



Sources électroniques à base de nanotubes de carbone - Application aux tubes amplificateurs hyperfréquence.

Eric Minoux

► To cite this version:

Eric Minoux. Sources électroniques à base de nanotubes de carbone - Application aux tubes amplificateurs hyperfréquence.. Physique [physics]. Ecole Polytechnique X, 2006. Français. NNT : . pastel-00001904

HAL Id: pastel-00001904

<https://pastel.hal.science/pastel-00001904>

Submitted on 29 Jul 2010

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

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



Thèse présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE
Spécialité : Physique

Par

Eric Minoux

Etude et développement de sources électroniques à émission
de champ à base de nanotubes de carbone.
Application aux tubes hyperfréquences.

Soutenue le 7 avril 2006 devant le jury composé de :

Stephen PURCELL
Robert BAPTIST
Dominique DIEUMEGARD
Annick LOISEAU
Pierre LEGAGNEUX
Didier PRIBAT

LPMCN, Lyon
CEA-LETI, Grenoble
TED, Vélizy
ONERA, Chatillon
TRT, Palaiseau
LPICM, Palaiseau

Rapporteur
Rapporteur
Présidente du jury
Directeur de thèse

Remerciements

Ce manuscrit de thèse synthétise le travail de 3 années de recherche au laboratoire nanostructures électroniques de Thales Research & Technology. Je tiens à remercier son directeur, Pierre Legagneux, qui a été mon responsable de m'y avoir accueilli et de m'avoir proposé ce sujet passionnant sur l'émission électronique à base de nanotubes de carbone. J'ai apprécié durant ces trois années son enthousiasme, ses idées et son soutien. Ses compétences scientifiques, notamment expérimentales, m'ont été également d'une grande aide pour avancer. Je tiens particulièrement à le remercier pour la grande liberté qu'il m'a laissée et pour m'avoir énormément impliqué dans les activités du laboratoire. Cette confiance qu'il m'a accordée a été mon moteur pendant les 3 années passées à Thales. Je le remercie également pour la relecture du manuscrit. Ces remarques ont toujours permis d'insister sur les points intéressants de ce travail. Merci beaucoup Pierre.

Je remercie également Didier Pribat du laboratoire de physique des interfaces et des couches minces de l'école Polytechnique, qui a été mon directeur de thèse. Je le remercie pour sa passion communicante des sciences, pour ses compétences et pour son franc parler. Lui mieux que quiconque sait éviter les longs discours pour aller droit au but. Je le remercie également pour la relecture du manuscrit. Merci également pour le voyage en Corée qui reste un des meilleurs souvenirs de ma thèse.

J'aimerais ensuite remercier les personnes suivantes pour avoir accepté de participer à mon jury de thèse : Robert Baptist et Stephen Purcell pour leur lourde tâche de rapporteur. Je remercie particulièrement Stephen Purcell pour ses remarques pertinentes sur les parties dédiées à l'émission de champ. Merci également à Annick Loiseau et à Dominique Dieumegard.

Durant ces trois années de thèse, mon travail s'est essentiellement articulé autour d'un projet Européen : CANVAD. J'ai ainsi eu la chance d'être en contact et de travailler avec des laboratoires et entreprises extérieures. Je voudrais ainsi remercier en tout premier lieu Kenneth Teo de l'Université de Cambridge et Oliver Gröning de l'EMPA pour m'avoir accueilli de nombreuses fois dans leurs laboratoires, pour m'avoir énormément aidé et aussi pour m'avoir transmis leur intérêt pour le sujet. A leur contact j'ai beaucoup appris et j'espère avoir l'occasion un jour de travailler à nouveau avec eux. Je remercie également Dominique Dieumegard dit « Dieu », Franck Peauger et Ludovic Hudanski de Thales Electron Devices pour les manip hyperfréquences.

A Thales, j'ai d'innombrables personnes à remercier. J'y ai rencontré de nombreuses personnalités aux compétences diverses qui m'ont toutes un jour ou l'autre apporté leur aide ou leur soutien. Merci tout d'abord à Julien Nagle qui m'a le premier proposé le sujet de thèse. Merci à Jean-Claude Boudenot de m'avoir accueilli dans son département. Merci aux "schtroumfs" de salle blanche : Maryline Béguet, Didier Thénot, Jean-Pierre Ghesquiers,

Marceline Laurent, Odile Huet, Patrick Plouhinec, Thierry Dean. Merci également aux personnes du laboratoire d'analyse à commencer par Claude Grattepain qui m'a tout appris (ou presque) du MEB, pour sa gentillesse, sa disponibilité. Merci à Chantal Chenu, Michèle Magis, Olivier Durand, Frederic Wiczisk.

Merci à tous mes collègues qui ont partagé avec moi les déjeuners et les pauses café : Laurent Gangloff qui m'a supporté en face de lui un bon moment, Jean-Phillipe Schnell et son précieux « Zhe » que je n'ai jamais réussi à lui voler, Nicolas Sarazin et son frisbee, Nicolas Morizet même si je ne l'ai pas beaucoup vu à cause du site internet de son père qui bugge tout le temps, Ludovic hudanski qui m'a appris à parler aux ressources humaines, Stéphane Xavier et sa moustache, Dimitri Campos et sa voiture « entièrement d'origine », Paolo Bondavalli et son impartialité, Vincent Dupuis qui ne veut pas faire de thèse. Il y a aussi bien sûr tous les « homo » (structures) qui partagent mon quotidien depuis peu : Sonia, Karima, Carole, Nargis, François, Jonathan, Christophe, et Richard.

Un grand merci à tous ceux qui sont venus à ma soutenance de thèse : les amis de Rouen tout d'abord (Manu, Marie, Mathieu, Gwen, Thomas, Tonio, Prisci, Nico, Gégé) et de Paris (Anne, Aurélie, Olivier, Clémence, l'autre Anne, et en particulier JB qui a réussi à prendre une journée de congé pour venir me voir, merci beaucoup, ça m'a fait super plaisir), ma famille qui s'est déplacée de loin pour me soutenir, tous les gens de Thales que je n'ai pas cités auparavant. Merci à Nicole Proust pour la vidéo de la soutenance.

Un grand merci à mes parents qui m'ont toujours soutenu et à qui je dois beaucoup. Je dois aussi les féliciter car ils ont réussi à retenir le titre exact de mon sujet de thèse.

Merci enfin à Kahina et à sa famille. Je vous embrasse tendrement.

Tables des matières

1.	Cathodes froides pour tubes électroniques hyperfréquences	21
1.1.	Les amplificateurs hyperfréquences	21
1.1.1.	Généralités et applications.....	21
1.1.2.	Principe de fonctionnement des tubes électroniques	22
1.1.3.	Trois exemples de tubes électroniques	23
	<i>Tubes classiques du type triode.....</i>	<i>23</i>
	<i>Klystrons</i>	<i>24</i>
	<i>Tubes à ondes progressives (TOPs)</i>	<i>25</i>
1.1.4.	Comment adresser la zone 10-100W @ 10-100GHz ?	28
	<i>Tubes électroniques.....</i>	<i>28</i>
	<i>Dispositifs à état solide</i>	<i>28</i>
	<i>Vers une nouvelle source électronique.....</i>	<i>29</i>
1.2.	Les sources électroniques	29
1.2.1.	Généralités	29
1.2.2.	Les cathodes thermoïoniques	30
	<i>Introduction</i>	<i>30</i>
	<i>L'effet thermoïonique.....</i>	<i>30</i>
	<i>Les différents matériaux utilisés pour les cathodes thermoïoniques.....</i>	<i>31</i>
	<i>Limitations des cathodes thermoïoniques.....</i>	<i>33</i>
1.2.3.	Les cathodes à émission de champ à pointes dites cathodes « Spindt »	34
	<i>Introduction</i>	<i>34</i>
	<i>L'émission de champ.....</i>	<i>34</i>
	<i>Le développement des cathodes dites « Spindt »</i>	<i>36</i>
1.2.4.	Les cathodes à faibles affinités électroniques	39
	<i>Introduction</i>	<i>39</i>
	<i>L'affinité électronique.....</i>	<i>39</i>
	<i>Le carbone sp^3</i>	<i>40</i>
1.2.5.	Les cathodes à nanotubes de carbone.....	41
1.3.	Les tube hyperfréquences à nanotubes de carbone	43
1.3.1.	Objectif.....	43

1.3.2.	Problèmes	43
1.3.3.	Les solutions.....	43
	<i>La twistrode</i>	43
	<i>La Klystrode</i>	44
	<i>La micro-triode</i>	44
1.3.4.	Le dispositif étudié	44
1.4.	Conclusion.....	45
1.5.	Références	45
2.	Cathodes froides à nanotubes de carbone - Etat de l'art de la fabrication	49
2.1.	Les nanotubes de carbone	49
2.1.1.	Propriétés structurales.....	49
2.1.2.	Propriétés électroniques	51
	<i>SWNT</i>	51
	<i>MWNT</i>	51
2.1.3.	Méthodes de croissance.....	51
2.1.4.	Mécanismes de croissance	52
	<i>Arc électrique et ablation laser</i>	52
	<i>CVD</i>	53
2.1.5.	Conclusion.....	54
2.2.	Les nanotubes de carbone comme source d'électrons – Etat de l'art	54
2.2.1.	Nanotubes de carbone individuels	55
2.2.2.	Films de nanotubes de carbone	56
2.2.3.	Architecture du réseau choisie	58
	<i>L'émetteur idéal</i>	59
	<i>Le réseau idéal</i>	60
2.2.4.	Simulations.....	60
	<i>Méthode des charges surfaciques</i>	60
	<i>Simulation d'un nanotube de carbone</i>	61
	<i>Simulations d'un réseau de nanotubes de carbone</i>	62
	<i>Comment réaliser une telle cathode ?</i>	65
2.3.	La croissance des nanotubes de carbone par PECVD	65

2.3.1.	Le catalyseur	65
2.3.2.	La croissance des nanotubes de carbone.....	65
2.3.3.	La barrière de diffusion.....	67
	<i>La silice SiO₂</i>	68
	<i>Le TiN</i>	70
	<i>Les autres barrières de diffusion</i>	72
2.3.4.	Le système de croissance (avec la permission de Nanoinstruments Ltd, Cambridge)	72
2.3.5.	Structure des nanotubes de carbone.....	73
2.4.	Fabrication des cathodes	76
2.4.1.	Méthodes de dépôts localisés de plots de catalyseur	76
	<i>Lithographie optique</i>	77
	<i>Lithographie électronique</i>	79
	<i>Lithographie par nanoimpression (Nano-imprint)</i>	80
2.4.2.	Croissance de nanotubes individuels	83
	<i>Introduction</i>	83
	<i>Obtention de nanotubes individuels</i>	84
	<i>Diamètre et longueur des nanotubes</i>	85
	<i>Réduction du diamètre des nanotubes</i>	86
2.4.3.	Résultats de croissance.....	89
	<i>Lithographies optiques 1µm</i>	89
	<i>Lithographies électroniques ~100nm</i>	90
	<i>Lithographies électroniques 30-50nm</i>	91
	<i>Nano-imprint 150nm</i>	92
2.4.4.	Amélioration des procédés technologiques	93
	<i>Barrière de diffusion</i>	93
	<i>Recuit sous vide</i>	94
	<i>Enrobage du pied du nanotube par du Pt déposé par FIB</i>	97
2.5.	Références	98
3.	Propriétés d'émission de champ de nanotubes de carbone individuels	105
3.1.	Rappels sur le mécanisme d'émission de champ.....	105
3.1.1.	La formule de Fowler-Nordheim	105
3.1.2.	La distribution en énergie.....	109
	<i>Introduction</i>	109

<i>Expression théorique</i>	109
<i>Le travail de sortie</i>	111
<i>Propriétés électroniques</i>	111
3.1.3. L'effet de pointe.....	113
3.2. Banc de mesure.....	114
3.2.1. Le SAFEM	115
3.2.2. Protocole expérimental	116
3.2.3. Mesure de la distance entre l'anode et le nanotube.....	117
3.2.4. Validité du mode de calcul.....	118
3.3. Mesures du facteur d'amplification	119
3.3.1. Facteur d'amplification β pour un émetteur individuel	119
<i>Préparation de l'échantillon</i>	119
<i>Méthode de calcul du facteur d'amplification</i>	120
<i>Résultats sur plusieurs émetteurs</i>	122
<i>Bilan de ces mesures</i>	122
<i>Conclusion</i>	123
3.3.2. Cartographie $\beta(x,y)$ et distribution $N(\beta)$ du facteur d'amplification.....	123
<i>Présentation de la méthode</i>	123
<i>Préparation de l'échantillon</i>	124
<i>Résultats du balayage</i>	124
3.3.3. Conclusions	127
3.4. Densité d'émetteurs.....	127
3.4.1. Introduction	127
3.4.2. Les mesures.....	127
3.4.3. Résultats	128
3.4.4. Conclusion.....	129
3.5. Courant maximum et mécanismes de dégradation	129
3.5.1. Introduction	129
3.5.2. Les mesures.....	130
<i>Conditionnement</i>	130
<i>Saturation du courant émis</i>	131
<i>Hypothèses</i>	132
<i>Simulations</i>	132

<i>Application et validité du modèle</i>	<i>134</i>
<i>Analyse des résultats avant post-traitement.....</i>	<i>137</i>
<i>Suppression de la saturation par un recuit sous vide</i>	<i>137</i>
<i>Analyse des résultats après post-traitement.....</i>	<i>140</i>
3.5.3. Mécanismes de dégradation	140
<i>Arrachement mécanique</i>	<i>141</i>
<i>Observation des nanotubes après destruction</i>	<i>141</i>
<i>Limitation thermique.....</i>	<i>142</i>
3.5.4. Cartographies	144
<i>Echantillon 1</i>	<i>144</i>
<i>Protocole de mesure</i>	<i>144</i>
<i>Résultats expérimentaux</i>	<i>144</i>
<i>Echantillon 2</i>	<i>146</i>
<i>Protocole de mesure</i>	<i>146</i>
<i>Résultats expérimentaux</i>	<i>146</i>
<i>Conclusions.....</i>	<i>148</i>
3.6. Durée de vie à forts courants	150
3.7. Mesures sur nanotubes avec contact électrique renforcé	152
<i>Préparation de l'échantillon.....</i>	<i>152</i>
<i>Résultats des mesures</i>	<i>152</i>
<i>Conclusions.....</i>	<i>153</i>
3.8. Références	153
4. Propriétés d'émission de champ des cathodes à nanotubes de carbone	157
4.1. Banc de mesure.....	157
4.1.1. La triode	157
<i>Espace cathode-grille</i>	<i>158</i>
<i>Espace grille-anode</i>	<i>159</i>
<i>Paramètres</i>	<i>159</i>
4.1.2. Les appareils de mesure.....	159
<i>Sources de tension</i>	<i>159</i>
<i>Appareils de mesure</i>	<i>159</i>
<i>Pilotage du banc de test.....</i>	<i>160</i>
4.1.3. La grille d'extraction.....	160
4.2. Protocole de mesure	161
4.2.1. Conditionnement et dégazage	161

4.2.2.	Courants émis et transparence de la grille.....	163
4.3.	Les principaux résultats d'émission de champ.....	164
4.3.1.	Résultats sur échantillons avec des plots de 1µm au pas de 4µm	164
	<i>Présentation des échantillons.....</i>	164
	<i>Mesures d'émission de champ.....</i>	165
	<i>Mesures d'émission de champ après post-traitement.....</i>	167
	<i>Courant maximum et mécanisme de dégradation d'une cathode</i>	167
	<i>Simulation du comportement du réseau.....</i>	169
	<i>Conclusions.....</i>	171
4.3.2.	Résultats sur échantillons avec des plots de 100nm au pas de 10µm.....	172
	<i>Mesures en mode continu</i>	172
	<i>Mesures en mode pulsé</i>	175
	<i>Vers une cathode idéale?.....</i>	177
4.3.3.	Résultats sur échantillons avec des plots de 50nm au pas de 3µm.....	179
	<i>Présentation de l'échantillon</i>	179
	<i>Mesures en mode pulsé</i>	180
4.3.4.	Conclusions	181
4.4.	Stabilité.....	182
5.	Mesures en émission de champ à 1.5GHz et à 32GHz.....	185
5.1.	Emission de champ dans un champ hyperfréquence	185
5.1.1.	Introduction	185
5.1.2.	Courant émis en fonction du champ électrique hyperfréquence appliqué. 185	
	<i>Champ hyperfréquence seul (cas des mesures à 1.5GHz)</i>	186
	<i>Champ hyperfréquence superposé à un champ DC (cas des mesures à 30GHz) ...</i>	187
	<i>Conclusion</i>	188
5.2.	La diode à 1.5GHz.....	188
5.2.1.	La cathode.....	188
5.2.2.	La diode à 1.5GHz.....	189
5.2.3.	Banc de mesure.....	190
5.2.4.	Champ électrique dans la cavité	191
5.2.5.	Résultats des mesures sur différentes cathodes.....	191
5.3.	La triode à 32GHz.....	193

5.3.1.	La cathode	193
5.3.2.	La triode à 32GHz	193
5.3.3.	Banc de mesure.....	195
5.3.4.	Champ électrique dans la cavité	196
5.3.5.	Résultats des mesures sur différentes cathodes	196
	<i>Mesures en diode</i>	196
	<i>Mesures en triode</i>	197
5.4.	Conclusions	200
5.5.	Références	200
6.	Conclusions et perspectives.....	203
7.	Annexe	209
7.1.	Le saturateur de courant.....	209
7.1.1.	Ballast resistor limitation.....	209
7.1.2.	Operation principle	210
7.1.3.	Design of an array integrating current saturators.....	210

Introduction

Les nanotechnologies

La compréhension des propriétés de la matière à l'échelle atomique, résultats d'avancées considérables en sciences et en technologies de la fin du 20^e siècle, est l'un des progrès qui a conduit au développement de ce que l'on appelle aujourd'hui les nanosciences. Richard P. Feynman, prix Nobel de physique en 1965 pour ses travaux sur l'électrodynamique quantique, avait prophétisé en 1959¹ l'étendue des possibilités qu'ouvrirait la manipulation de la matière atome par atome. Les lois de la physique macroscopique ne s'appliquent plus à cette échelle et les comportements deviennent purement quantiques. On peut modifier les propriétés de la matière ouvrant ainsi la voie à des applications futuristes.

Les nanotechnologies – concepts et procédés des nanosciences en vue d'applications - ont déjà de vastes champs d'applications en microélectronique et en matériaux par exemple. Et les possibilités vont en s'accroissant, pour ces domaines spécifiques mais aussi en biotechnologie, en photonique et dans les technologies de l'information laissant supposer des retombées sociales et économiques énormes².

Pourtant, on utilise depuis longtemps des nanomatériaux (verres, céramiques, ...) et les chimistes font appel à des molécules de tailles diverses. Peut-on alors considérer cette science comme nouvelle? En fait, ce qui a changé, c'est la possibilité, grâce au développement de nouveaux outils, de fabriquer, d'observer, d'analyser, d'assembler, de comprendre des nano-objets qui sont les briques de base des nanotechnologies.

Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons au cas particulier de nouvelles molécules: les nanotubes de carbone qui sont étudiés pour leurs remarquables propriétés. Leurs qualités de transport électronique en font des candidats pour la réalisation de transistors, de diodes ou encore de mémoires RAM. Leurs propriétés mécaniques et leur faible poids en font un éventuel composant de matériaux composites. Enfin leurs rapports d'aspect élevés dus à des longueurs micrométriques et des rayons nanométriques en font des sources d'électrons par émission de champ très intéressantes qui peuvent servir dans des écrans plats ou pour la microscopie électronique.

C'est cette dernière application des nanotubes de carbone comme source d'électrons dans le vide qui est à l'origine de tout ce travail de thèse et fait l'objet du présent mémoire.

¹ Réunion annuelle de l'American Physical Society au Caltech (USA).

² La thématique "Nanosciences, Nanotechnologies, Matériaux et nouvelles technologies de Production" est la 4^e des thématiques prioritaires du programme spécifique "coopération" du 7^{ème} PCRD en terme de budget (4.8Mds€) derrière les priorités IST, santé et transports.

Pourquoi les nanotubes de carbone?

Lorsque le transistor fut inventé par Bardeen, Brattain, et Shockley dans les années 1950³ et que les premiers circuits intégrés ont fait leur apparition dans les années 1960⁴, il semblait que le temps de l'électronique sous vide était compté. L'émission dans le vide par effet thermoïonique nécessite en effet de chauffer une cathode à environ 1000°C pour émettre des électrons. Pourtant en 1961, Shoulders du Stanford Research Institute (SRI) a l'idée d'un nouveau dispositif, de taille micrométrique, basé sur l'effet tunnel, comme une nouvelle source d'électrons⁵. Et ce sont les technologies de fabrication issues de la microélectronique qui vont permettre la fabrication de ces nouvelles sources d'électrons dites froides (car fonctionnant à température ambiante) basées sur ce principe purement quantique.

Ainsi, lorsqu'en 1968, Spindt, engagé par Shoulders au SRI, publie ses premiers résultats sur la fabrication de pointes pyramidales en molybdène⁶, il déclenche un intérêt général pour ce type d'émetteurs et un regain pour l'électronique sous vide avec des applications visées telles que les écrans plats, les dispositifs hautes fréquences, ... Ainsi les premières années de cette communauté scientifique seront quasi exclusivement dédiées à l'amélioration de ce type spécifique d'émetteurs. L'une des plus belles réalisations étant la démonstration du fonctionnement en 1993 d'un écran plat 6" basé sur cette technologie⁷.

A partir de 1994 cependant, cette communauté va petit à petit se tourner vers de nouveaux matériaux plus robustes, et également plus faciles et moins chers à produire. C'est en 1995 que Rinzler⁸ et de Heer⁹ vont démontrer l'émission d'électrons à partir de nanotubes de carbone, une nouvelle forme du carbone découverte en 1991 par Iijima¹⁰. Les propriétés géométriques, électriques, mécaniques, chimiques de ces objets en font en effet un matériau remarquable pour l'émission de champ. Ils sont de plus extrêmement robustes et les procédés de croissance permettent la fabrication à bas coût (sur de larges surfaces) de cathodes très performantes.

De plus, l'un des gros inconvénients des pointes Spindt pour une utilisation à hautes fréquences est la proximité entre la pointe et la grille d'extraction ($\sim 1\mu\text{m}$) qui est imposée par le procédé de fabrication et conduit à des capacités élevées limitant ainsi la fréquence d'utilisation. Avec les nanotubes de carbone, ce problème est levé avec la possibilité d'écarter la grille à des distances plus importantes ($\sim 100\mu\text{m}$) et ainsi des fréquences de coupure plus élevées. Avec des facteurs d'amplification beaucoup plus grands que les pointes pyramidales, on conserve également un pilotage avec des tensions raisonnables.

L'étude des propriétés d'émission de champ des nanotubes de carbone constituera ainsi l'essentiel du présent manuscrit où l'on essaiera également de montrer les avantages de ces sources par rapport à d'autres matériaux. Le but visé ici étant l'utilisation de ces sources dans des tubes amplificateurs hyperfréquence.

