leborgne, C., Luches, A., J. Phys. D **31**, 1263 (1998).
- [16] Laville, S., Vidal, F., Johnston, T.W., Chaker, M., Le Drogoff, B., Barthelemy, O., Margot, J., Sabsabi, M., Physics of Plasmas **11**, 1182 (2004).
- [17] Ehler, A.W., J. Appl. Phys. **37**, 4962 (1966).
- [18] Griem., H.R., *Plasma spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1964.
- [19] Castaños-Martinez, E., Mémoire de maîtrise, Département de Physique, Université de Montréal (2004).

# Conclusion

Dans ce projet, nous avons mis sur pied un montage dans lequel une TIAGO est mise en contact avec un bloc de graphite, de façon à, éventuellement, tenter de le pulvériser pour synthétiser des nanotubes de carbone. Nous avons obtenu un plasma composé de deux filaments et devenant assez instable à haute puissance.

Afin de déterminer la température des neutres du plasma, nous avons effectué une étude spectroscopique de laquelle nous avons déduit la température de rotation de diverses espèces thermométriques présentes dans le plasma grâce aux bandes ro-vibrationnelles. En particulier, nous avons mesuré la température de rotation des radicaux  $OH^-$  et  $N_2^+$ . En effet, sous certaines conditions, il est possible de relier ces températures à celle du gaz neutre plasmagène. Les résultats obtenus ont montré des écarts de plus de 1000 K entre les deux méthodes de détermination de la température. Toutefois, la distribution des niveaux rotationnels pour le radical  $OH^-$  étant plus près de l'équilibre de Boltzmann, nous croyons que les températures qui y sont reliés sont plus fiables.

Nous avons observé que  $T_g$  augmentait avec la puissance absorbée par le plasma, rapidement au début, puis beaucoup plus lentement. Nous n'avons perçu aucun changement de température selon le flux de gaz ni la pression de l'enceinte dans la gamme de pression utilisée pour le fonctionnement de la TIAGO (400 à 700 torrs). Finalement, nous avons remarqué que l'introduction du bloc de graphite dans l'enceinte diminue  $T_g$ , ce que nous avons relié au seuil d'ionisation plus faible du carbone par rapport à l'argon.



En seconde partie, nous avons élaboré un nouveau montage, lequel consistait à coupler la TIAGO à un plasma d'ablation laser créé par un laser à excimères XeCl focalisé au point du graphite interagissant avec le plasma micro-onde. En effet, un tel couplage peut s'avérer une façon efficace de synthétiser des NTC, puisque le laser permet l'ablation du graphite et que le plasma micro-onde agit comme un milieu de relaxation qu'il est possible de contrôler.

Pour caractériser la plume d'ablation ainsi créée, nous avons d'abord mesuré l'intensité de la raie de carbone neutre à 247,85 nm dans une atmosphère d'argon et dans l'air. Nous avons observé que l'intensité de la raie de carbone neutre est plus faible dans l'air que dans l'argon et qu'il en est de même pour le continuum d'émission accompagnant nos mesures. Nous avons attribué cette différence à un temps d'extinction plus faible de la plume d'ablation dans l'air. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons mesuré le profil temporel de la raie de carbone neutre à 247,85 nm dans trois atmosphères différentes. Nous avons observé une décroissance de la raie beaucoup plus rapide dans l'air que dans l'argon. De plus, le profil de la décroissance était plus lent en présence de la TIAGO. Finalement, une nouvelle analyse de la raie de carbone à 283,7 nm nous a montré que le couplage avec la TIAGO conduisait à une diminution du continuum émis par la plume d'ablation alors que l'intensité de la raie ne variait pas beaucoup dans la fenêtre temporelle observée.

Ce projet avait pour but d'élaborer un système permettant de synthétiser des nanotubes de carbone à l'aide d'un plasma micro-onde créé par une torche à injection axiale sur guide d'onde. L'utilisation d'un plasma pour la fabrication de NTC nous permet de modifier plusieurs paramètres reliés au milieu de synthèse, ce qui pourrait donc permettre une meilleure compréhension des processus de croissance. Les conditions de croissance des NTC étant très étroites, nous croyons que c'est à partir d'une telle compréhension qu'il nous sera possible d'élaborer des techniques de fabrication vraiment efficaces. Cette démarche exige toutefois une bonne compréhension

de l'influence de l'atmosphère ambiante sur les propriétés des plasmas d'ablation. Notre étude à ce sujet étant, somme toute, sommaire et la littérature étant rare à ce sujet, nous considérons que la continuité de ce projet passe par une étude complète de l'influence, sur les plumes d'ablation, des gaz présents dans l'enceinte ainsi que sa pression afin de déterminer avec exactitude l'interaction entre la plume et son environnement. De plus, pour la continuation de ce projet, les étapes futures seront également de synthétiser avec succès des NTC avec notre système et de réduire le plus possible l'absorption du faisceau laser par la TIAGO qui peut s'avérer une importante limite à la synthèse des nanotubes.