³ J. Bardeen and W. H. Brattain, Phys. Rev. **74**, 230 (1948).

⁴ R. N. Noyce, US Patent 2,981,877 (1959).

⁵ K. R. Shoulders, Adv. Comp. **2**, 135 (1961).

⁶ C. Spindt, J. Appl. Phys. **39**, 3504 (1968).

⁷ J. L. Grand-Clement, Proc. 6th IVMC, Newport (1993).

⁸ A. G. Rinzler *et al.*, Science **269**, 1550 (1995).

⁹ W. A. de Heer *et al.*, Science **270**, 1179 (1995).

¹⁰ S. Iijima, Nature **354**, 56 (1991).

Eléments d'orientation

L'idée de base qui a conduit à cette étude est la suivante: les cathodes thermoïoniques conventionnelles donnent satisfaction et font toujours l'objet de développement. Il n'y a donc actuellement aucune raison de les remplacer dans les tubes. Cependant on perçoit le besoin d'une nouvelle technologie pour fréquences élevées ($>30\text{GHz}$). Le rêve des concepteurs de tubes électroniques est ainsi de remplacer ces cathodes chaudes par des cathodes froides dont l'intégration devrait permettre d'une part de réduire la taille et le poids d'au moins un facteur 2 et surtout d'améliorer nettement le rendement, en particulier à hautes fréquences.

La fréquence de coupure des pointes type "Spindt" étant trop faible pour adresser cette zone de fréquence (une démonstration de modulation à 10GHz en 1997¹¹ est encore aujourd'hui l'état de l'art sur ces dispositifs), les nanotubes de carbone apportent une technologie intéressante et ambitieuse pour remplacer les cathodes chaudes. Mais pour cela il faut développer une source qui puisse émettre une certaine densité de courant avec une certaine durée de vie. C'est ce qui a fait l'objet de ce travail: concevoir, développer, comprendre, optimiser une source à émission de champ à base de nanotubes de carbone.

La première partie introduira le monde des tubes hyperfréquence et des sources électroniques. Nous essaierons de comprendre les limites des technologies actuelles et l'intérêt que présentent ces nouvelles sources à nanotubes de carbone.

La deuxième partie se focalisera sur le matériau. Tout d'abord via ses exceptionnelles propriétés et ses méthodes de fabrication. Un état de l'art de son utilisation comme source électronique nous permettra de comprendre l'orientation que nous avons choisie pour réaliser des sources performantes. On présentera les principales réalisations expérimentales.

La troisième partie sera consacrée aux mesures d'émission de champ sur nanotubes de carbone individuels. On présentera l'outil spécifique qui a servi à ces mesures et les principaux résultats obtenus qui nous ont permis de comprendre et d'améliorer les performances.

La quatrième partie sera quand à elle consacrée aux mesures en émission de champ sur des réseaux de nanotubes. On présentera les principaux résultats obtenus. Ceux-ci seront couplés aux résultats individuels pour montrer qu'il est possible de prédire le comportement d'une cathode.

La cinquième partie démontrera la modulation d'un faisceau électronique en hyperfréquence à partir d'une cathode à nanotubes de carbone. Tout d'abord les résultats obtenus dans une diode à 1.5GHz . Puis ceux obtenus dans une triode à 30GHz .

Enfin nous concluons sur tous ces résultats, ce qu'ils apportent sur la compréhension de ce nouveau type de sources et les perspectives qu'ils ouvrent quand à l'utilisation de celles-ci dans des dispositifs commerciaux.

¹¹ C. Spindt *et al.*, Technical Digest of IVMC'97 Kyongju, Korea (1997).

Chapitre 1

1. Cathodes froides pour tubes électroniques hyperfréquences

Cette première partie propose tout d'abord une introduction aux amplificateurs hyperfréquences à travers leur principe de fonctionnement et leurs applications. L'élément auquel nous nous intéressons plus particulièrement est la cathode, c'est à dire la source du faisceau électronique. Ainsi sont passées en revue les différentes sources d'électrons existantes ainsi que leurs limitations. Puis sont expliqués les avantages que présente l'utilisation de cathodes froides à nanotubes de carbone pouvant conduire à une nouvelle génération de tubes hyperfréquences.

1.1. Les amplificateurs hyperfréquences

1.1.1. Généralités et applications

Les amplificateurs hyperfréquences sont utilisés dans des émetteurs pour la génération ou l'amplification d'ondes électromagnétiques dans un domaine de fréquence allant de 300MHz à 300GHz entre les ondes radio et le début de la bande infrarouge.

Au début du 20^{ème} siècle, une révolution s'amorce pour les télécommunications qui est celle de l'électronique. L'invention d'un amplificateur de puissance : la triode par Lee de Forest en 1906 est à l'origine de toute l'électronique qui dans un premier temps a permis l'essor de la radio et des liaisons longues distances [1]. En effet, lorsque l'on transmet une onde électromagnétique, sa puissance diminue au cours de la propagation, ce qui rend nécessaire son amplification à différents relais.

Le développement des télécommunications s'est accompagné d'une montée vers la gamme des hyperfréquences (HF) pour élargir les bandes de fréquence utilisables. Les tubes hyperfréquences principalement apparus entre les années 1930 et 1940 [2] forment la famille des dispositifs qui se sont imposés comme amplificateurs de puissance. Les klystrons équipent ainsi la plupart des stations terrestres et les tubes à ondes progressives les satellites.

Les hyperfréquences ont trouvé d'autres domaines d'applications qui peuvent être classés en trois catégories:

- La radio, la télévision (analogique et numérique) et les télécommunications (stations émettrices vers satellites ou émetteurs embarqués sur satellites).
- Les radars (aéroportés, en surface) et les systèmes militaires (contre-mesures électroniques, émetteurs d'autodirecteurs).
- Les applications industrielles, scientifiques et médicales (ISM).

Pour ces deux premiers domaines, on utilise l'onde électromagnétique pour transporter une information alors que pour le dernier, ce sont plutôt les caractéristiques énergétiques qui sont utilisées. On se doit également de citer une autre famille d'amplificateurs

hyperfréquences : Les dispositifs à état solide qui dominent l'électronique des basses puissances (récepteurs, traitement du signal, informatique).

La Figure 1-1 montre un diagramme [3] sur lequel est représenté la limite de la puissance de sortie en fonction de la fréquence pour les principaux tubes électroniques et les dispositifs à état solide. On voit que pour des fréquences comprises entre 10 et 100GHz, les dispositifs à état solide ne délivrent que de faibles puissances (<10W) et les tubes électroniques au contraire de très fortes puissances (>100W). Hors ces derniers sont des dispositifs coûteux, et baisser leur puissance de sortie ne diminue pas leur coût. Il y a donc un intérêt à développer une nouvelle technologie bas coût pour adresser cette zone de fréquences élevées (10-100GHz) et de puissances modestes (10-100W) encore inexploitée.

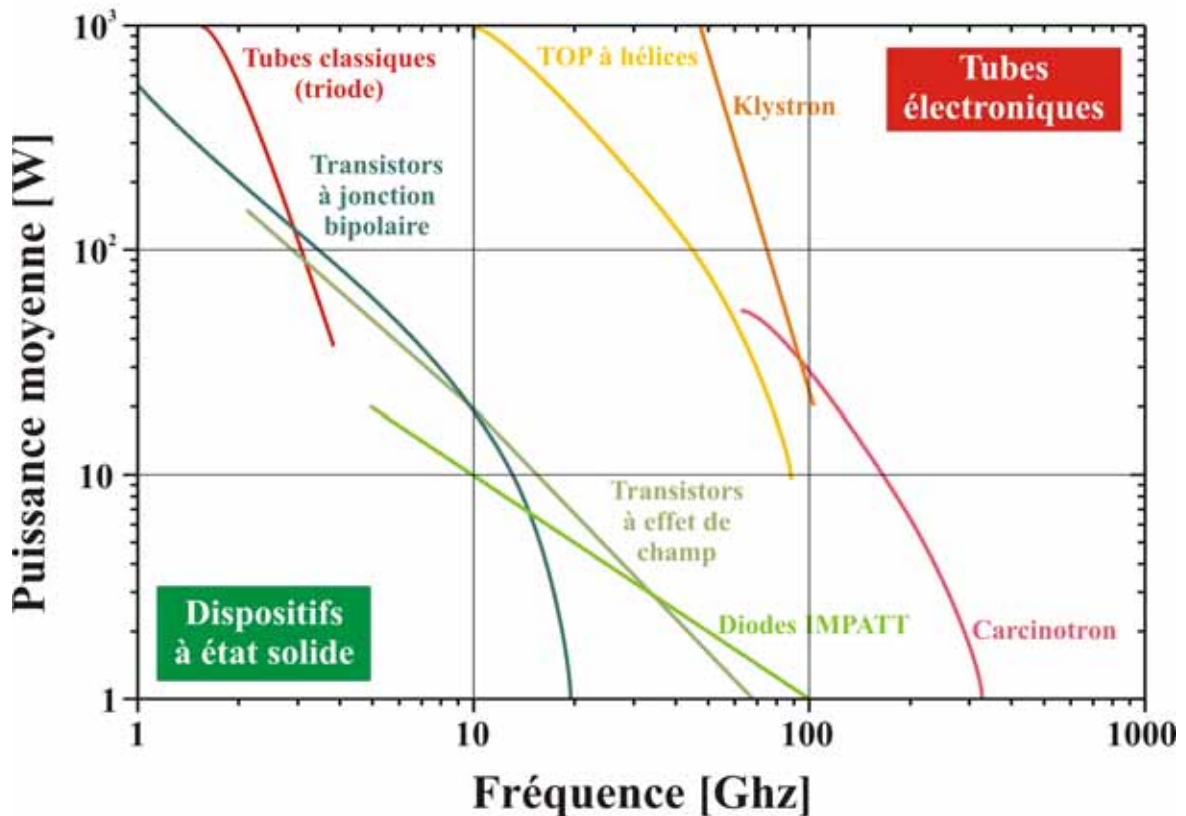


Figure 1-1: Diagramme puissance-fréquence pour les tubes électroniques et les dispositifs à état solide.

Dans ce chapitre seront expliquées les limites que l'on observe sur ce diagramme et les raisons qui font que cette zone n'est pas adressée, et qu'elle est la solution que nous proposons pour y parvenir. Pour cela nous allons tout d'abord donner 3 exemples de fonctionnement de tubes électroniques, en présentant la triode, le klystron, et le tube à ondes progressives.

1.1.2. Principe de fonctionnement des tubes électroniques

Un tube électronique peut être vu comme un dispositif sous vide à l'intérieur duquel un faisceau d'électrons, préalablement accélérés par une tension continue, interagit avec une onde électromagnétique (signal hyperfréquence à amplifier). Le tube est conçu pour que ce faisceau d'électrons cède de son énergie cinétique ou potentielle à l'onde électromagnétique et ainsi amplifie cette onde. Ce transfert d'énergie se fait en deux étapes:

- Formation d'un faisceau électronique puis mise en paquets de ces électrons à la fréquence f_{HF} du signal à amplifier.

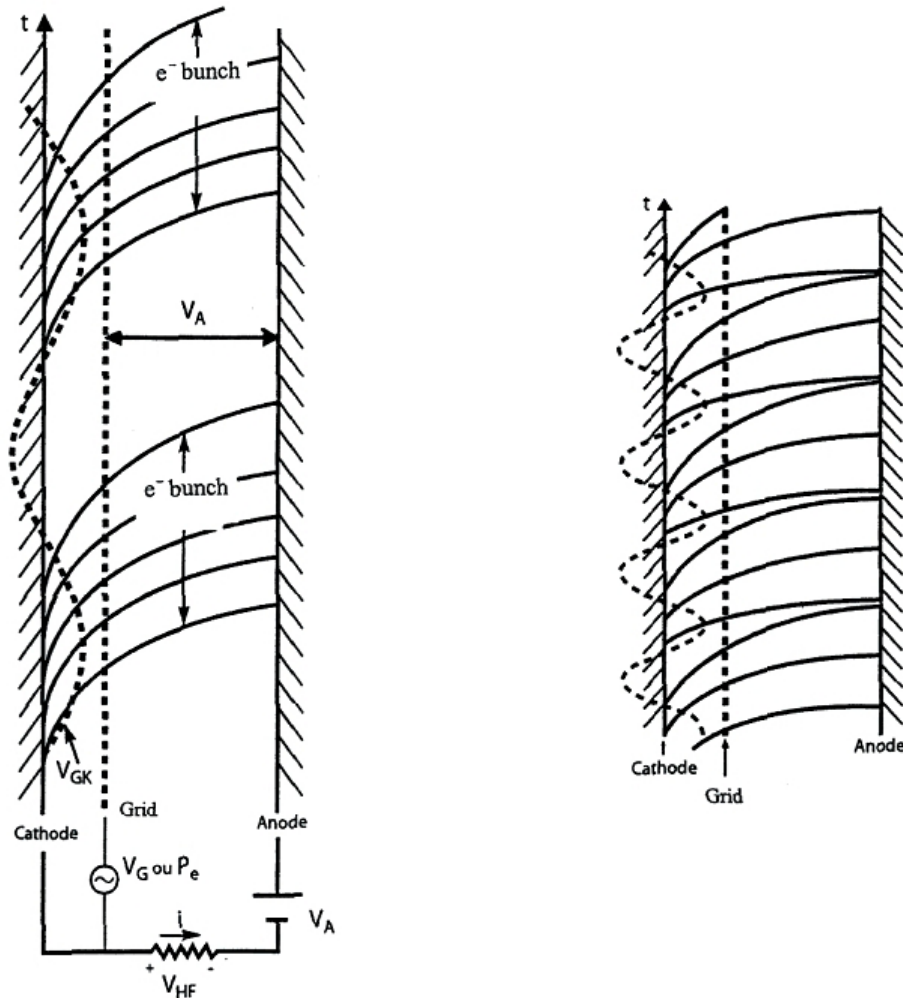
- Décélération des paquets d'électrons qui cèdent alors de leur énergie à l'onde électromagnétique et l'amplifient.

1.1.3. Trois exemples de tubes électroniques

Ne sera pas présentée ici toute la structure des tubes (focalisation du faisceau, récupération de l'énergie par les collecteurs...) mais uniquement leur principe de fonctionnement.

Tubes classiques du type triode

Une triode est composée de trois électrodes qui forment deux cavités : une cavité cathode-grille (GK) et une cavité grille-anode (AG). La cathode est chauffée par un filament (émission thermoïonique) et émet des électrons lorsque la tension V_{GK} est positive (plus précisément lorsque le champ électrique dans la cavité cathode-grille est attractif). Ces électrons traversent la grille et sont ensuite accélérés par la tension V_{AG} comme la montre la Figure 1-2(a).



(a) Fonctionnement d'une triode

(b) Fonctionnement à fréquences élevées

Figure 1-2: Principe de la triode

Lorsque la tension V_{GK} (c'est à dire le signal d'entrée) varie à la fréquence f_{HF} , la polarité de la grille change chaque demi-période et ce sont donc des paquets d'électrons qui traversent périodiquement la grille. Ces paquets d'électrons créent un courant I_{HF} qui crée

à travers l'impédance de charge Z_L une tension $V_{HF} = Z_L \times I_{HF}$. Dans cette cavité de sortie, les électrons sont donc accélérés par la tension V_{AG} mais décélérés par la tension induite V_{HF} . Ainsi, les électrons cèdent de leur énergie à l'onde électromagnétique hyperfréquence (c'est à dire à V_{HF}).

Si la fréquence augmente trop, les paquets d'électrons se mélangent et le tube ne fonctionne plus, comme cela est montré sur la Figure 1-2(b). La fréquence limite de fonctionnement d'une triode est telle que le temps de transit τ des électrons entre la cathode et la grille soit inférieur au tiers de la période du signal :

$$\tau = 3d_{GK} \sqrt{\frac{m}{2eV_{GK}}} \leq \frac{1}{3f_{HF}}$$

Équation 1-1: Temps de transit des électrons entre cathode et grille.

Où d_{GK} est la distance cathode-grille, m et e la masse et la charge de l'électron.

On trouve également dans cette famille d'amplificateurs, les tétrodes, les pentodes, et les tubes à sortie inductive qui permettent essentiellement d'augmenter la puissance de sortie. Le gain de ces tubes est d'environ 15dB et la puissance de sortie est de quelques centaines de kW.

Ils sont en pratique limités à des fréquences de quelques GHz. La principale raison étant que la distance cathode-grille ne peut pas être réduite en dessous d'une valeur de 100-200 μ m. Et cela pour empêcher la distorsion de la grille par la température élevée de la cathode. Il en découle des temps de transit des électrons prohibitifs qui limitent la fréquence de coupure.

Klystrons

Ce sont des amplificateurs conçus pour fonctionner à hautes fréquences entre 300MHz et 30GHz, avec de forts gains (50dB) et de fortes puissances de sortie (MW). La coupe d'un Klystron de grande puissance est représentée sur la Figure 1-3.

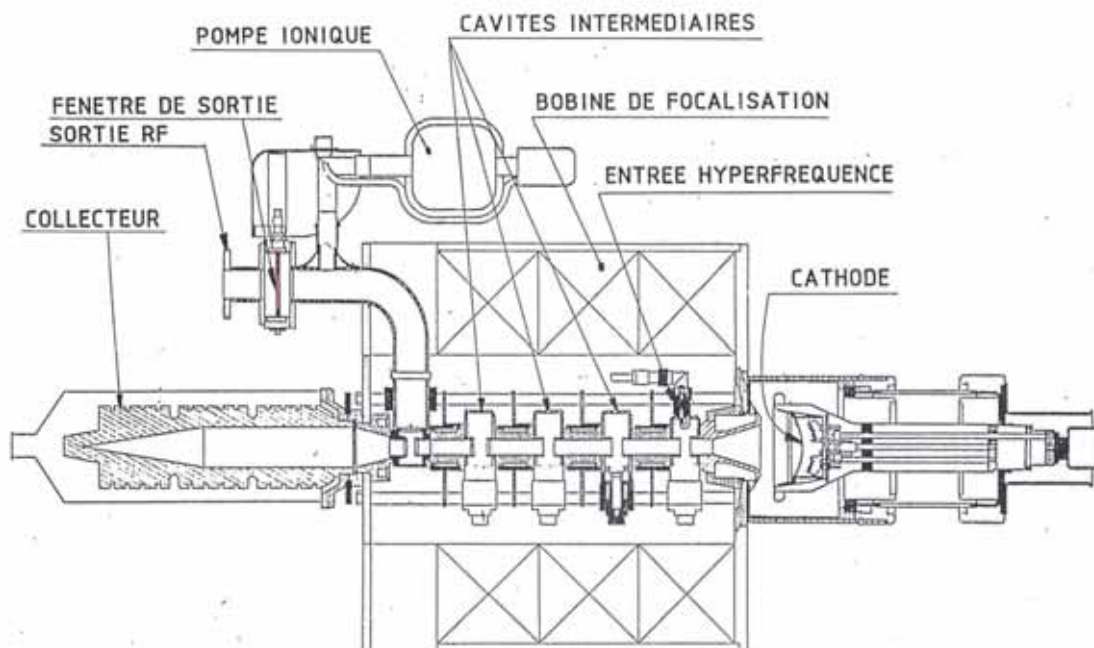


Figure 1-3: Coupe d'un Klystron de grande puissance.

Un canon à électron génère tout d'abord le faisceau électronique jusqu'à une anode. Les électrons traversent ensuite la première cavité (ou cavité d'entrée). Celle-ci est excitée par le signal à amplifier à la fréquence f_{HF} afin de générer une onde **stationnaire**. La forme de la cavité et le mode de résonance de cette onde sont choisis de façon à ce que le champ électrique E_{HF} ait une composante longitudinale agissant ainsi sur le faisceau. Les électrons passant dans la cavité subissent une force $F = -eE_{HF}$ et sont donc accélérés sur une demi-période et décélérés sur une demi-période. Le faisceau d'électrons est ainsi modulé en vitesse dans la première cavité. Les électrons traversent alors une zone de dérive où ils ne sont soumis à aucun champ. Ainsi la modulation de vitesse se transforme en modulation de courant, les électrons se regroupant par paquets (voir le diagramme d'Applegate qui représente les trajectoires des électrons en fonction du temps, Figure 1-4). La cavité de sortie est placée à l'endroit où les électrons se mettent en paquets et est accordée sur la fréquence du signal à amplifier. Ce courant induit dans la cavité de sortie une tension c'est à dire un champ hyperfréquence. Ce champ décélère les électrons qui transfèrent leur énergie à l'onde électromagnétique (ils cèdent de leur énergie cinétique ce qui se traduit par une augmentation de l'énergie stockée dans la cavité). L'énergie est extraite en couplant la cavité à un guide d'onde.

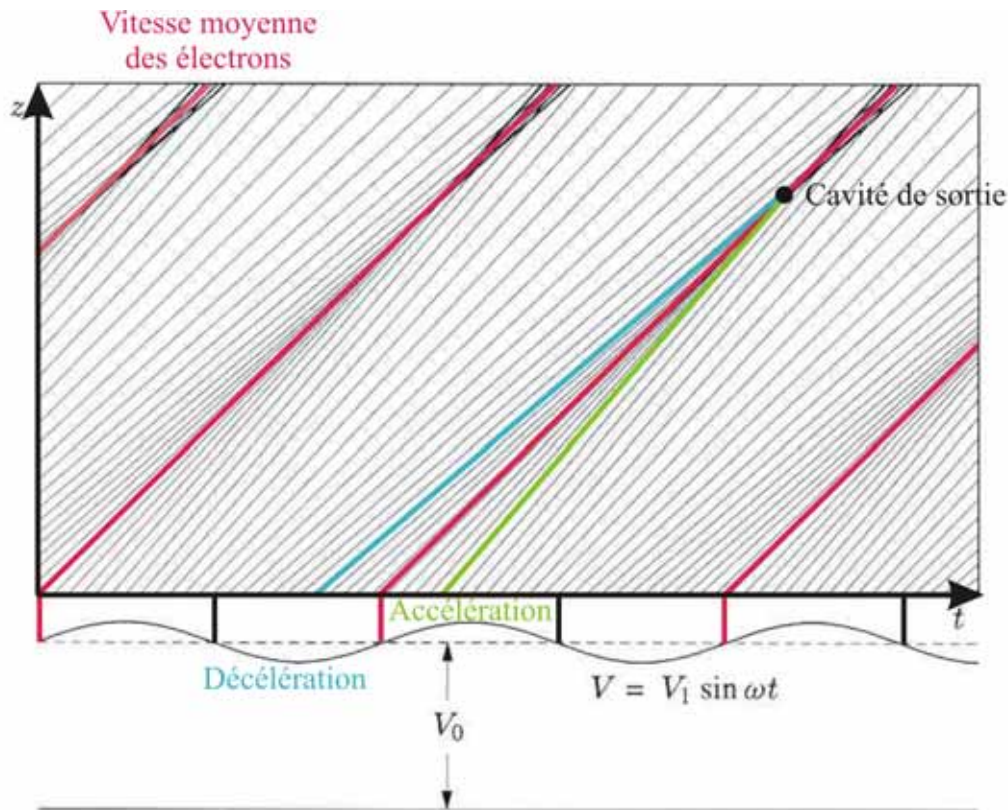


Figure 1-4: Diagramme d'Applegate.

Tubes à ondes progressives (TOPs)

Comme les Klystrons, ces amplificateurs sont conçus pour fonctionner à hautes fréquences de quelques GHz à quelques dizaines de GHz. Ils offrent des gains importants (40-50dB) mais avec des puissances de sortie plus faibles entre 100W et 100kW. La coupe d'un TOP est présentée sur la Figure 1-5.

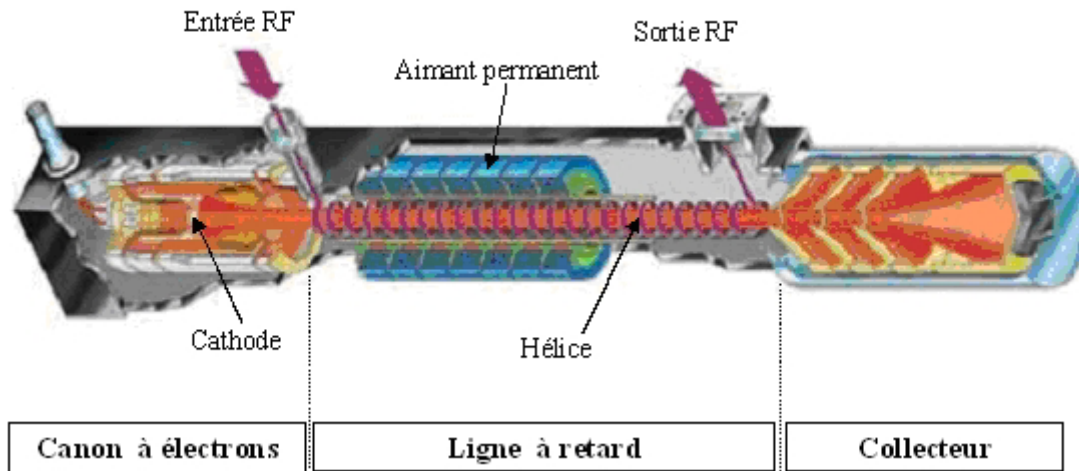


Figure 1-5: Coupe d'un TOP focalisé par aimants permanents.

L'amplification dans un tube à ondes progressives résulte de l'interaction entre un faisceau électronique et une onde électromagnétique **progressive** qui s'effectue sur une grande longueur dans le tube, dans ce que l'on appelle une ligne à retard. Le tube est constitué d'un guide d'onde muni d'une ligne à retard (souvent une hélice) qui diminue la composante longitudinale de la vitesse de l'onde à amplifier pour qu'elle soit proche de celle du faisceau. En effet, Pour que l'interaction puisse avoir lieu, il faut vérifier une condition : les électrons doivent se déplacer à une vitesse v_0 proche de la vitesse de phase de l'onde v_ϕ (composante axial du champ E_{HF} agissant sur le faisceau). L'onde à amplifier se propageant le long de la structure crée le long de l'axe une répartition de champ électrique à la fréquence f_{HF} . Le faisceau électronique qui se déplace à la même vitesse que l'onde est donc soumis à cette répartition de champ électrique, certaines zones du faisceau étant soumises à un champ électrique retardateur, d'autres accélérateurs. On groupe ainsi les électrons par paquets (voir Figure 1-6 où l'onde et le faisceau électronique se propagent à la même vitesse).

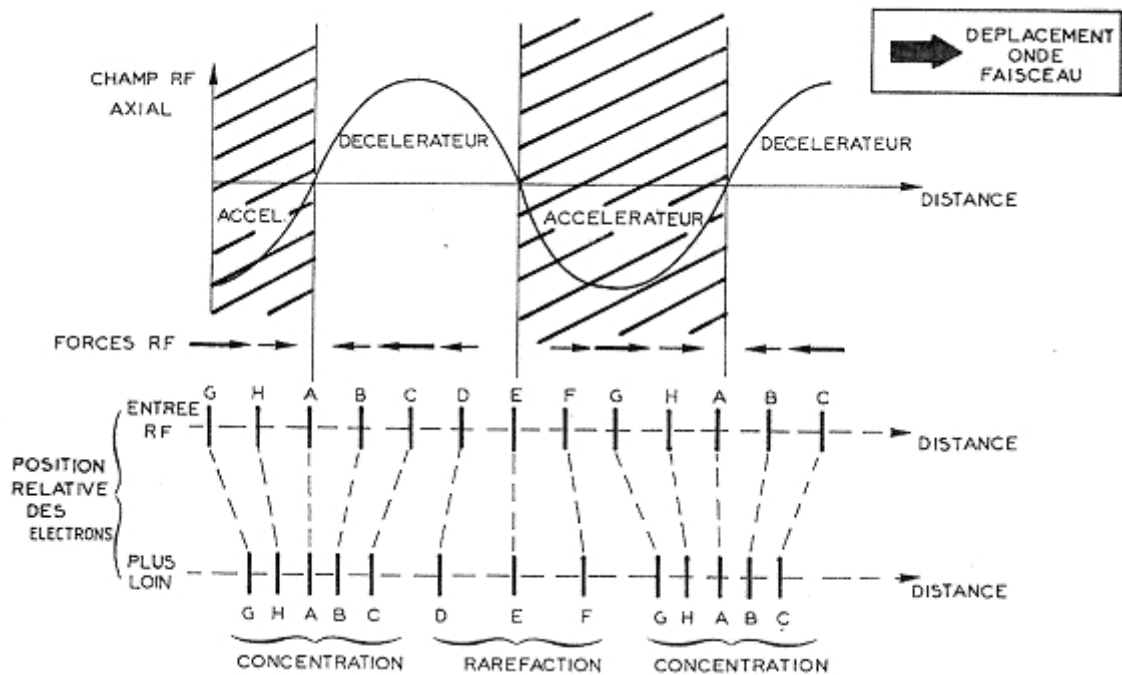


Figure 1-6: Onde se propageant sur l'hélice à la même vitesse que les électrons du faisceau.

Pour que le champ hyperfréquence soit amplifié, il faut que la vitesse de l'onde soit légèrement inférieure à celle du faisceau, les paquets d'électrons vont alors avoir tendance à se déplacer par rapport à l'onde pour se trouver en permanence dans une zone où le champ électrique est retardateur (voir Figure 1-7).

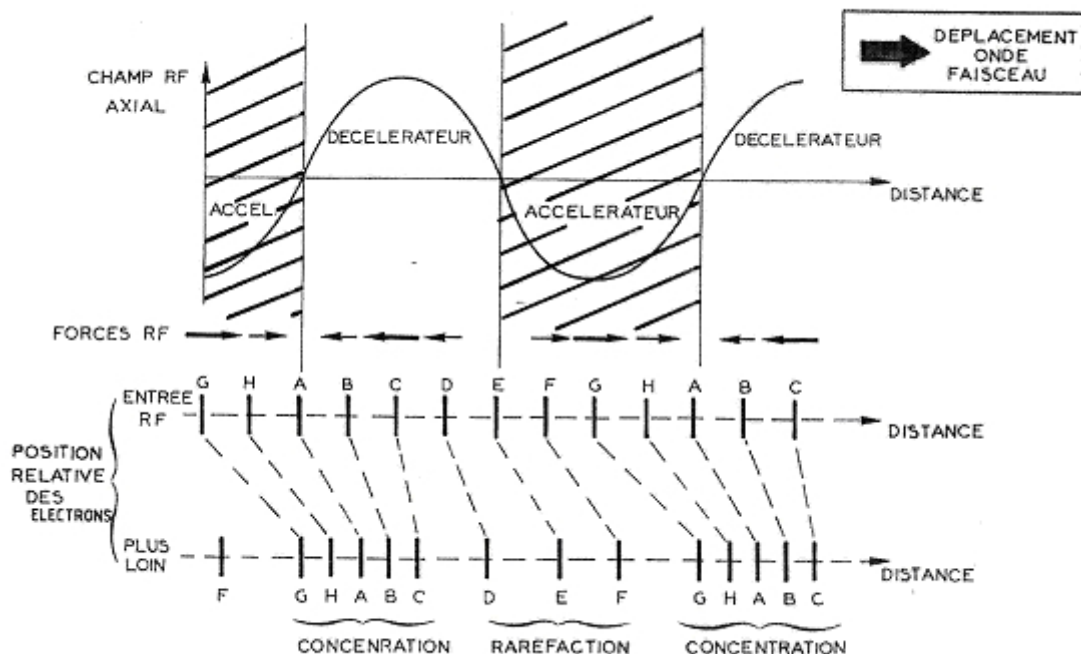


Figure 1-7: Effet d'une différence de vitesse.

Les électrons sont alors freinés et cèdent de l'énergie à l'onde hyperfréquence. Il y a excédent d'électrons ralentis sur les électrons accélérés (gain net), le faisceau électronique

cède globalement de l'énergie aux forces HF qui agissent sur lui. Par suite l'intensité du champ E_{HF} augmente le long du TOP. Cette interaction excite deux types d'ondes en chaque point de l'hélice : l'une directe et l'autre en sens inverse. On suppose que la structure ne permet que la propagation d'ondes progressives. On peut alors synchroniser les ondes directes se propageant dans le sens du faisceau dont les composantes en phase s'ajoutent. Ce phénomène favorise le groupement des électrons qui cèdent alors de plus en plus d'énergie à la structure d'où une croissance exponentielle de la puissance de l'onde en fonction de la distance.

1.1.4. Comment adresser la zone 10-100W @ 10-100GHz ?

Tubes électroniques

Comme nous venons de le voir les tubes électroniques tels que les klystrons et les TOPs sont des dispositifs qui ont des puissances de sortie $>100W$ à ces fréquences et diminuer leur puissance de sortie ne correspond pas à une solution bas coût. Les tubes classiques de type triode sont eux limités en fréquence à cause de la technologie de la source qui ne permet pas de rapprocher suffisamment la grille d'extraction pour augmenter la fréquence de coupure.

Dispositifs à état solide

Les dispositifs état solide ne conviennent pas pour ce type d'applications car leur puissance de sortie à hautes fréquences est limitée. En effet, le fonctionnement des composants est limité à hautes fréquences par différentes contraintes thermiques (diffusion, mobilité...). A ce jour, les transistors à effet de champ en GaAs peuvent délivrer des puissances de sortie qui approchent 100W à 2GHz et 1W à 30GHz [4].

Le récent développement de semi-conducteurs à grands gaps comme le GaN offre la possibilité d'augmenter la puissance de sortie à hautes fréquences. Ainsi les transistors à effet de champ en AlGaN/GaN (Figure 1-8) peuvent délivrer 200W à une fréquence de 2GHz [5] et jusqu'à 6W à 30GHz [6].

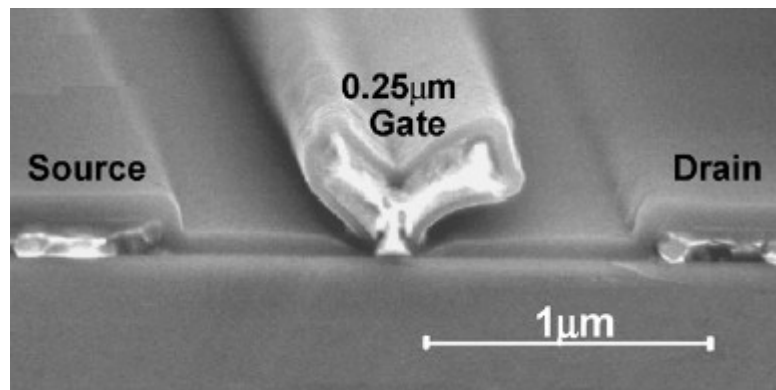
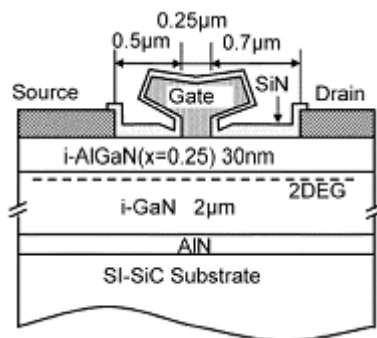


Figure 1-8: Transistor à effet de champ en AlGaN/GaN.

L'état de l'art [6] de ces dispositifs montre tout de même la limitation à hautes fréquences à des puissances qui restent inférieures à 10W (voir Figure 1-9). De plus, ce sont des technologies relativement coûteuses (épitaxies complexes, nombreux niveaux de lithographie...).

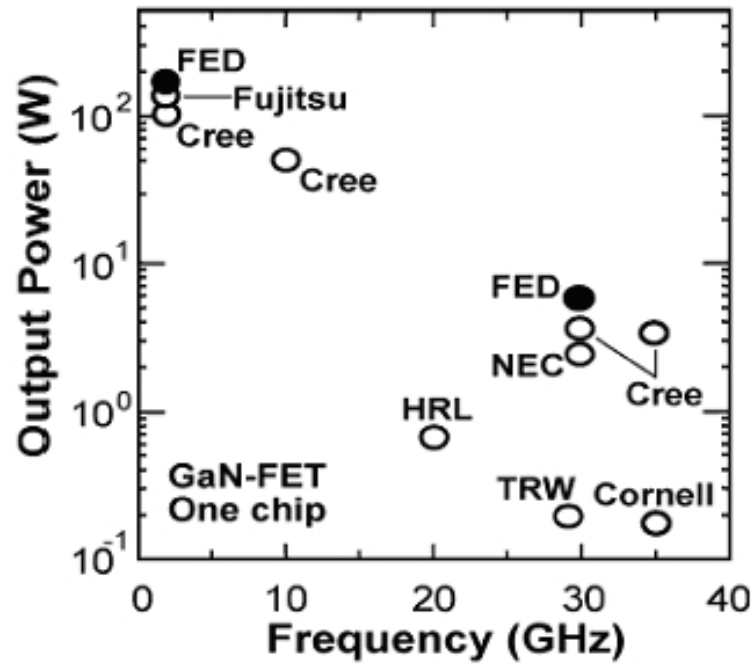


Figure 1-9: Etat de l'art des dispositifs à état solide.

Vers une nouvelle source électronique

Une solution envisageable pour adresser la zone de puissance-fréquence évoquée précédemment est d'utiliser la technologie des tubes électroniques mais en utilisant une nouvelle source d'électrons. Nous allons voir dans les paragraphes suivants pourquoi l'utilisation d'une cathode à émission de champ à base de nanotube de carbone est une direction innovante et intéressante pour parvenir à de nouveaux types d'amplificateurs hyperfréquences compacts, peu coûteux, et pouvant délivrer des puissances entre 10 et 100W à des fréquences supérieures à 10GHz.

1.2. Les sources électroniques

1.2.1. Généralités

La cathode est la source d'électrons dans les tubes hyperfréquences. La densité de courant délivrée varie entre quelques mA.cm^{-2} et quelques 100A.cm^{-2} selon le mécanisme d'émission et le régime d'émission (continu ou pulsé).

Les cathodes thermoïoniques conventionnelles, largement utilisées dans les tubes, donnent satisfaction et font toujours l'objet de développement. Cependant, comme dans les tubes, de nombreuses dimensions varient comme la longueur d'onde, les fabrications deviennent de plus en plus délicates et coûteuses et on perçoit le besoin d'une nouvelle technologie pour fréquences élevées ($>10\text{GHz}$). Les puissances des TOPs sont de l'ordre d'une centaine de W (régime continu) à 50GHz. Des tubes de puissances plus modestes seraient faisables mais les coûts ne décroissent pas avec la puissance de sortie. La technologie à développer doit donc correspondre à une gamme de puissance entre quelques 10W et quelques centaines de W (puissances continues) à des fréquences supérieures à 10GHz. Elle doit être simple et peu coûteuse. De plus, si l'on regarde par exemple les transpondeurs satellites utilisés dans les télécommunications, ceux ci sont équipés de 50-100 TOPs qui sont des dispositifs lourds et volumineux (le poids d'un TOP varie entre 0.7 et 1kg, sa longueur est d'environ 30cm). On imagine facilement l'intérêt d'une nouvelle technologie qui permettrait d'obtenir des amplificateurs miniaturisés dans un marché

comme celui des tubes spatiaux. Ici sont présentées les différentes sources d'électrons. Elles ne sont pas données de façon thématique mais plutôt de manière historique en présentant l'évolution des idées et surtout des moyens technologiques qui ont conduit au développement de nouvelles sources électroniques jusqu'aux cathodes à nanotubes de carbone qui sont parmi les plus prometteuses.

1.2.2. Les cathodes thermoïoniques

Introduction

Actuellement, dans le domaine de l'électronique sous vide, les sources électroniques les plus répandues sont les cathodes thermoïoniques qui émettent des électrons lorsque l'on augmente la température du matériau constituant la cathode. C'est ainsi le cas pour les amplificateurs hyperfréquences, les télévisions à tubes cathodiques, les tubes à rayons X, etc.

L'effet thermoïonique

L'émission thermoïonique à partir d'un matériau (métal ou oxyde métallique) survient lorsque les électrons parviennent à surmonter les forces électrostatiques grâce à l'apport d'énergie thermique.

Dans notre cas, nous nous intéressons à l'émission d'électron dans le vide. A l'interface entre un métal et le vide, la barrière de potentiel constitue un obstacle au passage des électrons d'un matériau dans l'autre. Au zéro absolu, aucun électron ne peut passer la barrière (d'après la distribution de Fermi-Dirac). En revanche au dessus de cette température, un apport d'énergie thermique permet à certains électrons de passer la barrière (voir Figure 1-10).

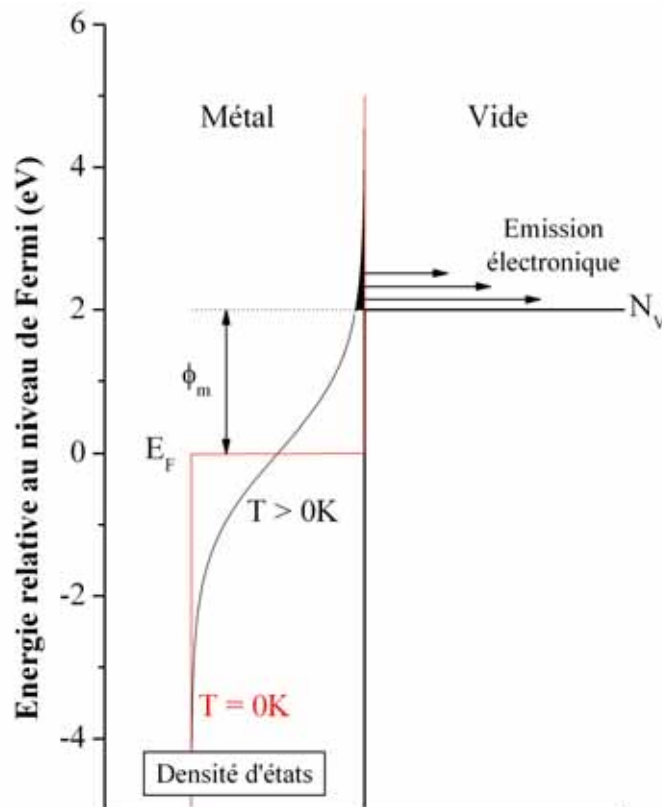


Figure 1-10: Le travail de sortie.

Considérons alors un métal avec un niveau de Fermi E_F , N_V étant le niveau du vide (Figure 1-10), c'est à dire l'énergie d'un électron extrait du métal sans vitesse initiale. L'énergie minimum qu'il faut fournir pour extraire un électron du métal est l'énergie nécessaire à l'extraction d'un électron du niveau de Fermi. Cette quantité est appelée travail de sortie du métal et est notée Φ_m . Elle est caractéristique du métal.

On fournit un supplément d'énergie supérieure à la hauteur de la barrière de diffusion ce qui permet aux électrons de passer la barrière. Le mécanisme d'émission repose sur la statistique de Fermi-Dirac (fonction d'occupation des états d'énergie) qui stipule que plus la température T est élevée, plus les états d'énergie supérieure auront une probabilité d'occupation importante.

Les électrons susceptibles de sortir du métal sont ceux dont l'énergie cinétique est telle que la composante de la vitesse est supérieure à $E_F + \Phi_m$. Il faut donc leur fournir une énergie kT suffisante pour qu'ils franchissent la barrière de potentiel.

Les électrons qui sortent du métal correspondent à une densité de courant dont l'expression est donnée par la formule de Richardson-Laue-Dushman (RLD) :

$$J_{RLD}(T) = 4\pi \frac{emk_B^2}{h^3} T^2 \exp\left(-\frac{\phi_m}{k_B T}\right)$$

Équation 1-2: Densité de courant en fonction de la température.

Avec e la charge de l'électron, m la masse de l'électron, h la constante de Planck et k_B la constante de Boltzmann. Φ_m , le travail de sortie, variant d'un métal à l'autre et prenant des valeurs entre 2 et 6eV [7]. Cette équation nous montre que la densité de courant d'émission augmente de façon exponentielle avec une augmentation de température et une diminution du travail de sortie.

Les différents matériaux utilisés pour les cathodes thermoïoniques

Le matériau utilisé doit posséder quelques caractéristiques essentielles comme par exemple une température de fusion élevée, un faible travail de sortie pour que l'émission se produise à des températures relativement faibles et être robuste mécaniquement pour supporter le bombardement par des ions positifs.

On trouve ainsi plusieurs types de cathodes :

- Les cathodes à oxydes qui sont constituées d'oxydes de métaux alcalins (Baryum, Calcium, Strontium...) sur une base de Nickel. Des particules de Nickel contenant des métaux réducteurs (Mg, W, Zr...) sont ajoutées aux oxydes métalliques. Ces cathodes délivrent des densités de courant jusqu'à $\sim 1\text{A.cm}^{-2}$ DC pour des températures de cathode de $\sim 850^\circ\text{C}$ et avec des temps de vie de $\sim 10000\text{h}$ (temps de vie : temps au bout duquel la cathode émet un courant plus faible de 10%). L'avantage de ces cathodes est la température d'émission relativement basse mais l'inconvénient est la forte sensibilité au bombardement ionique (temps de vie courts).
- Les cathodes de type B et S qui sont faites de tungstène poreux imprégné avec un mélange Aluminate-Baryum-Calcium (type B : $5\text{BaO}:3\text{CaO}:2\text{Al}_2\text{O}_3$, type S : $4\text{BaO}:1\text{CaO}:1\text{Al}_2\text{O}_3$).
- Les cathodes imprégnées de type M qui sont des cathodes de type B ou S recouvertes d'une couche d'Osmium ou de Ruthénium (pour abaisser le travail de sortie).

Les performances des cathodes imprégnées sont représentées sur la Figure 1-11. Les avantages de ces cathodes étant les densités de courant élevées et la sensibilité plus faible au bombardement ionique. L'inconvénient majeur étant le coût de ces cathodes.

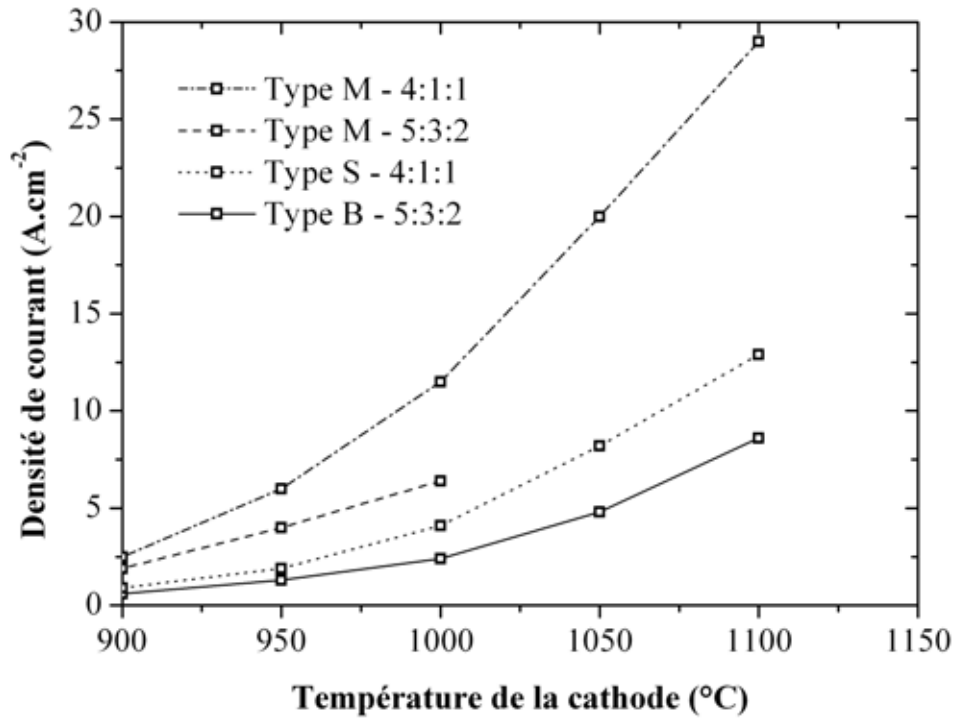


Figure 1-11: Densité de courant en fonction de la température pour différentes cathodes imprégnées.

Ces cathodes sont largement utilisées dans la plupart des tubes électroniques de puissances (Figure 1-12). Cependant le temps de vie diminue avec l'augmentation de la densité de courant et donc de la température (Figure 1-13).



Figure 1-12: Cathode de type M pour TOP 100W et 7 cathodes de type M utilisées dans un Klystron multi-faisceaux.

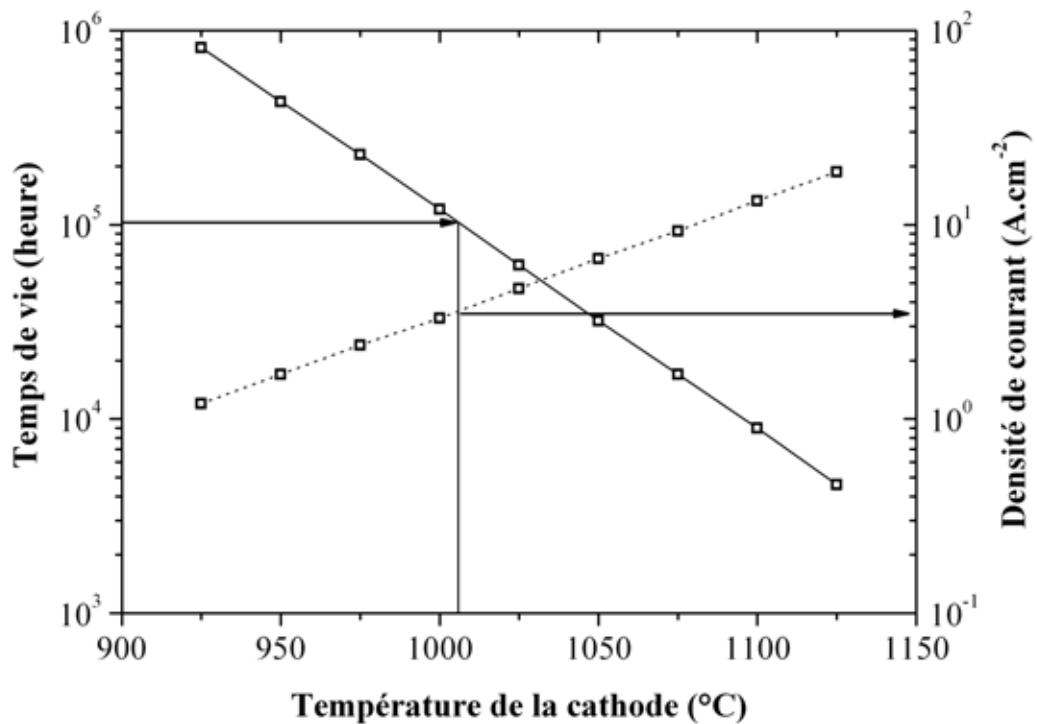


Figure 1-13: Evolution du temps de vie et de la densité de courant pour une cathode M en fonction de la température. Le temps de vie est défini comme le temps au bout duquel la cathode émet un courant plus faible de 10%.

Limitations des cathodes thermoïoniques

Les cathodes thermoïoniques peuvent ainsi émettre des densités de courant très élevées, le record mondial étant de 400 A.cm^{-2} (à 965°C) pour une cathode $\text{W/Re+Sc}_2\text{O}_3$ [8]. Le principal problème de ces cathodes est leur dégradation au cours du temps et donc leur temps de vie qui dépend fortement de la densité de courant émise. Ainsi pour une cathode de type M, délivrant 2.5 A.cm^{-2} (975°C), le temps de vie est de 25 ans. Si elle délivre 4 A.cm^{-2} (1025°C), le temps de vie passe à 7 ans et à 17 A.cm^{-2} (1125°C), le temps de vie chute à moins d'un an.

De plus, il n'est pas possible de moduler le courant directement à l'émission. Ainsi, dans les tubes hyperfréquences, près des deux tiers du tube sont utilisés pour moduler le faisceau électronique (mise en paquet des électrons).

Envisageons une modulation directe du faisceau (type triode), si l'on place une grille d'extraction en face de la cathode, celle-ci doit être placée à une distance minimum d'environ $100 \mu\text{m}$ pour ne pas subir de distorsions dues à la température de la cathode. Pour moduler le faisceau électronique, on doit faire varier le champ électrique autour de $0 \text{ V.}\mu\text{m}^{-1}$ (ainsi on émet des électrons sur les altérances positives du champ). Les électrons émis, qui ont alors une faible énergie ($\sim 0.1 \text{ eV}$), ont une vitesse faible et les temps de transits entre la cathode et la grille sont prohibitifs provoquant des fréquences de coupure à quelques GHz.

Tout cela a trois inconvénients majeurs:

- Les 2/3 du tube électronique sont utilisés à la mise en paquets des électrons.

- Plus la fréquence augmente et plus l'efficacité de conversion diminue. Par exemple dans un TOP, l'efficacité de conversion passe d'une valeur de 30% à 12GHz à une valeur de 8.5% à 60GHz¹².
- Cette mise en paquets d'électrons provoque une dispersion de vitesse ce qui est négatif pour le rendement du tube (point précédent) et rend nécessaire l'utilisation de plusieurs collecteurs (collecteur multi-étages constitués de plusieurs électrodes polarisées à différents potentiels) pour récupérer l'énergie.

L'intérêt d'une source pouvant être modulée à l'émission est ici clair. Cela permettrait d'une part d'améliorer le rendement des amplificateurs (la modulation de vitesse serait remplacée par une modulation temporelle, tous les électrons possédant la même vitesse) et surtout de réduire considérablement leur taille et leur poids (longueur du tube réduit d'un facteur 3, collecteurs plus simples). C'est dans ce but qu'ont été développés les cathodes à émission de champ et particulièrement les cathodes dites « Spindt ».

1.2.3. Les cathodes à émission de champ à pointes dites cathodes « Spindt »

Introduction

Deux avancées de taille ont permis la naissance et l'émergence de la micro-électronique (puis nanoélectronique) sous vide:

- Tout d'abord les technologies de micro-fabrications développées pour l'industrie des dispositifs à semi-conducteurs.
- L'utilisation de l'émission de champ comme source d'électrons.

Historiquement, les cathodes à émission de champ ont été conçues comme un substitut aux cathodes thermoïoniques utilisées dans les tubes hyperfréquences [9]. C'est donc cette application qui a entraîné la majorité des développements technologiques réalisés dans les réseaux de pointes à émission de champ [10]. Par la suite ces réseaux ont été étudiés pour les écrans plats à émission de champ [11, 12, 13, 14].

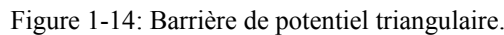
On rappelle ici tout d'abord le principe physique de l'émission de champ puis les développements historiques des cathodes « Spindt » à émission de champ à pointes métalliques.

L'émission de champ

L'émission thermoïonique, dans laquelle le franchissement de la barrière de potentiel se fait par un saut thermiquement activé, n'est pas le seul effet qui permet l'émission d'électrons dans le vide. Il y a un autre effet, purement quantique, qui permet aux électrons de traverser la barrière de potentiel, c'est l'effet tunnel. Ainsi, si la barrière de potentiel est suffisamment étroite, la nature ondulatoire de l'électron lui permet de traverser cette dernière. A l'interface entre un métal et le vide on peut réduire artificiellement la largeur de la barrière de potentiel par l'application d'un champ électrique. Lorsque la barrière de potentiel devient suffisamment étroite, des électrons peuvent ainsi être émis même à température ambiante, d'où le nom d'émission froide et de cathode froide.

On s'intéresse de nouveau à l'émission d'électrons dans le vide:

¹² Grâce aux collecteurs qui récupèrent l'énergie non utilisée à l'amplification du signal hyperfréquence, l'efficacité globale en terme de puissance des tubes électroniques reste très élevée (environ 70% à 12GHz).


$$J(E) = C_1 E^2 \exp\left(-\frac{C_2}{E}\right)$$

Où C_1 et C_2 sont des constantes.

35

facteur d'amplification qui dépend de la géométrie de la pointe. On peut ainsi émettre des électrons pour des champs appliqués raisonnables.

Le développement des cathodes dites « Spindt »

Avec les avancées dans le domaine de la micro-fabrication, il fut possible de rapprocher l'électrode d'extraction de la pointe et ainsi d'avoir des distances de l'ordre du μm entre l'émetteur et la grille (dispositifs dits avec grille intégrée). De plus, il fut possible de diminuer le diamètre des pointes et des ouvertures dans la grille pour diminuer les tensions d'extraction. Cela permit d'avoir des champs plus intenses au sommet de la pointe et des tensions d'extraction des électrons très faibles ($<100\text{V}$). Tout cela a été stimulé par le développement de cathodes froides couramment appelées cathodes « Spindt » du nom de l'ingénieur qui développa leur procédé de fabrication. Le développement de cette technologie est daté des années 1960 [15, 16]. Ce procédé de fabrication permet le dépôt de pointes à l'intérieur de chaque micro-cavité *auto-alignées* avec l'ouverture dans la grille. Les premières cathodes consistaient en une structure multicouche avec une grille en molybdène Mo sur $1\mu\text{m}$ d'isolant en silice SiO_2 sur un substrat de silicium Si, les pointes étant également en Mo (voir Figure 1-15). La technique de fabrication utilisée, issue des technologies de dépôt de couches minces, permettait de fabriquer des réseaux de plusieurs milliers de pointes avec des densités de plusieurs millions par centimètre carré.

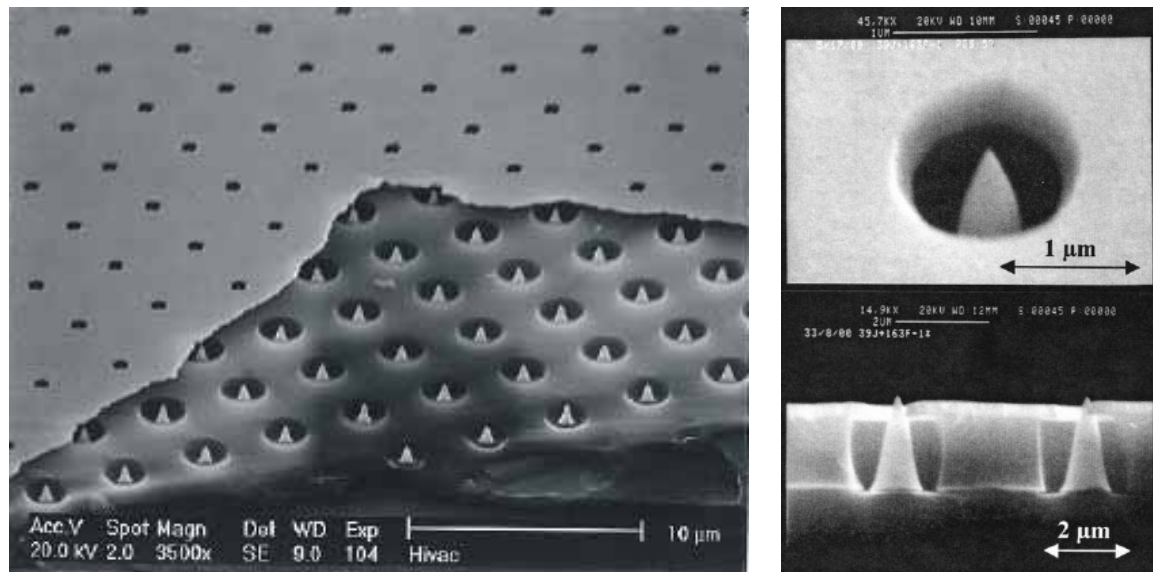


Figure 1-15: Réseau de pointes Spindt.

Typiquement, la tension d'extraction est d'environ 100V (pour une ouverture dans la grille de $1\mu\text{m}$) et a pu être diminuée (société Candescant) en réduisant le diamètre des ouvertures dans la grille [17]. Ainsi, en réduisant l'ouverture à un diamètre de 300nm, les tensions de commande sont inférieures à 45V pour des densités de courant comparables. La durée de vie peut être très grande ($>10\,000\text{h}$) à des densités de courant émises qui restent cependant faibles, et on peut réduire le bruit issu d'un émetteur en utilisant un grand nombre d'émetteurs. Avec ces propriétés, les cathodes « Spindt » devinrent très attractives et particulièrement étudiées pour des applications dans les écrans plats à émission de champ (voir Figure 1-16) et dans des tubes à vide pour amplification hyperfréquence (voir Figure 1-17).

Ecrans fluorescents à émission de champ (FED Field Emission Display)

L'équipe du groupe "Ecrans Fluorescents à Micropointes" (EFM) du LETI a présenté en 1986 le premier démonstrateur d'écran à effet de champ. Le groupe EFM a ensuite travaillé à améliorer la technologie de fabrication et les caractéristiques des FED, en collaboration avec un partenaire industriel, Pixtech (en cessation d'activité aujourd'hui). Celui-ci commercialisait des écrans monochromes de 14,5 cm de diagonale pour l'instrumentation médicale (Figure 1-16(b)) et les applications de défense (Figure 1-16(c)). Chaque pixel de ces écrans contient environ 1000 pointes comme celles de la Figure 1-16(c). Sous chaque pointe se trouve une couche résistive qui permet d'homogénéiser l'émission et de protéger les pointes. La structure de la cathode est représentée sur la Figure 1-16(d). C'est d'ailleurs le développement de cette couche résistive (ou résistance ballast) qui a essentiellement permis l'utilisation des cathodes Spindt pour ce type d'applications (le manque d'homogénéité et la destruction des pointes les rendaient inutilisables pratiquement). Cette technologie a été largement étudiée au CEA-LETI [18,19,20,21].

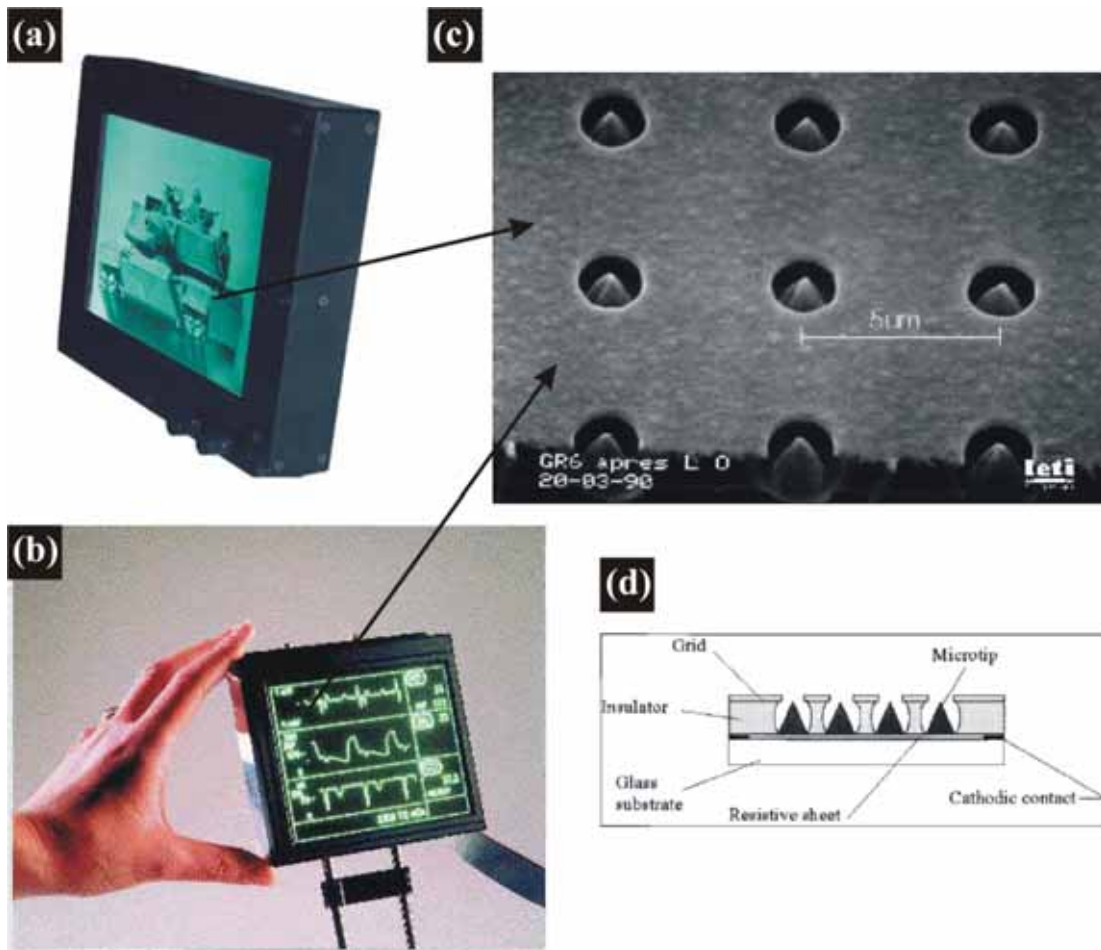


Figure 1-16: Ecran à émission de champ Motorola.

Amplificateurs hyperfréquences

Ces cathodes dites "Spindt" ont également été utilisées comme sources électroniques dans un tube à onde progressive CPI (Communications and Power Industries) dans le cadre d'un contrat avec le Naval Research Laboratory [22]. La modulation à 10GHz d'un faisceau électronique de 4mA a été démontrée mais reste à ce jour l'état de l'art en utilisant ces sources froides à micropointes.

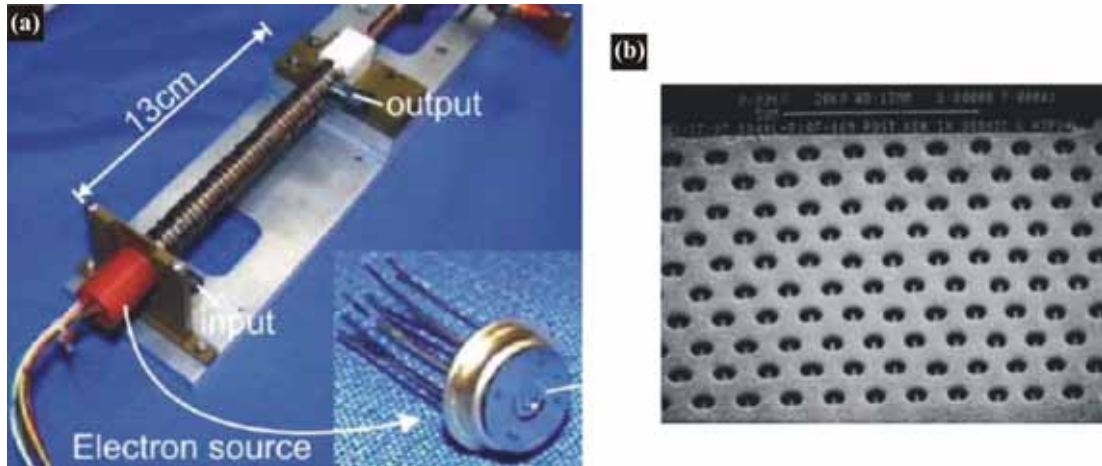


Figure 1-17: TOP [23].

En général, des métaux avec une température de fusion élevée (Molybdène, Tungstène...) sont utilisés comme matériaux pour les pointes à émission de champ. Mais des pointes en silicium ont également fait leur apparition dans les cathodes à effet de champ [24] grâce au développement des techniques de micro-fabrication du silicium.

Ces réseaux de pointes possèdent de très bonnes caractéristiques d'émission de champ:

- 2000A.cm^{-2} pour un courant d'émission de 8mA obtenu sur un réseau de pointes [25].
- $100\mu\text{A}$ par pointes en régime continu et 1mA en régime pulsé [26].
- Des densités d'émetteurs entre 10^8 pointes/ cm^2 et 10^9 pointes/ cm^2 [27].

Mais ils demeurent de nombreux problèmes à l'utilisation de ces dispositifs:

- Procédé de fabrication non compatible avec de grands substrats.
- Sensibilité à l'environnement, contamination de surface [28].
- Phénomène d'emballement (la résistance augmente avec la température dans ce type d'émetteur et donc il peut se produire un phénomène d'emballement dit explosif où la chaleur dissipée dans la pointe la détruit).

Un autre point doit être souligné ici en ce qui concerne l'application aux tubes hyperfréquences. Il y a en effet une difficulté inhérente à ce type de réseaux de pointes avec grille intégrée : le problème de la capacité cathode-grille. Il est difficile de coupler de la puissance HF dans de tels dispositifs. Due à la technologie de fabrication, la grille d'extraction est à environ $1\mu\text{m}$ de la cathode. Les temps de transit des électrons sont donc très faibles mais la capacité cathode-grille est très grande et donc l'impédance d'entrée pour le signal hyperfréquence (en $1/C\omega$) est très faible et ne permet pas de coupler efficacement la puissance HF (court-circuit à hautes fréquences).

A partir de 1994, les activités de recherche sur le sujet se sont peu à peu tournées vers de nouveaux matériaux pour les cathodes froides et ce en dépit de l'effort de certaines compagnies (PixTech, Candescant Technologies) à vouloir développer des écrans plats avec des cathodes « Spindt ». La principale motivation était de trouver des structures et des matériaux plus robustes et plus faciles à produire. Ainsi essentiellement le diamant et les nanotubes de carbone attirèrent l'attention de tous les chercheurs.

1.2.4. Les cathodes à faibles affinités électroniques

Introduction

La première démonstration de matériaux carbonés comme source d'électrons fut par Baker en 1972 [29] qui remarqua que les fibres de carbone étaient des émetteurs bien plus stables que la plupart des métaux. Ainsi ces cathodes à base de matériaux carbonés furent et sont encore très étudiées comme sources d'électrons. On peut classer ces matériaux en deux catégories selon leurs mécanismes d'émission : le carbone sp^2 avec émission d'électrons due à l'amplification de champ de structures conductrices (émission de champ) et le carbone sp^3 avec émission électronique due à une faible affinité électronique. Ce sont ces matériaux à faibles affinités électroniques que nous décrivons ici en premier lieu.

L'affinité électronique

Dans le cas d'un métal, le travail de sortie est un paramètre spécifique mais dans le cas d'un semi-conducteur, le niveau de Fermi dépend du dopage. On caractérise alors le semi-conducteur par un autre paramètre qui est l'énergie qu'il faut fournir à un électron situé au bas de la bande de conduction, pour l'extraire du semi-conducteur et l'amener dans le vide sans vitesse initiale. C'est l'affinité électronique notée χ_m . Pour la plupart des semi-conducteurs, l'affinité électronique est positive (voir Figure 1-18) mais dans certains cas, pour certaines conditions de surface, elle peut devenir négative. Ainsi les électrons de la bande de conduction ne sont plus attachés à la surface et peuvent être émis par le matériau.

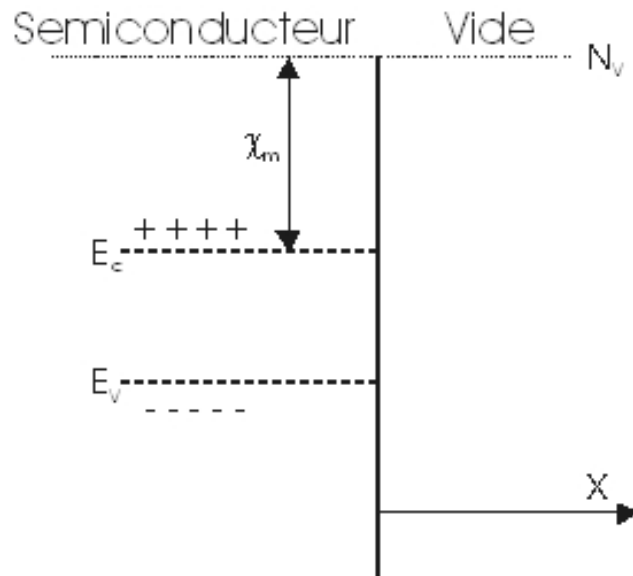


Figure 1-18: L'affinité électronique.

Bien que cette propriété fut publiée en 1979 par Himpsel [30], il fallut attendre les années 1990 pour voir les premières mesures des propriétés d'émission de champ du diamant. Ainsi, furent mesurées en 1991 les propriétés d'émission de champ de couches de diamant polycristallin déposé par CVD [31], de substrats de diamant dopé p recouverts d'une couche de diamant soumise à une implantation ionique de carbone [32], et de cônes de carbone amorphe hydrogéné [33]. Beaucoup de publications suivirent pour reporter les propriétés d'émission de champ de matériaux carbonés sp^3 .

Le principe est expliqué sur la Figure 1-19. On applique un champ électrique à la surface du matériau (de seulement quelques $10V.\mu m^{-1}$). Dû à la courbure de bandes, des électrons

passent par effet tunnel du contact métallique vers le matériau NEA. Grâce à l'affinité électronique négative de ce dernier, les électrons sont émis dans le vide.

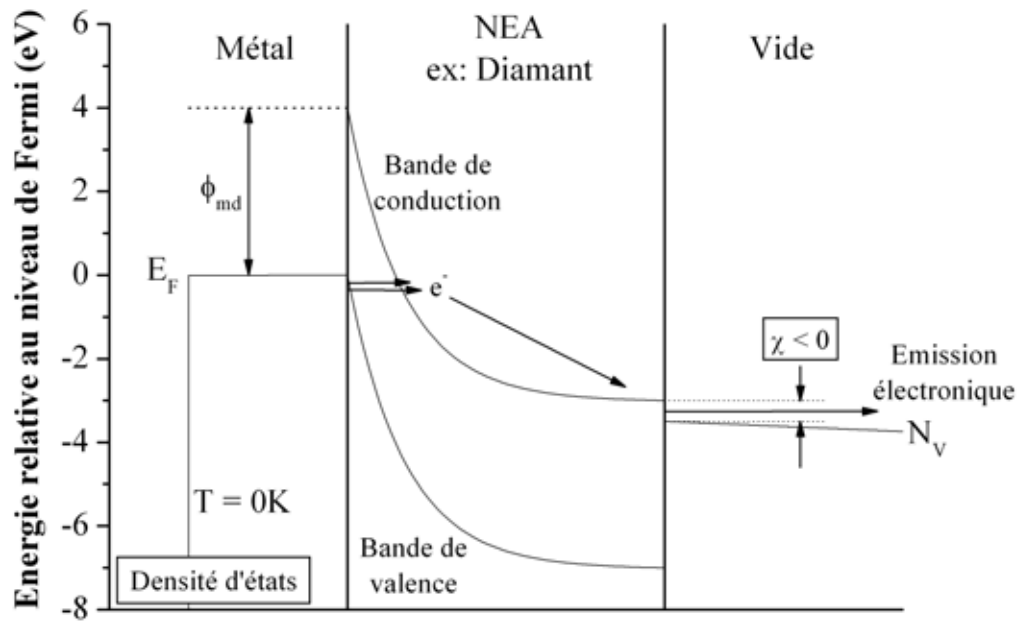


Figure 1-19: Principe de l'émission à partir d'un matériau à affinité électronique négative.

Le carbone sp^3

Le diamant est l'une des principales formes allotropiques du carbone. C'est sa forme haute pression où le carbone cristallise dans un système cubique à face centrée. En plus d'être chimiquement stable et robuste mécaniquement, le diamant possède la propriété d'avoir une faible affinité électronique. Lorsqu'une surface de diamant se termine avec des atomes d'hydrogène, l'affinité électronique peut même devenir négative. Cette faible barrière à l'émission électronique, permet en principe au diamant d'émettre efficacement des électrons avec de faibles champs électriques et ce même pour des surfaces planes sans la nécessité de fabriquer des micro-pointes.

Le concept d'utilisation de cette affinité électronique négative (ou courbure de bande) qui est d'injecter des électrons dans la bande de valence pour que ceux-ci voient une barrière de potentiel réduite et puisse être émis facilement dans le vide n'est pas ce qui se passe en réalité. L'émission observée dans la plupart des publications sur le sujet qui devrait être uniforme sur l'ensemble de la surface de l'échantillon, provient souvent d'une poignée de sites émetteurs distribués aléatoirement sur la surface. Dans le cas d'un film mince de diamant mono-cristallin, il fut ainsi démontré par photo-émission et émission de champ que les électrons étaient émis environ $\sim 5-6\text{eV}$ sous le niveau du vide et que les champs locaux étaient de l'ordre de $2000-3000\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$ [34]. La même expérience sur un film de diamant déposé par CVD [35] a mené aux mêmes résultats. Cela montrait bien que le mécanisme en jeu était l'amplification de champ au niveau d'aspérités.

Un autre matériau fut beaucoup étudié : le carbone amorphe hydrogéné (ou DLC pour Diamond Like Carbon) et en particulier le carbone tétraédrique amorphe (ta-C). Mais de la même façon, l'émission provient de nano-structures à la surface du ta-C [36].

Ainsi, les films de carbone qui possèdent des micro/nano-structures sont de bonnes sources d'électrons. La présence de protubérances fournit l'amplification du champ électrique et la source électronique. De plus, le carbone a bien des avantages en comparaison avec les pointes métalliques. C'est de cette façon que les nanotubes de carbone ont commencé à être étudiés comme émetteur de champ.

1.2.5. Les cathodes à nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont une forme unique de fibre/filament de carbone dans laquelle les feuillets de graphite sont enroulés pour former des tubes [37]. Ces objets quasi-unidimensionnels possèdent des propriétés qui en font un matériau idéal pour l'émission de champ. Tout d'abord ils possèdent une forme de nano-colonne qui est la forme de pointe idéale pour l'émission de champ selon la classification d'Utsumi [38] représentée sur la Figure 1-20. Sur cette figure sont représentées différentes formes de pointes avec leurs facteurs de mérite associés comparés à la pointe idéale qui est la « sphère flottante ».

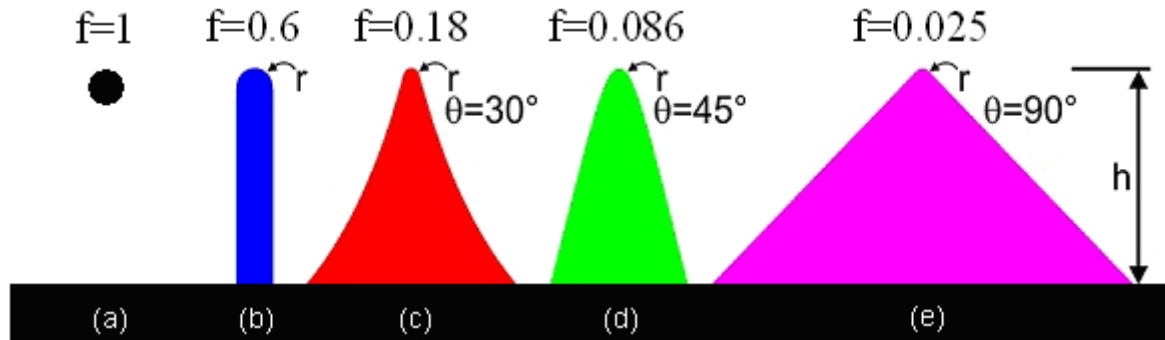


Figure 1-20: Différentes formes de pointes avec leurs facteur de mérite f associés.

On voit donc que la nano-colonne est une meilleure pointe comparée aux autres pointes existantes. Ainsi les nanotubes de carbone, mais aussi les nanofils métalliques qui commencent à être beaucoup étudiés pour l'émission de champ [39, 40, 41, 42], sont de meilleurs émetteurs de champ que les autres pointes réalisées jusqu'alors (Figure 1-21).

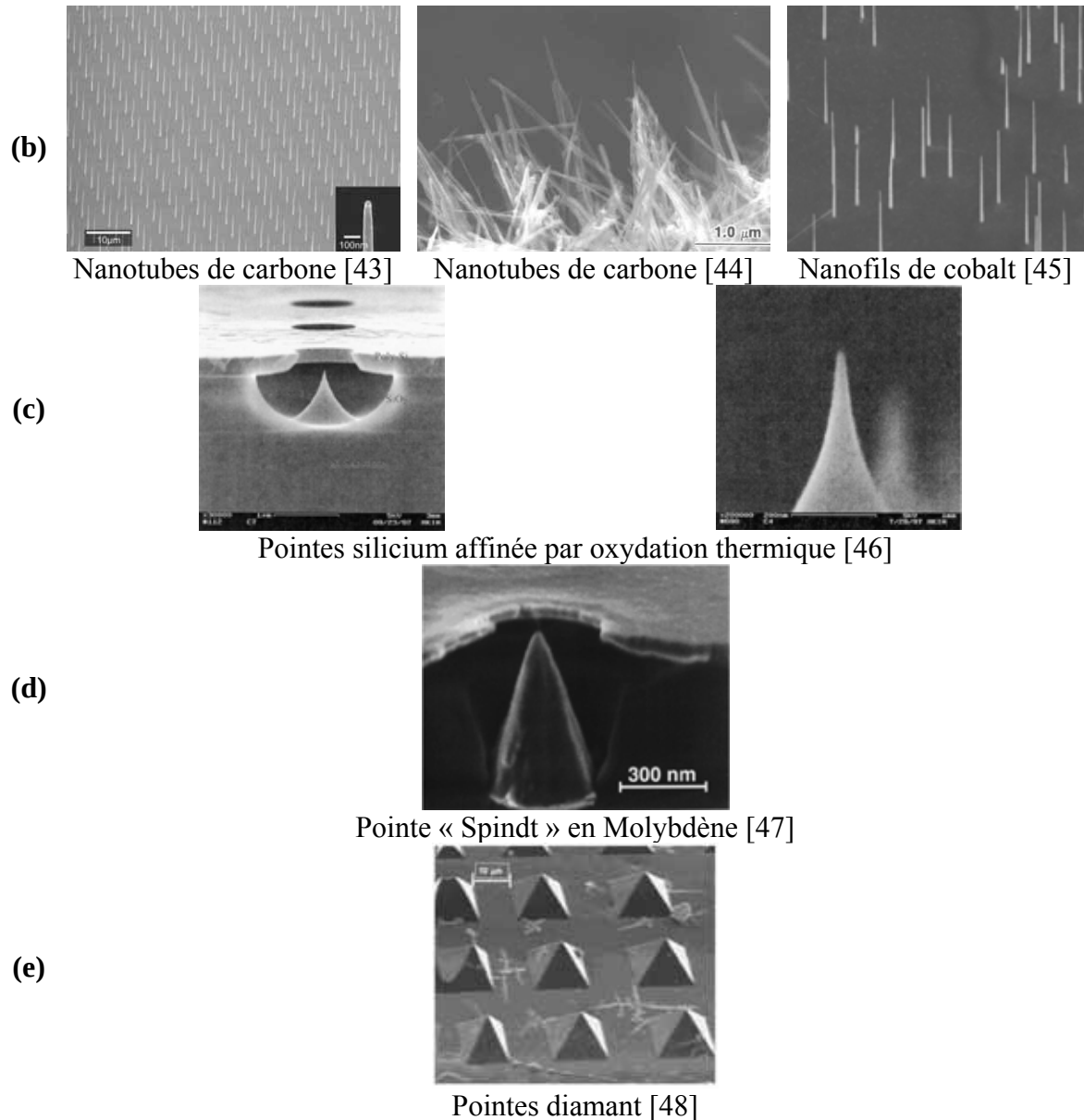


Figure 1-21: Pointes variées pour l'émission de champ reprenant les formes de la Figure 1-20.

Avec des longueurs micrométriques et des diamètres nanométriques, les nanotubes de carbone possèdent de très forts rapports d'aspect. De plus, avec les feuillets de graphene parallèle à leur axe, les nanotubes de carbone (multi-parois ou simple-parois métalliques) possèdent une excellente conductivité électrique.

Ils représentent une remarquable source d'électrons avec de plus la possibilité d'être déposés sur de grandes surfaces. Un autre avantage sur les pointes métalliques conventionnelles est qu'il ne sont pas soumis au phénomène d'emballement qui est du au chauffage résistif par effet Joule. Il a en effet été montré que la résistance d'un MWNT métallique diminuait avec la température (contrairement à une pointe métallique où la résistance augmente). Les nanotubes peuvent ainsi émettre un courant très stable I_{FE} même si le chauffage par effet Joule du au passage de ce courant I_{FE} induit une température à son extrémité supérieure à 2000K [49].

1.3. Les tube hyperfréquences à nanotubes de carbone

1.3.1. Objectif

La zone de fonctionnement visée se situe dans une gamme de fréquence entre 10 et 100GHz et dans une gamme de puissance entre 10 et 100W. L'application d'un tel amplificateur serait pour des émetteurs embarqués sur des satellites pour les télécommunications longues distances. La technologie doit donc être bas coût.

1.3.2. Problèmes

Comme nous l'avons vu, le problème des cathodes thermoïoniques est que la modulation de l'émission, directement à la source, est limitée à quelques GHz dans une technologie de type triode. Son utilisation comme source continue d'électrons dans des tubes du type Klystron ou tubes à ondes progressives conduit à moduler le faisceau électronique tout au long du tube qui est par conséquent plus volumineux et plus lourd. Ces dispositifs, de coût élevé, peuvent délivrer des puissances plus importantes que celles visées (Figure 1-1) mais diminuer la puissance de sortie ne diminue pas le coût de tels dispositifs. D'où l'idée d'utiliser des sources à émission de champ. Une solution technologique qui est testée depuis les années 1960 mais qui n'a jamais conduit à une réelle percée dans le domaine des tubes hyperfréquences est le réseau de pointes métalliques de type « Spindt » en Molybdène ou en Silicium. En effet, la forte capacité cathode-grille (due à une distance cathode-grille de l'ordre du μm) représente un réel problème et l'état de l'art dans cette technologie reste une modulation à 10GHz d'un faisceau de 4mA dans une klystrode (voir ci-dessous) CPI (Communications & Power Industries) [50]. On se propose donc ici d'étudier une cathode à nanotube de carbone comme source électronique. La grille d'extraction n'a pas à être intégrée comme pour les pointes métalliques (dont la technologie de fabrication impose la fabrication simultanée de la grille et de la pointe) et grâce au facteur d'amplification plus élevé (d'au moins un ordre de grandeur) comparé aux pointes métalliques, on peut la placer à une distance de 50-100 μm de la cathode. La modulation se faisant par des champs électriques appliqués élevés, modulés autour d'une valeur d'environ $20\text{V}.\mu\text{m}^{-1}$ (à comparer à $0\text{V}.\mu\text{m}^{-1}$ pour les thermoïoniques), les électrons traversent l'espace cathode-grille avec des vitesses élevées et donc des temps de transit raisonnables (compatibles avec des fonctionnement $>10\text{GHz}$ et jusqu'à plusieurs dizaine de GHz). De plus, la capacité cathode-grille est largement réduite ($\sim 100\mu\text{m}$ de vide par rapport à $\sim 1\mu\text{m}$ de SiO_2) et permet un couplage de la puissance hyperfréquence dans la cavité d'entrée.

1.3.3. Les solutions

Pour les trois tubes électroniques évoqués plus haut, on peut imaginer trois variantes :

La twistrode

C'est une variante du TOP où l'on remplace la modulation de vitesse par la modulation de courant en utilisant une cathode froide qui émet, grâce à une grille d'extraction, des paquets d'électrons. La modulation se fait ainsi directement à l'émission. Comme on peut le voir sur la Figure 1-22, la longueur de la ligne d'interaction est divisée par 3 (il ne reste seulement que la ligne de sortie qui permet d'amplifier le signal). En effet, dans le cas d'une source thermoïonique, les 2/3 du tube sont utilisés pour la mise en paquets des électrons.

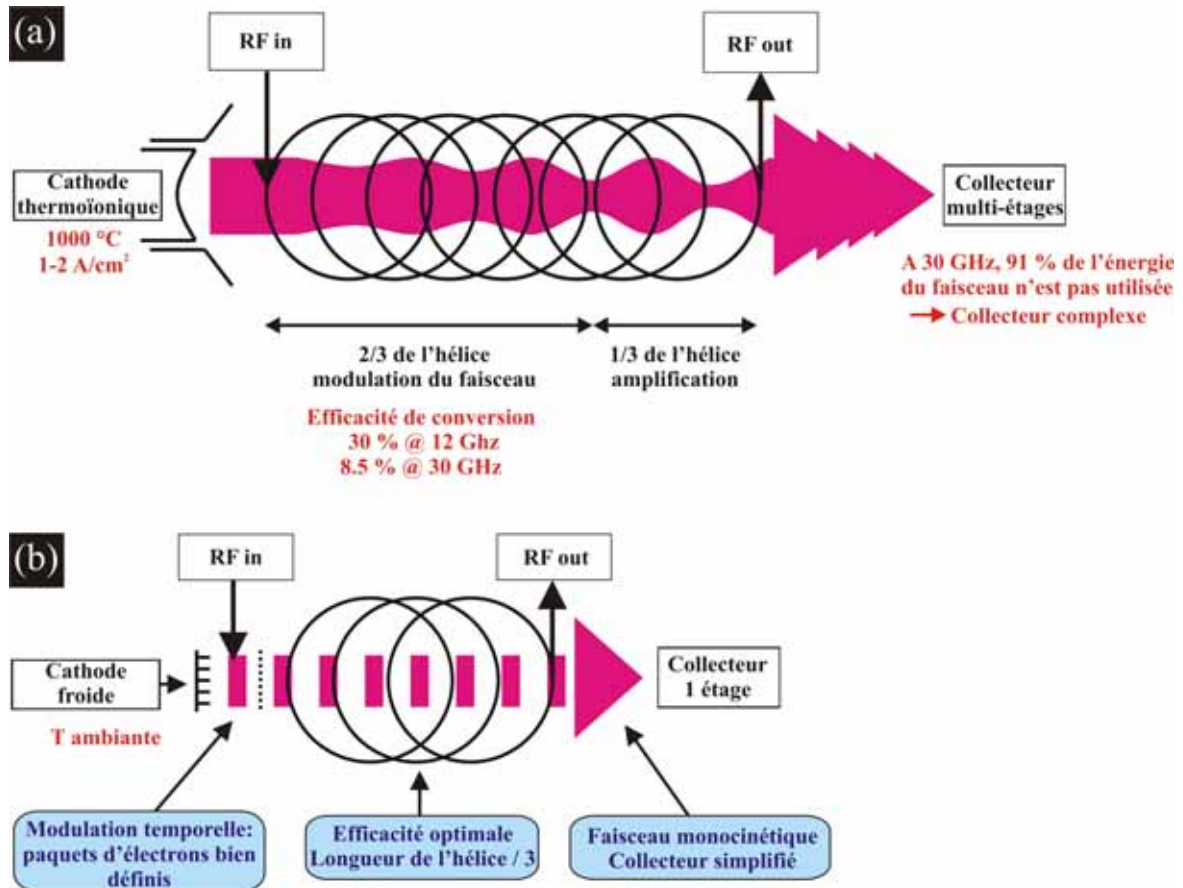


Figure 1-22: (a) TOP. (b) Twystrode.

De plus, en utilisant un faisceau d'électrons modulé directement à l'émission, les électrons ont tous la même vitesse (modulation temporelle du faisceau et non modulation de vitesse), ce qui permet de simplifier le collecteur. Tout cela permet d'espérer une réduction de la taille et du poids du tube hyperfréquence d'environ 50%.

La Klystrode

La klystrode est une variante du klystron avec de la même façon une modulation temporelle du faisceau directement à l'émission.

La micro-triode

Une micro-triode (illustrée sur la Figure 1-23) à émission de champ est une variante de la triode qui utilise une cathode froide.

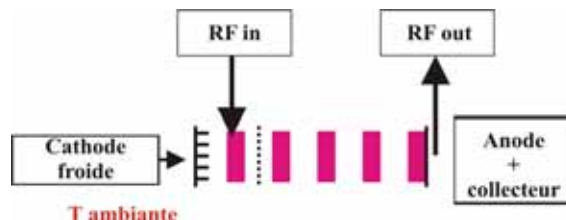


Figure 1-23: Micro-triode à émission de champ.

1.3.4. Le dispositif étudié

Le tube que l'on cherche à réaliser ici est une micro-triode hyperfréquence à cathode froide à nanotubes de carbone. Le dispositif est schématisé sur la Figure 1-24. On injecte

le signal d'entrée HF à amplifier dans la première cavité. Les nanotubes de carbone émettent des paquets d'électrons qui sont accélérés dans la deuxième cavité par une tension continue. Ils créent alors à travers l'impédance de charge de cette cavité un champ hyperfréquence auquel les électrons cèdent leur énergie.

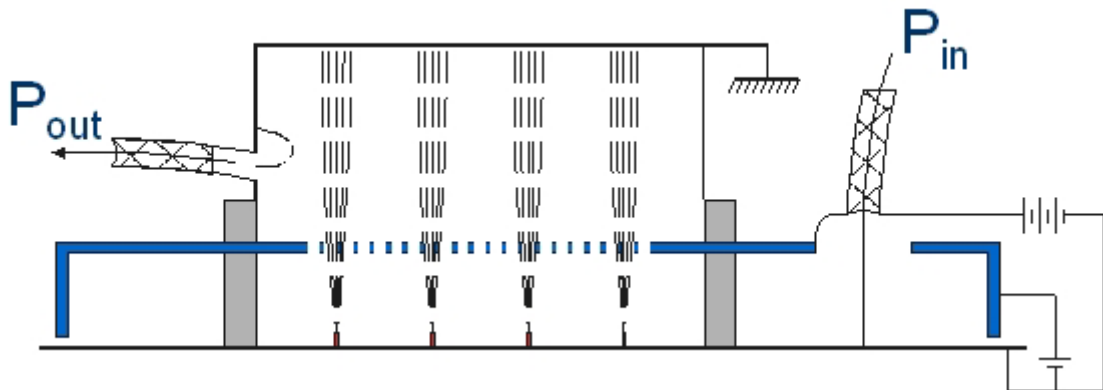


Figure 1-24: Triode hyperfréquence à émission de champ.

1.4. Conclusion

Ce chapitre nous a permis de comprendre le fonctionnement des tubes hyperfréquences et leurs limitations. Les différentes technologies de sources électroniques ont permis de mettre en évidence l'intérêt d'utiliser une cathode froide à nanotubes de carbone comme source électronique.

Les chapitres suivants vont s'attacher à expliquer la technologie de fabrication de cathodes aux caractéristiques d'émission de champ performantes puis de leur utilisation dans une triode hyperfréquence fonctionnant à 32GHz.

1.5. Références

- [1] T. S. W. Lewis, *Empire of the Air: The Men Who Made Radio*, Harper Collins Publishers: New York, NY, 1991.
- [2] A. V. Haeff, and L. S. Nergaard, *Proc. IRE* **28**, 126 (1940).
- [3] P. Kolda, *Vacuum Electronic conference 2004. IVEC 2004. Fifth IEEE international. Proceedings, Millimeter Wave Vacuum Technology*, 6 (2004).
- [4] K. Matsugana *et al.*, *IEEE Journal of Solid State Circuits* **35**, 1293 (2000).
- [5] Y. Okamoto *et al.*, *IEEE Transactions on Electron Devices* **51**, 2217 (2004).
- [6] T. Inoue *et al.*, *Transactions on Microwave Theory and Techniques* **53**, 74 (2005).
- [7] G. A. Haas and R. E. Thomas, *Thermionic emission and work function*, in *Techniques of Metals Research*, Vol. 4 Part 1, Wiley: New York, 1972.
- [8] G. Gärtner *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **111**, 11 (1997).
- [9] F. M. Charbonnier *et al.*, *Proc. IEEE* **51**, 991 (1963).
- [10] D. R. Whaley *et al.*, *IEEE Transactions on Plasma Science* **30**, 998 (2002).
- [11] J. D. Levine *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 447 (1995).
- [12] J. D. Levine, *J. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 553 (1995).
- [13] J. D. Levine, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 2008 (1996).

- [14] J. O. Choi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **74**, 3050 (1999).
- [15] C. A. Spindt, J. Appl. Phys. **39**, 3504 (1968).
- [16] C. A. Spindt *et al.*, J. Appl. Phys. **47**, 5248 (1976).
- [17] A. F. Bernhardt *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 1212 (2000).
- [18] M. Borel, J.-F. Borenat, R. Meyer, and P. Rambaud, U. S. Patent No. 4,940,916 (filed 10 July 1990).
- [19] R. Meyer, Eurodisplay 1993 Conference, Strasbourg, France 1–3 September 1993 (unpublished), pp. 189–192.
- [20] C. Py and R. Baptist, International Vacuum Microelectronics Conference, Newport, RI, 12–15 July 1993 (unpublished), pp. 23–24.
- [21] J. D. Levine *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 474 (1995).
- [22] C. A. Spindt *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 758 (1998).
- [23] D. Whaley *et al.*, IEEE TOPS **28**, 727 (2000).
- [24] D. Palmer *et al.*, IEEE Plasma Science, 281 (1995).
- [25] C. A. Spindt *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 478 (1995).
- [26] C. A. Spindt *et al.*, IEEE Trans. Electron Devices **38**, 2355 (1991).
- [27] C. O. Bozler *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 629 (1994).
- [28] S. T. Purcell *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 1666 (1997).
- [29] F. S. Baker *et al.*, Nature **239**, 96 (1972).
- [30] F. J. Himpsel *et al.*, Phys. Rev. B **20**, 624 (1979).
- [31] C. Wang *et al.*, Electron. Lett. **27**, 1459 (1991).
- [32] M. W. Geis *et al.*, IEEE Elect. Dev. Lett. **12**, 456 (1991).
- [33] B. C. Djubua *et al.*, IEEE Trans. Electron Dev. **38**, 2314 (1991).
- [34] C. Bandis and B. B. Pate, Appl. Phys. Lett. **69**, 366 (1996).
- [35] O. Groening *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 1970 (1999).
- [36] J. H. Tsai *et al.*, Materials Science and Engineering A.
- [37] S. Ijima, Nature **354**, 56 (1991).
- [38] T. Utsumi, IEEE Trans. Electron. Dev. **38**, 2276 (1991).
- [39] Y.-H. Lee *et al.*, Appl. Phys. Lett. **81**, 745 (2002).
- [40] S. H. Jo *et al.*, Appl. Phys. Lett. **83**, 4821 (2003).
- [41] D.-H. Kim *et al.*, Appl. Phys. Lett. **85**, 109 (2004).
- [42] C. Y. Zhi *et al.*, Appl. Phys. Lett. **86**, 213108 (2005).
- [43] K. B. K. Teo, IEEE Review **49**, 38 (2003).
- [44] Wang *et al.*, Appl. Phys. Lett. **79**, 4527 (1999).
- [45] L. Vila *et al.*, Nano Letters **4**, 521 (2004).

- [46] M. Ding *et al.*, Trans. Electron Devices **49**, 2333 (2002).
- [47] A. F. Bernhardt *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 1212 (2000).
- [48] W. P. Kang *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 732 (1998).
- [49] S. T. Purcell *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88**, 105502 (2002).
- [50] C. A. Spindt *et al.*, Technical Digest of IVMC 1997, 200 (1997).

Chapitre 2

2. Cathodes froides à nanotubes de carbone - Etat de l'art de la fabrication

Ce chapitre propose tout d'abord quelques rappels généraux sur les nanotubes de carbone, puis un bilan de l'état de l'art des cathodes froides à nanotubes de carbone, c'est à dire les différentes approches choisies pour la réalisation de cathodes froides et leurs performances associées. On décrit ensuite la méthode de croissance que nous avons choisie ainsi que les résultats obtenus. Enfin seront décrites les avancées technologiques majeures que nous avons réalisées dans la fabrication de ces cathodes.

2.1. Les nanotubes de carbone

Cette première partie est une rapide revue des propriétés structurales et électroniques des nanotubes de carbone ainsi que des différentes méthodes de croissance. Une étude approfondie fait l'objet de plusieurs ouvrages sur le sujet [1, 2, 3, 4, 5].

2.1.1. Propriétés structurales

Les nanotubes de carbone appartiennent à la famille des nanofibres de carbone (voir revue détaillée dans [6]) qui sont des fibres dont la longueur va du μm au mm et dont le diamètre va du nm jusqu'à 500nm . Elles sont composées de feuillets de graphène, c'est à dire de réseaux hexagonaux d'atomes de carbone liés par des liaisons covalentes, comme représenté sur la Figure 2-1(a), et on distingue différentes familles de fibres en fonction de l'angle α entre l'axe de la fibre et les feuillets de graphène, voir Figure 2-1(b).

Les nanotubes de carbones sont le cas particulier $\alpha = 0$, représenté sur la Figure 2-1(c).

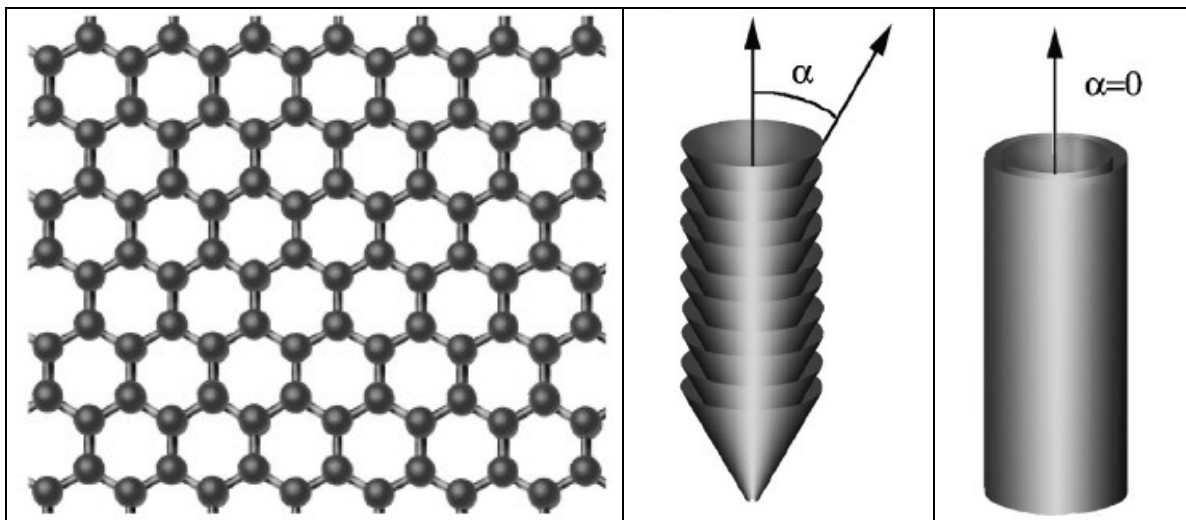


Figure 2-1: (a) Feuille de graphène. (b) Classification des nanofibres de carbone. (c) Nanotube de carbone.

Dans le cas idéal, un nanotube de carbone est formé d'un feuillet de graphène enroulé sur lui-même, comme la montre la Figure 2-2(a), de façon à former un cylindre dont le cœur est creux. Dans ce cas, on est en présence d'un nanotube dit mono-feuillet ou SWNT pour single-wall nanotube, dont on peut voir une illustration sur la Figure 2-2(b). Il y a également le cas de plusieurs cylindres concentriques, on est alors en présence d'un nanotube multi-feuillets ou MWNT pour multi-wall nanotube, voir Figure 2-2(c). Les feuillets sont séparés d'une distance inter-feuillet de 0.34-0.39nm [7]. Cette distance inter-atomique est d'ailleurs proche de la distance de Van-Der-Waals entre les feuillets de carbone dans le graphite (0.34nm).

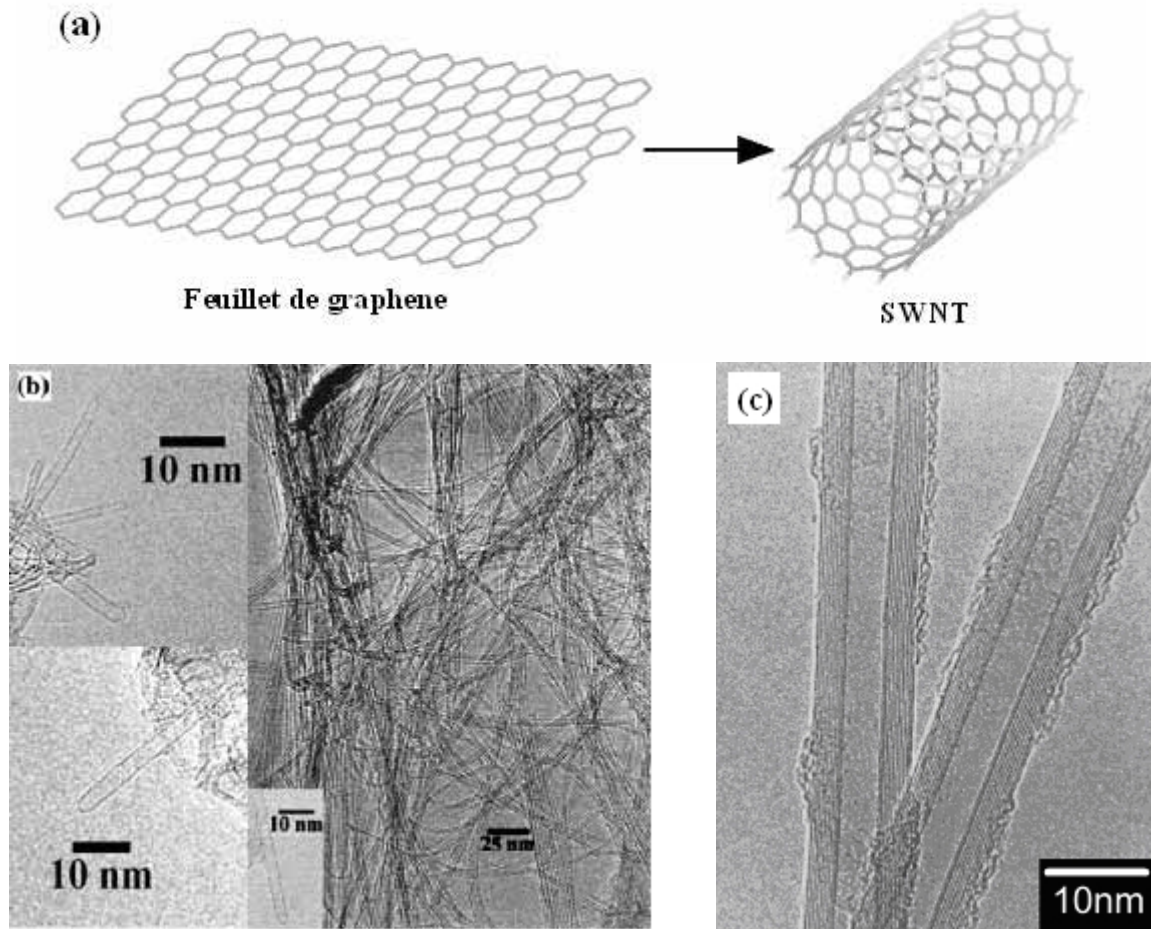


Figure 2-2: (a) Description d'un nanotube de carbone mono-feuillet. (b) SWNT et fagots de SWNTs [8]. (c) MWNTs [4].

Typiquement les nanotubes de carbone ont des longueurs de l'ordre du μm et des diamètres qui varient entre 1nm (0.4-10nm pour les SWNTs) et 50nm (2-50nm pour les MWNTs).

Avec des feuillets de graphène parallèles à l'axe de la fibre, les nanotubes de carbone héritent de propriétés intéressantes qui sont caractéristiques du graphite dans le plan : bonne conductivité électrique et thermique et forte résistance mécanique le long de l'axe. Toutes les liaisons étant satisfaites, ils sont également inertes chimiquement. Les atomes de carbone étant liés par des liaisons covalentes, les nanotubes de carbone sont moins sujets à l'électromigration que les métaux. Les SWNTs peuvent ainsi supporter des densités de courant jusqu'à 10^9A.cm^{-2} [9] ce qui représente deux ordres de grandeur de plus que les métaux. Les MWNTs peuvent supporter quant à eux des densités de courant

de 10^8A.cm^{-2} [10]. Ils possèdent de plus des propriétés électroniques uniques de par leur structure quasi-unidimensionnelle.

Tout cela en fait un sujet d'études intenses dans divers domaines tels que les matériaux composites (MWNTs et SWNTs) [11], le stockage d'hydrogène (MWNTs et (SWNTs) [12], les composants électroniques de taille nanométrique (SWNTs), voir ainsi par exemple les premiers transistors dans [13] et [14], le type n dans [15], le type p dans [16], l'inverseur dans [15], l'état de l'art dans [17] et l'émission de photons IR par un transistor dans [18], et enfin l'électronique sous vide (MWNTs) adressée par ce travail.

2.1.2. Propriétés électroniques

SWNT

Les propriétés exceptionnelles des nanotubes mono-feuillets proviennent de leur structure unidimensionnelle et de leur structure cristalline parfaite. Ces nanotubes peuvent être soit métallique (gap de $\sim 0\text{eV}$) ou bien semi-conducteur (gap compris entre 0.4 et 0.7eV) et ce en fonction de leurs caractéristiques géométriques et plus précisément en fonction de l'orientation du réseau hexagonal avec l'axe du nanotube [19], appelée chiralité. En proportion, on trouve 2/3 de semi-conducteurs contre 1/3 de métalliques. Il a été démontré que le gap varie de façon inversement proportionnelle avec le diamètre du nanotube [20].

MWNT

Les nanotubes multi-feuillets sont un arrangement de plusieurs nanotubes mono-feuillets concentriques et il semble, à priori, moins évident de pouvoir les considérer comme des structures unidimensionnelles. Cependant, il a été montré que si on contacte un nanotube multi-feuillet sur sa surface extérieure, le courant qui le traverse est confiné dans le feuillet le plus à l'extérieur [9, 21]. Ainsi, étudier un MWNT revient à étudier un SWNT qui aurait un grand diamètre. Ce grand diamètre fait que le gap approche de 0eV. Ainsi, pour un nanotube de carbone multi-feuillet de diamètre 20nm, le gap est de 44meV. On peut ainsi considérer les nanotubes multi-feuillets comme métalliques.

2.1.3. Méthodes de croissance

On distingue 3 méthodes de croissance des nanotubes de carbone : l'ablation laser, la décharge électrique et la croissance en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapour Deposition). Ces méthodes sont illustrées sur la Figure 2-3.

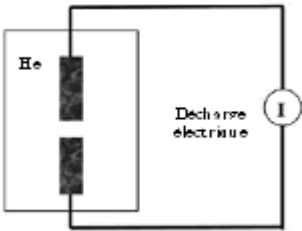
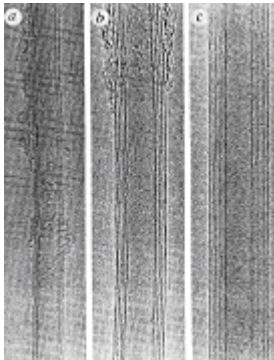
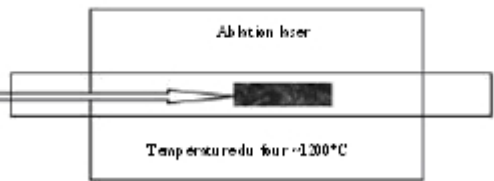
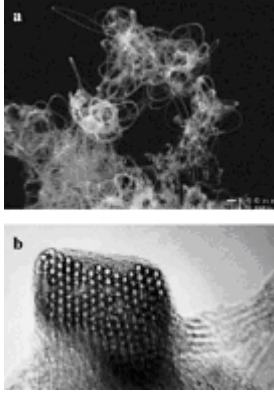
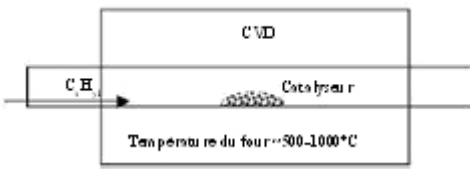
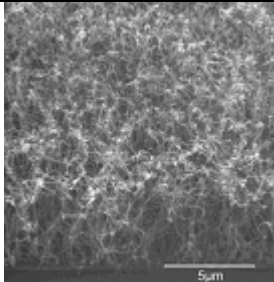
(a) Arc électrique Les atomes de carbone sont évaporés par un plasma d'Hélium déclenché par un fort courant entre une cathode et une anode en graphite. Obtention de MWNTs et de SWNTs (si on ajoute un catalyseur métallique sur l'anode) de très bonne qualité.		 [22]
(b) Ablation laser On utilise des impulsions laser intenses pour réaliser l'ablation des atomes de carbone d'une cible en graphite (+ catalyseurs métalliques) placée dans un four à ~1200°C. Obtention de SWNTs de très haute qualité.		 [23]
(c) CVD On chauffe le catalyseur à hautes températures dans un four et on introduit un gaz hydrocarboné. MWNTs et SWNTs en fonction du catalyseur, du gaz et de la température.		 [24]

Figure 2-3: Les 3 méthodes de croissance des nanotubes de carbone.

2.1.4. Mécanismes de croissance

Arc électrique et ablation laser

Le mécanisme de croissance est commun aux deux techniques [25]. Le carbone est dissout dans les particules de catalyseur liquides (5-15nm de diamètre) jusqu'à saturation de la particule puis il précipite sous la forme de nanotubes de carbone lorsque la température diminue (Figure 2-4).

C'est une réaction qui se produit à températures élevées (>3000K) et pendant des temps très courts (μs-ms).

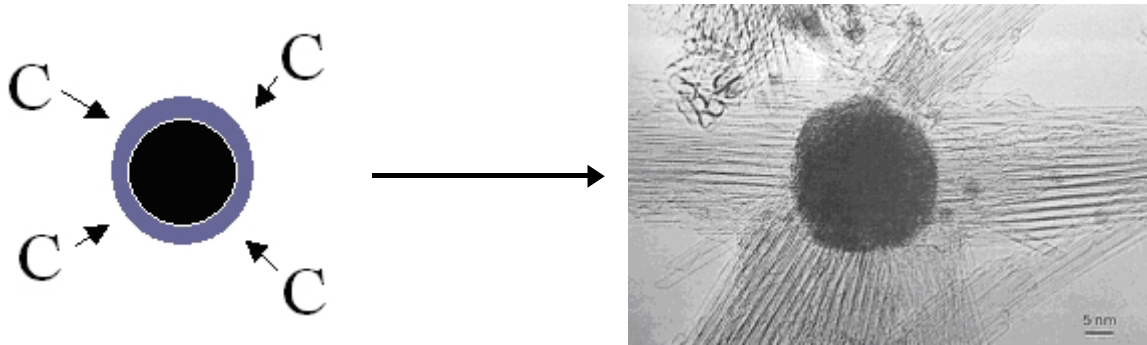


Figure 2-4: Mécanisme de croissance haute température.

CVD

Le mécanisme de croissance avait déjà été étudié pour les fibres de carbone [26]. Il y a tout d'abord adsorption et décomposition du gaz hydrocarboné à la surface de la particule de catalyseur. Puis dissolution et diffusion des espèces carbonées dans la particule et enfin précipitation du carbone pour former le nanotube. Les températures de croissance sont moins élevées (700-1400K) mais les temps de croissance plus long (minutes-heures). On distingue deux cas particuliers de mécanismes de croissance: croissance par la tête sur la Figure 2-5(a) et croissance par le pied sur la Figure 2-5(b) en fonction de l'interaction entre le catalyseur et le substrat.

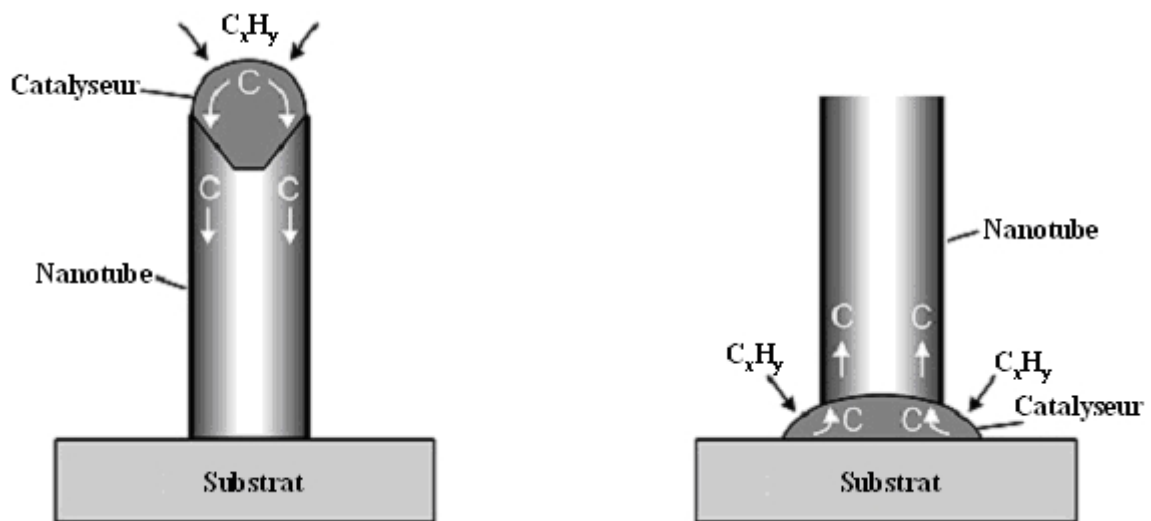


Figure 2-5: Mécanisme de croissance à moyennes températures.

En général les catalyseurs utilisés sont 3 métaux de transition : fer, nickel ou cobalt [27, 28].

Bien que l'arc électrique et l'ablation laser soient des techniques de croissance permettant d'obtenir des nanotubes de carbone de très bonne qualité et en grande quantité, elles n'offrent aucun contrôle sur l'arrangement spatial des nanotubes. Elles demandent de plus des étapes de purification complexes. La CVD permet en revanche de faire croître des nanotubes de carbone directement sur un substrat et ne demande aucune étape de purification. Elle se décline en deux techniques similaires:

- La CVD thermique dans laquelle c'est la température qui est la source d'énergie pour partiellement dissocier les gaz.

- La CVD assistée par plasma (PECVD pour Plasma Enhanced CVD) dans laquelle les gaz sont partiellement dissociés dans un plasma. Normalement, l'intérêt du plasma est de diminuer l'énergie d'activation mais dans la plupart des publications reportées à ce jour, les températures de croissance sont les mêmes que pour la CVD thermique ce qui laisse penser qu'il n'y a pas de réels avantages [29]. Cependant un bénéfice est apparu avec l'utilisation du plasma : l'alignement des nanotubes de carbone dû à l'interaction avec un champ électrique [30, 31, 32]. Cela est illustré sur la Figure 2-6 où l'on voit deux croissances réalisées dans le cadre de ce travail, sur deux échantillons identiques avec les mêmes conditions de croissance, (a) l'une sans plasma, (b) l'autre en polarisant le substrat à $-600V$.

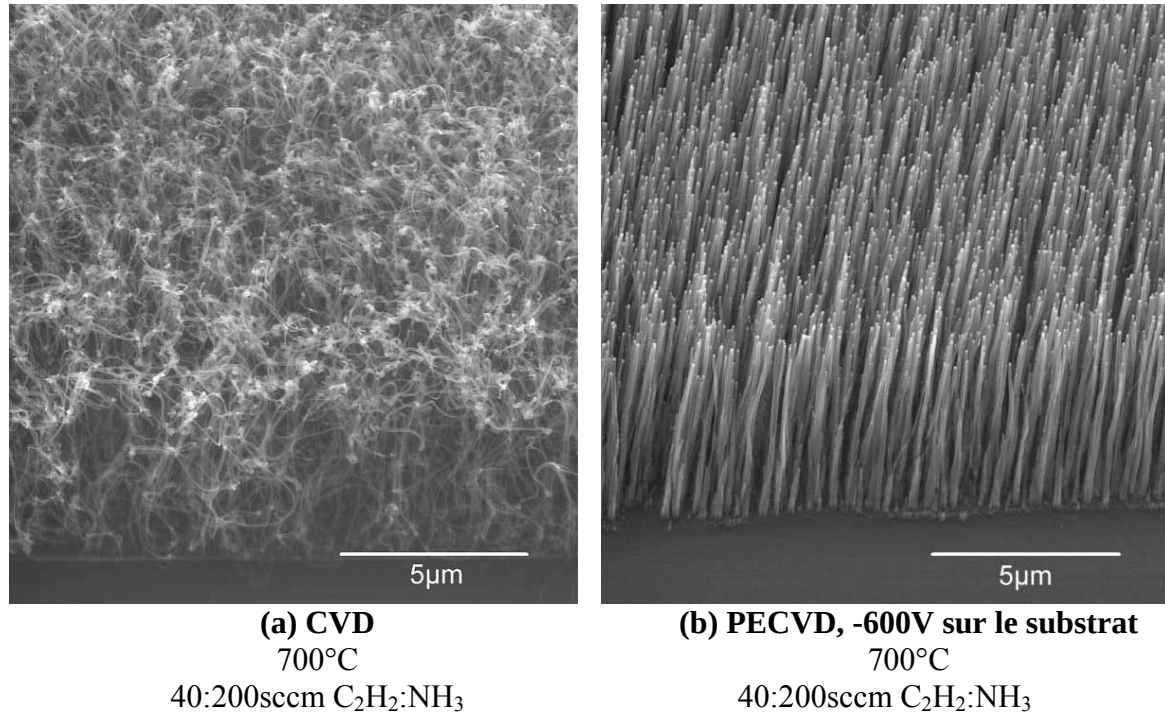


Figure 2-6: (a) Croissance sans plasma. (b) Croissance avec plasma, alignement des nanotubes.

2.1.5. Conclusion

Nous voyons donc qu'il existe une variété de méthodes de croissance et donc une variété de nanotubes de carbone. Chaque application préférera telle ou telle méthode en fonction des caractéristiques des nanotubes voulues. Dans notre cas nous voulons réaliser des cathodes à émission de champ. Nous allons donc tout d'abord faire un état de l'art des cathodes à nanotubes de carbone pour essayer d'identifier les caractéristiques idéales qu'elle doit posséder.

2.2. Les nanotubes de carbone comme source d'électrons – Etat de l'art

Dans cette partie sera présenté l'état de l'art des cathodes à nanotubes de carbone et elle sera divisée en deux sous-parties : tout d'abord les résultats d'émission de champ obtenus sur des nanotubes de carbone individuels puis les résultats obtenus sur des films (on appelle film un ensemble d'émetteurs sur un substrat, ils peuvent être ordonnés en un réseau ou enchevêtrés) de nanotubes de carbone. Ces deux mesures donnent en effet des indications différentes mais complémentaires. Ainsi les mesures individuelles nous renseignent sur le courant maximum que peut émettre un nanotube de carbone, sur la stabilité et le temps de vie de l'émission. On obtient des informations qualitatives sur

l'émission de champ (mesure du facteur d'amplification, mesure du travail de sortie si couplée avec une mesure de distribution en énergie...). Les mesures collectives nous donnent au contraire des informations quantitatives sur le comportement d'une cathode, la densité de courant maximum (et le courant maximum) qu'elle peut émettre. Nous verrons dans les chapitres 3 et 4 l'importance de coupler ces deux mesures pour obtenir la caractérisation complète d'une cathode.

2.2.1. Nanotubes de carbone individuels

On trouve plusieurs façons de mesurer les propriétés d'émission de champ d'un nanotube de carbone individuel. On peut soit monter par micro-manipulation un nanotube de carbone sur une pointe, comme par exemple une pointe en tungstène ou en or obtenue par gravure électrochimique ou bien faire croître celui-ci directement sur une pointe. On mesure alors les propriétés d'émission de champ en appliquant une différence de potentiel entre le support et une anode disposée en regard. Une autre méthode consiste à venir approcher une anode (avec un rayon de courbure suffisamment petit typiquement de l'ordre du μm) à la surface d'un film de nanotubes et de venir mesurer les propriétés d'un seul nanotube.

La Table 2-1 résume les résultats publiés dans la littérature depuis les premières mesures d'émission de champ réalisés en 1995 par Rinzler *et al.* [33]. Sont listées ici les informations concernant le courant maximum émis par des nanotubes individuels, la stabilité de ce courant, le temps de vie, les mécanismes de dégradation et les remarques particulières sur l'expérience décrite dans le papier.

Réf.	Emetteur	I [A]	Stabilité	Dégradation	Remarques
33 (1995)	MWNT Arc électrique	2 μA		Evaporation	1 ^{er} papier : émission due à une chaîne d'atomes de carbone ?
34 (1995)	MWNT Arc électrique	100nA @ 0.12V. μm^{-1}			Papier complémentaire : Emission Fowler-Nordheim
35 (1998)	MWNT Arc électrique	2 μA 200 μA	$\pm 10\%$ 100h $\pm 10\%$ sec	Destruction abrupte	Saturation pour $I > 0.1\mu\text{A}$ Instabilité de l'émission
36 (1999)	MWNT Arc électrique	0.4 μA	$\pm 10\%$ 1400h		Distribution en énergie : spectre FWHM ~0.3eV. Déplacement du pic avec V_{appl} Résistance de contact ?
37 (1999)	Closed MWNT Closed MWNT Open MWNT Arc électrique	100 μA	$\pm 10\%$ 10sec	Destruction abrupte <10ms	Saturation pour $I > 0.1\mu\text{A}$ 0.1 μA @170V 0.1 μA @300V
38 (1999)	SWNT Arc électrique	3 μA 3 μA 100nA 3 μA 3 μA	$\pm 15\%$ 350h -75% 50h $\pm 15\%$ 100h -75% 50h $\pm 15\%$ 50h	Pas de dégradation Bombardement ions réactifs Pas de dégradation Bombardement ions réactifs Pas de dégradation	Sous vide Sous H_2O (10^{-6} Torr) Sous H_2O (10^{-7} Torr) Sous O_2 (10^{-6} Torr) Sous Ar, H_2 (10^{-6} Torr)
39 (1999)	Closed MWNT Open MWNT Arc électrique	3nA@1000V 0.9 μA @600V			Saturation (adsorbats ?)
40 (2000)	SWNT Arc électrique	2 μA >300nA		Pas de saturation Forte saturation	Après élimination des adsorbats H_2O 10^{-7} Torr, adsorbats
41 (2000)	MWNT Arc électrique	10pA 4nA	Stable Instable		Forte saturation
42 (2000)	MWNT CVD	200 μA		Dommages structuraux Arrachage de feuillets	Nécessité d'augmenter E_{appl}
43 (2001)	SWNT Arc électrique	300nA-2 μA		Evaporation assistée par champ électrique	Déviation I-V quand T augmente
44 (2001)	MWNT CVD	200nA-1 μA	Instable	Dégradation graduelle du nanotube	
45 (2001)	MWNT CVD	<300nA >300nA 10 μA		Instabilité du courant Saturation Destruction	Présence d'adsorbats Résistance de contact T augmente
46 (2002)	MWNT CVD	10 μA @40V. μm^{-1} 250 μA @65V. μm^{-1}	Instable	Dégradation graduelle des feuillets	Forces électrostatiques Chauffage par effet Joule
47 (2002)	MWNT CVD	0.1 μA			Forte saturation

48 (2002)	MWNT CVD	1 μ A	Stable (désorption)		$T_{apex}=2000K @ 1.3\mu A$ R_{CN} diminue avec T
49 (2002)	MWNT PECVD	20 μ A		Evaporation du nanotube	Forte saturation due à des adsorbats Désorption pour $I > 1\mu A$
50 (2003)	MWNT PECVD	10-20 μ A		Saturation à forts courants Destruction	Destruction due aux forces électrostatiques ?
51 (2003)	MWNT Arc électrique	100nA 200nA	$\pm 10\%$ 1h	Adsorbats Destruction	Distribution en énergie spectre FWHM $\sim 0.25eV$
52 (2003)	MWNT CVD	4 μ A ($r=3nm$) 180 μ A ($r=20nm$)		Destruction par claquage	Chauffage par effet Joule Evaporation
53 (2003)	MWNT CVD	0.1 μ A			Courant très instable adsorbats
54 (2003)	MWNT CVD	10 μ A <1 μ A >1 μ A		Courant maximum Dégradation mécanique (contact nanotube/substrat) Evaporation du nanotube	Forte saturation pour $I > 0.1\mu A$, résistance de contact entre le nanotube et le substrat
55 (2004)	MWNT CVD	0.3 μ A		Saturation	Diminution du courant émis avec la longueur du nanotube
56 (2004)	MWNT CVD	2 μ A 26 μ A	$\pm 25\%$ >1h $\pm 2\%$ 10min	Instable (adsorbats) Stable	Emission + favorable par nanotube perpendiculaire au substrat
57 (2004)	MWNT Arc électrique	>10 μ A	Instable	Dégradation graduelle des feuillets	
58 (2004)	MWNT CVD	100nA	>1 year		2.10 ⁻¹⁰ mbar
59 (2004)	MWNT CVD	<1 μ A 2 μ A > 2 μ A	$\pm 0.1\%$ 1h $\pm 0.5\%$ 1h	Excellente stabilité Instabilité Dégradation	
60 (2004)	MWNT CVD	1 μ A			$\Phi=5.1\pm 0.1eV$
61 (2005)	MWNT CVD	<50 μ A >50 μ A		Emission stable Destruction	Dégradation graduelle des feuillets

Table 2-1: Etat de l'art de l'émission de champ de nanotubes de carbone individuels.

Conclusions de ce tableau :

De ce tableau, nous pouvons tirer plusieurs conclusions intéressantes:

- L'émission de champ d'un nanotube de carbone suit la théorie de Fowler-Nordheim.
- La configuration idéale pour un nanotube de carbone est d'être perpendiculaire au substrat, on a ainsi amplification maximale du champ électrique appliqué.
- La plupart des caractéristiques d'émission de champ réalisées sur des nanotubes de carbone montre une saturation à forts courants émis (>0.1 μ A). Cette saturation résulte soit de la présence d'adsorbats à la surface du nanotube soit d'une résistance en série avec le nanotube (mauvais contact électrique avec le substrat par exemple).
- La dégradation des nanotubes est souvent due à un courant important qui le traverse et qui provoque son échauffement. On assiste alors à une dégradation par évaporation de carbone du nanotube (à cause des champs électriques intenses et de la température) qui peut provoquer un arc électrique. Cette dégradation est quasi-instantanée et irréversible.
- Une bonne stabilité du courant émis est généralement observée quand le nanotube fonctionne à un courant bien inférieur à son courant de destruction.

2.2.2. Films de nanotubes de carbone

On distingue plusieurs types de films de nanotubes qui peuvent être rangés dans différentes catégories. Il y a d'une part les films dits « continus » (toute la surface de la cathode est recouverte de nanotubes de carbone) et les films dits « localisés » (on localise les nanotubes de carbone). Et dans chacune de ces catégories, on peut soit faire croître directement les nanotubes de carbone sur la surface de la cathode (par CVD en localisant le catalyseur par exemple) ou bien on peut faire croître les nanotubes de carbone et les

déposer ensuite sur la cathode (on mélange les nanotubes avec un matériau que l'on vient ensuite déposer sur la surface de l'échantillon).

La Table 2-2 résume les principaux résultats publiés dans la littérature. Sont listés ici la surface de la cathode, le courant maximum émis et le champ électrique appliqué correspondant, la stabilité de l'émission, les mécanismes de dégradation et les remarques particulières sur l'expérience décrite dans le papier.

Réf.	Emetteurs	S [cm ²]	I	J [A.cm ⁻²]	E _{appl} [V.μm ⁻¹]	Stabilité	Dégradation	Remarques
62 (1995)	Nano-filaments	0.003	1.4mA	0.5 0.2	100 50	100h	Claquage, chauffage par effet Joule	
63 (1995)	MWNT Arc électrique	0.01	1mA	0.1	35			
64 (1995)	Nano-filaments	0.003	2.8mA	0.9	83			
65 (1996)	Nano-filaments	0.0028	1.8mA	0.6	67			@ T=745K
66 (1996)	MWNT Arc électrique	25 10 ⁻⁶	10μA	0.4	15		Forte saturation Interaction entre NTs ?	MWNTs incorporés dans une matrice d'Epoxy
67 (1997)	MWNT Arc électrique	0.025	10μA	0.45 10 ⁻³	1.7			
68 (1997)	MWNT Arc électrique	0.01	0.15mA	15 10 ⁻³	6.5			
69 (1997)	MWNT Arc électrique	25 10 ⁻⁶	16μA	0.6	6		Forte saturation Interaction entre NTs ?	MWNTs incorporés dans une matrice d'Epoxy
70 (1998)	SWNT Arc électrique	0.07	0.7mA	10 10 ⁻³	4.5		Forte saturation SWNTs non métalliques ?	
71 (1998)	MWNT CVD	0.1	0.1μA	1 10 ⁻⁶	2			
72 (1999)	SWNT laser ablation	1 10 ⁻⁴	0.4mA	4 20 10 ⁻³ 0.5	60 6 17	Max. Stable Instable	Dégradation due aux ions	Saturation à forts courants
73 (1999)	MWNT CVD	0.006	60μA	10 10 ⁻³	6			
74 (1999)	MWNT CVD	8 10 ⁻⁵	80μA 21μA 1μA	1 0.25 0.0125	12	Max. ±5% ±20%	Forte saturation Etats localisés à la pointe ?	Forte saturation
75 (1999)	MWNT Arc électrique	5 10 ⁻⁴	0.5mA	1	1.5		Forte saturation	
76 (1999)	SWNT Arc électrique	16.67	1.5mA	9 10 ⁻⁵	3		Forte saturation	
77 (2000)	MWNT CVD	0.01	0.5mA	50 10 ⁻³	5		Forte saturation I> 10μA	Nanotubes alignés perpendiculairement au substrat
78 (2000)	MWNT CVD	0.09	270μA 120μA	3 10 ⁻³ 1.3 10 ⁻³	4 3	Max. ±2% 1h	Forte saturation	
79 (2000)	MWNT CVD	2.5 10 ⁻³	3.8mA	1.5	17.5		Saturation	Mauvais contact électrique, bombardement ionique ?
80 (2000)	MWNT CVD	3.3 10 ⁻⁶	10μA	3	6.3	2h	Chute progressive du courant 0.1A.cm ⁻² en 20h	
81 (2000)	MWNT PECVD	1	10mA	10 10 ⁻³	15		Très forte saturation	
82 (2000)	MWNT PECVD	0.002	0.2mA	0.1	4			Film dense φ=5±0.3eV
83 (2001)	MWNT CVD	1	5mA	5 10 ⁻³	7		Bonne stabilité après conditionnement >0.1mA	Film dense
84 (2001)	MWNT CVD	0.007	0.7mA	0.1	8.2		Conditionnement pour obtenir émission reproductible	Saturation du courant Film idéal : nanotubes localisés
85 (2001)	MWNT CVD		1.5μA		2	±10%	Décroissance du courant	Film dense Bombardement ionique
86 (2001)	MWNT Arc électrique	0.017	0.14mA	8.2 10 ⁻³	7		Saturation du courant	Film dense
87 (2001)	MWNT Arc électrique	0.7	5mA	7.2 10 ⁻³	5		Saturation du courant	Film dense
88 (2001)	MWNT CVD	1	0.1mA	10 ⁻⁴	8			Film dense

89 (2002)	MWNT PECVD	0.07	0.3μA 1μA 20μA 1mA	0.3 10 ⁻³ 15 10 ⁻³	7.5 7.5 7.5 14	Max.	Forte saturation	Film dense Film moins dense Réseaux de CNs individuels
90 (2002)	MWNT CVD	26.6 10 ⁻⁶	13.3μA	0.5	9			Film dense
91 (2002)	MWNT CVD	8 10 ⁻³	5μA	6 10 ⁻⁴	6			Film dense
92 (2002)	MWNT CVD	7 10 ⁻³	0.35mA	0.05	8			Film dense
93 (2002)	SWNT Ablation laser	0.125	16mA 1.8mA	0.13 0.014	11.3 6.5	±3% 10h	Saturation	Meilleure configuration : nanotubes localisés
94 (2002)	SWNT Ablation laser	0.2	28mA	0.14	8		Saturation	
95 (2003)	MWNT CVD MWNT CVD	2.25	6.75mA 22.5mA	3 10 ⁻³ 10 10 ⁻³				Film continu Blocs localisés
96 (2004)	MWNT PECVD	1 1	0.1mA 0.1mA	1 10 ⁻⁴ 1 10 ⁻⁴	12 6		Saturation Résistance en série ?	Film dense Film moins dense
97 (2004)	SWNT	1	2mA 1mA	2 10 ⁻³ 10 ⁻³	8 7.3	-30% 25h		Plots de SWNTs
98 (2004)	MWNT PECVD	0.5	5mA	9.4 10 ⁻³	18.8		Forte saturation	
99 (2004)	MWNT PECVD	2 10 ⁻³	1.2mA	0.6	6		Conditionnement Impact néfaste de O ₂	Film continu
100 (2004)	MWNT PECVD	10 ⁻³	0.1mA	0.1	1		Peu de dégradation	
101 (2005)	MWNT CVD			7 10 ⁻³	6	Stable		
102 (2005)	MWNT CVD	1.75	35mA	20 10 ⁻³	5			

Table 2-2: Etat de l'art de l'émission de champ de films de nanotubes de carbone.

Conclusions de ce tableau :

De cet autre tableau, nous pouvons tirer une autre série de conclusions intéressantes :

- De forts courants ont déjà été obtenus avec des cathodes présentant une grande surface émissive et de fortes densités de courant avec des cathodes présentant de faibles surfaces.
- La saturation du courant émis est également largement observée sur les films de nanotubes de carbone et attribué à plusieurs effets comme une résistance en série avec les émetteurs (mauvais contact électrique) ou l'écrantage latéral du champ électrique sur les films denses de nanotubes.
- La configuration idéale semble être celle de nanotubes individuels séparés d'une distance qui permet à la fois d'éviter l'écrantage latéral et de conserver une bonne densité d'émetteurs.
- Lorsque l'on regarde l'évolution du courant émis avec le temps, celui-ci est stable s'il est choisi suffisamment en dessous du courant limite mais il se dégrade rapidement s'il est trop proche du courant limite.

2.2.3. Architecture du réseau choisie

De forts courants et de fortes densités de courant ont déjà été obtenus sur des films de nanotubes de carbone. Cependant on remarque que les fortes densités de courant sont obtenues sur de petites surfaces (de faibles courants sont émis) et les forts courants sont obtenus sur de grandes surfaces (faibles densités de courant) ce qui est résumé sur la Figure 2-7.

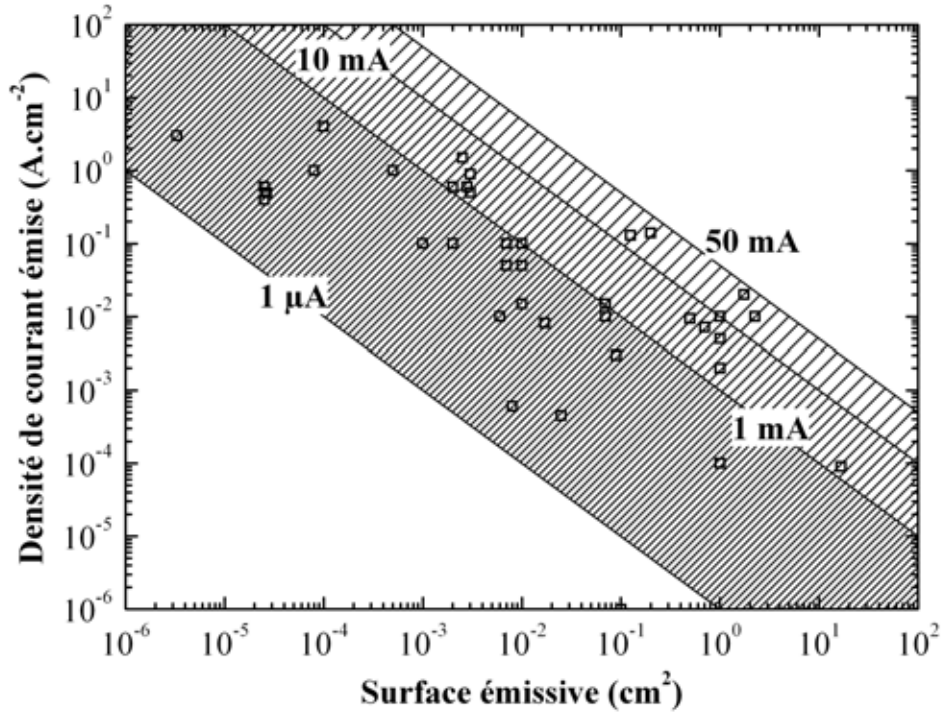


Figure 2-7: Etat de l'art des cathodes froides à nanotubes de carbone. On a tracé la densité de courant émise en fonction de la surface émissive de la cathode.

Or pour une application aux tubes électroniques, il faut de forts courants ($\sim 10\text{ mA}$) et de fortes densités de courant ($\sim \text{A.cm}^{-2}$). Les caractéristiques d'émission d'une cathode ne dépendant pas seulement des propriétés individuelles des émetteurs, il faut également prendre en compte l'architecture du film.

L'émetteur idéal

Comme nous l'avons vu, la forme de pointe idéale est celle de la nano-colonne, c'est à dire un cylindre fermé par une demi sphère. De plus, pour bénéficier d'une amplification maximale, la pointe doit être perpendiculaire au substrat (c'est-à-dire aux équipotentielles). Plusieurs publications ont d'ailleurs montré que les nanotubes de carbone dans cette configuration possédaient de meilleures propriétés d'émission de champ (plus forte densité de courant et champ seuil plus faible) que pour un film de nanotubes enchevêtrés [103, 104].

D'autre part, pour maximiser le facteur d'amplification, qui pour cette forme de pointe est donné par :

$$\beta = 1.125 \times \left(\frac{l}{r} + 2 \right)^{0.91}$$

Équation 2-1: Facteur d'amplification d'une nano-colonne (D'après Edgcombe et Valdrè [105]).

et ainsi obtenir l'émission de courant par effet tunnel pour de faibles champs électriques appliqués, il faut maximiser la longueur l de la pointe et minimiser son rayon r .

L'émetteur doit également être un bon conducteur électrique et thermique (pour éviter une augmentation trop importante de la température lorsqu'il est parcouru par un fort courant). De plus, pour éviter la saturation du courant émis et une augmentation localisée de la

température à une interface, il faut réaliser un bon contact électrique entre l'émetteur et le substrat.

L'émetteur idéal est donc un nanotube de carbone métallique, possédant une excellente conductivité électrique et thermique, orienté perpendiculairement au substrat, avec un fort rapport d'aspect, et possédant un bon contact électrique avec le substrat.

Le réseau idéal

Pour un réseau composé de plusieurs émetteurs, il est difficile de relier les propriétés individuelles des émetteurs, leur arrangement et le comportement global de la cathode. Le réseau idéal est néanmoins un réseau ordonné d'émetteurs perpendiculaires au substrat. En effet, un enchevêtrement d'émetteurs tel qu'il est présenté sur la Figure 2-8(a) n'est pas souhaitable à cause de l'écrantage important du champ électrique appliqué. La densité de pointes est peut être plus élevée mais pas la densité d'émetteurs puisqu'ils s'écrantent mutuellement. Il vaut ainsi mieux préférer un arrangement tel que présenté sur la Figure 2-8(b) qui permet de maximiser le facteur d'amplification de chaque pointe [82]. Cependant pour un tel réseau plusieurs questions s'ajoutent : quelle distance choisir entre les émetteurs, quel est l'impact sur le temps de vie puisque la densité de pointes est réduite, quelle est l'importance de l'homogénéité ?

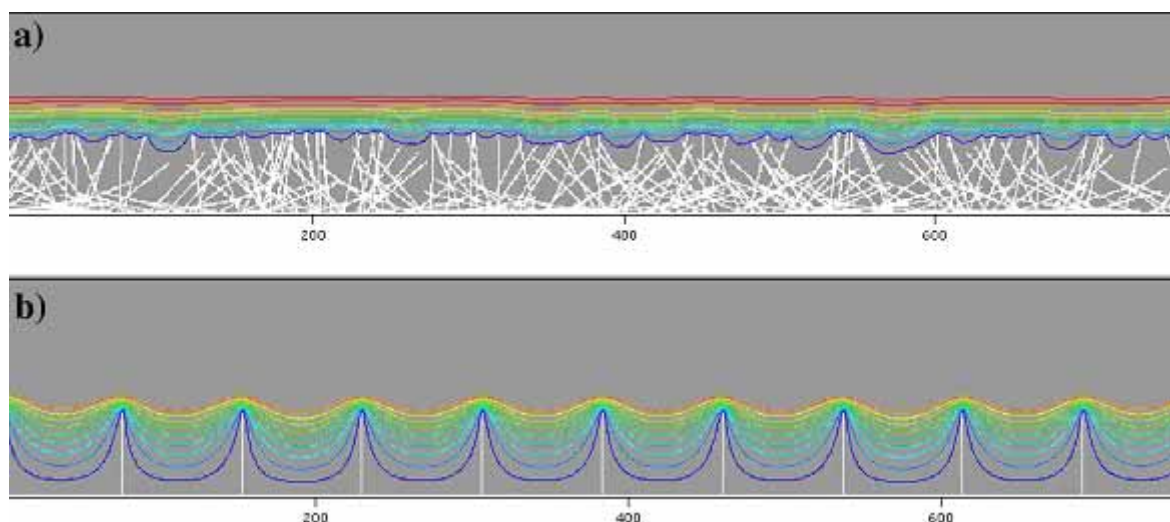


Figure 2-8: (a) Ecrantage du champ électrique. (b) Amplification du champ électrique.

2.2.4. Simulations

Pour répondre à ces questions, nous avons réalisé des simulations avec le logiciel CPO-3D (pour Charged Particles Optics). C'est un programme qui permet de résoudre des problèmes d'électrostatique à trois dimensions sur la base de la méthode des charges surfaciques. Ce logiciel permet de calculer la valeur du potentiel et du champ électrique en tout point d'un système préalablement défini par l'utilisateur et constitué d'électrodes de formes déterminées.

Méthode des charges surfaciques

Le principe de cette méthode est simple, celle-ci est basée sur le fait que dans un système d'électrodes conductrices, des charges réelles apparaissent à la surface des électrodes lorsqu'on applique des potentiels à chacune de ces électrodes. En l'absence de possibilités de fuite, ces charges resteront quand les branchements responsables des potentiels

appliqués seront retirés. Ces charges surfaciques sont alors les sources de tous les champs et potentiels du système. Dans cette méthode, on remplace ainsi les électrodes par ces charges surfaciques. Chaque électrode est décomposée en un maillage plus ou moins précis déterminé. Chaque maille est ensuite considérée comme portant une charge surfacique uniforme. Cela constitue la seule approximation réalisée dans le cadre de cette méthode. Une fois les électrodes et leur maillage défini ainsi que les potentiels appliqués, CPO va pouvoir calculer les champs et potentiels en tout point de notre système.

On définit donc tout d'abord le système, c'est à dire les différentes électrodes (cathode, nanotube de carbone, anode...) sous la forme de plusieurs surfaces élémentaires (maillage). Les surfaces étant soumises à des variations plus importantes de champs électriques (la pointe du nanotube par exemple) doivent être maillées plus finement que les zones soumises à des champs constants (anode). On applique ensuite des potentiels à ces électrodes et le logiciel calcule le champ électrique en tout point de l'espace.

Il est ainsi possible de modéliser un ou plusieurs nanotube(s) de carbone perpendiculaires au substrat auquel(s) on applique un champ $E_{appliqué}$. On peut alors calculer le champ local au bout du nanotube E_{local} et ainsi en déduire le facteur d'amplification β qui est donné par:

$$\beta = \frac{E_{local}}{E_{appliqué}}$$

Équation 2-2: Expression du facteur d'amplification.

Simulation d'un nanotube de carbone

Tout d'abord, nous avons simulé le cas d'un nanotube unique perpendiculaire au substrat (Figure 2-9) pour établir la valeur de son facteur d'amplification en fonction de ses caractéristiques géométriques.

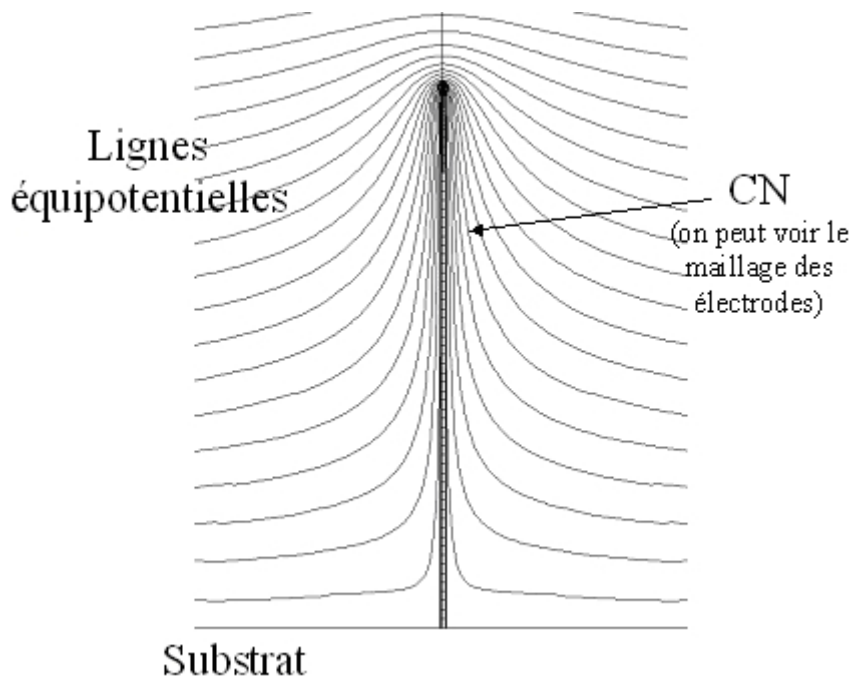


Figure 2-9: Simulation d'un nanotube de carbone soumis à un champ électrique. On peut distinguer le maillage du nanotube en plusieurs électrodes élémentaires.

Sur la Figure 2-10 est représenté le facteur d'amplification en fonction du rapport d'aspect pour différents nanotubes simulés.

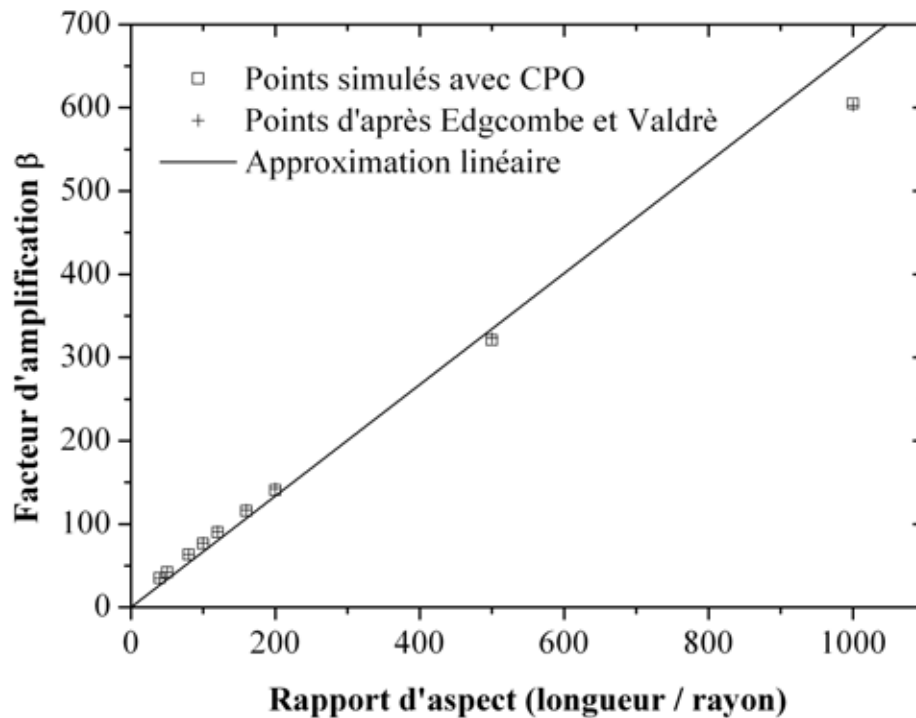


Figure 2-10: Facteur d'amplification du champ électrique d'un nanotube de carbone en fonction de son rapport d'aspect géométrique.

Sur cette figure est également représenté la valeur du facteur d'amplification telle que la donne la formule d'Edgcombe et Valdrè. Nos simulations sont en très bon accord avec leurs résultats. Pour des nanotubes de carbone dont le rapport d'aspect se situe entre 0 et 1000, on peut approcher le facteur d'amplification par :

$$\beta = 0.67 \times \frac{l}{r}$$

Équation 2-3: Facteur d'amplification d'un nanotube de carbone en fonction de son rapport d'aspect.

Simulations d'un réseau de nanotubes de carbone

Ensuite pour simuler l'impact de la proximité d'autres émetteurs, nous avons simulé le cas d'un réseau carré de 5x5 nanotubes (Figure 2-11) pour lequel nous avons fait varier le rapport entre le pas (entre deux nanotubes) et la longueur des nanotubes. Nous avons ensuite calculé le facteur d'amplification du nanotube situé au centre en fonction de ce rapport pour quantifier l'impact de la proximité d'autres émetteurs.

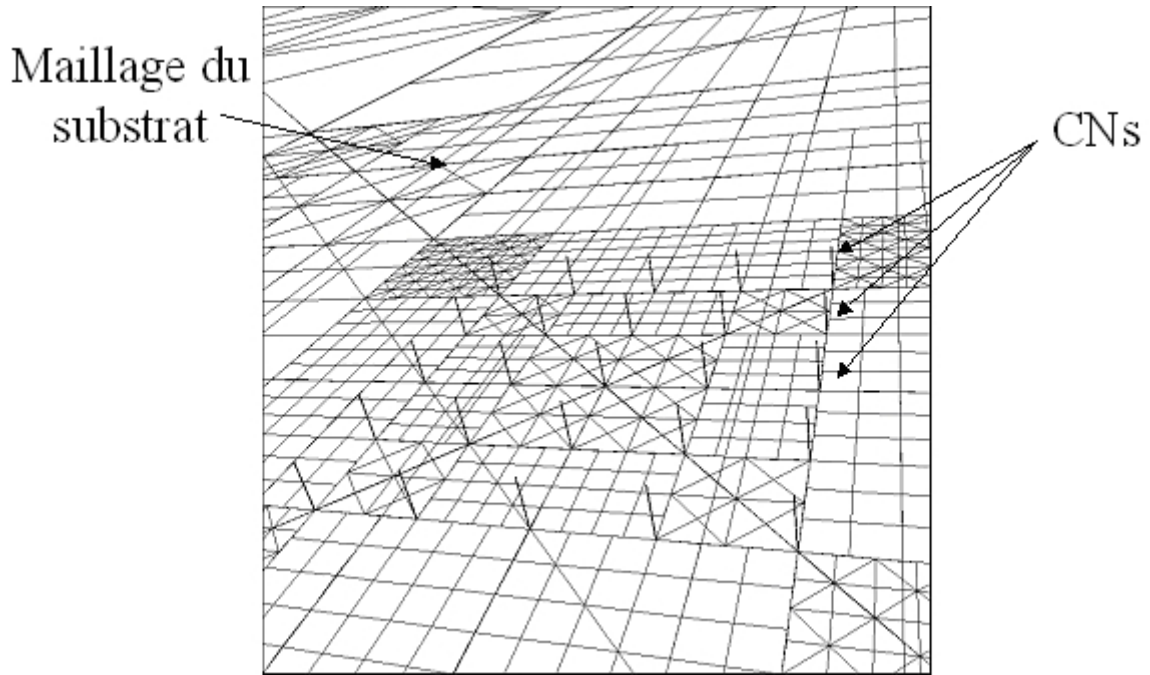


Figure 2-11: Simulation d'un réseau de 5x5 nanotubes de carbone. On peut voir ici le maillage de la cathode. Les résultats sont présentés sur la Figure 2-12 sur laquelle on a tracé (points simulés) le rapport entre le facteur d'amplification du nanotube dans le réseau et le facteur d'amplification lorsqu'il est seul en fonction du rapport pas/longueur. La ligne continue est l'approximation des points issus de la simulation.

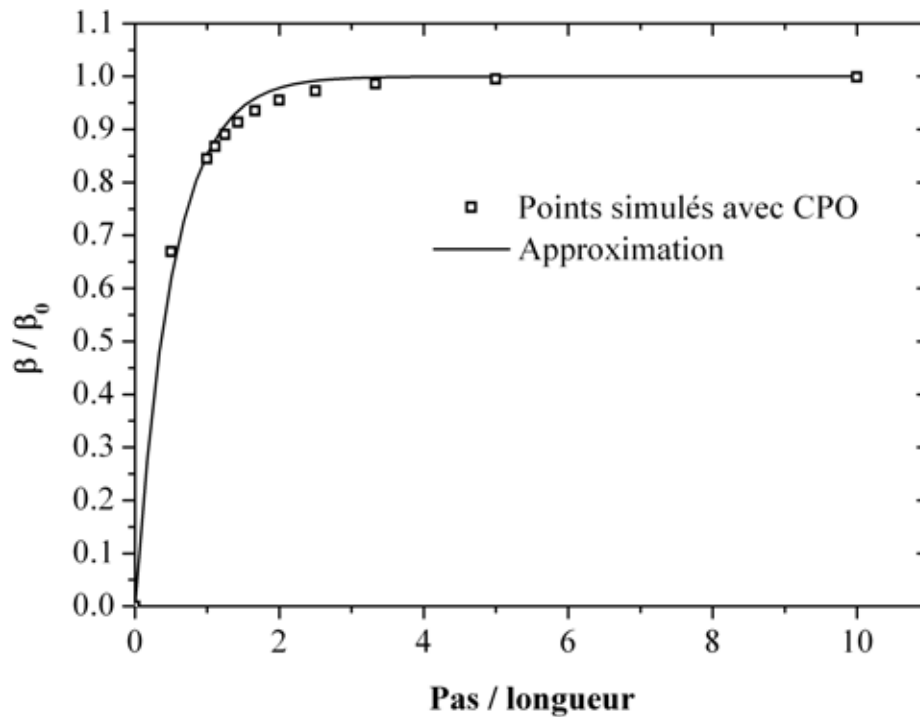


Figure 2-12: Facteur d'amplification d'un nanotube dans un réseau en fonction du rapport pas sur longueur. Pour un rapport élevé le facteur d'amplification d'un nanotube dans le réseau est égal au facteur d'amplification s'il était seul. En revanche, lorsque ce rapport diminue, le facteur

d'amplification du nanotube dans le réseau diminue et chute rapidement pour un rapport inférieur à 2. Nous avons déduit de ces simulations une loi approchant les points simulés :

$$\frac{\beta}{\beta_0} = 1 - \exp\left(-1.917 \times \frac{p}{l}\right)$$

Équation 2-4: Facteur d'amplification d'un nanotube de carbone dans un réseau en fonction du pas entre les nanotubes.

où β est le facteur d'amplification du nanotube dans le réseau, β_0 est le facteur d'amplification du nanotube lorsqu'il est seul, p est le pas entre deux nanotubes dans le réseau et l est la longueur du nanotube.

Ainsi il y a une compétition entre la densité d'émetteurs et le facteur d'amplification : pour une surface de cathode donnée, plus il y a d'émetteurs et plus le facteur d'amplification de ceux-ci diminue à cause de l'écrantage du champ électrique. Et inversement si on diminue le nombre d'émetteurs.

Pour simuler cette compétition et trouver le meilleur compromis, nous avons calculé pour une taille de réseau donnée (1mm^2 ce qui correspond à l'ordre de grandeur des réseaux que nous voulons réaliser), comprenant des émetteurs de longueur $5\mu\text{m}$ et de rayon 25nm ($\beta \sim 140$), la densité de courant émise par ce réseau en fonction du rapport pas/longueur et ce pour différents champs électriques appliqués (entre 10 et $30\text{V}.\mu\text{m}^{-1}$ qui sont les champs appliqués habituellement). Le travail de sortie étant pris égal à 4.9eV .

Les résultats se trouvent sur la Figure 2-13 sur laquelle nous avons représenté la densité de courant normalisée (par rapport au maximum de densité de courant) en fonction du rapport pas/longueur. Les croix indiquent le maximum d'émission. Plus le champ augmente et plus le rapport optimum diminue mais pour les champs que l'on souhaite appliquer, le rapport optimum se situe autour d'un rapport de 2.

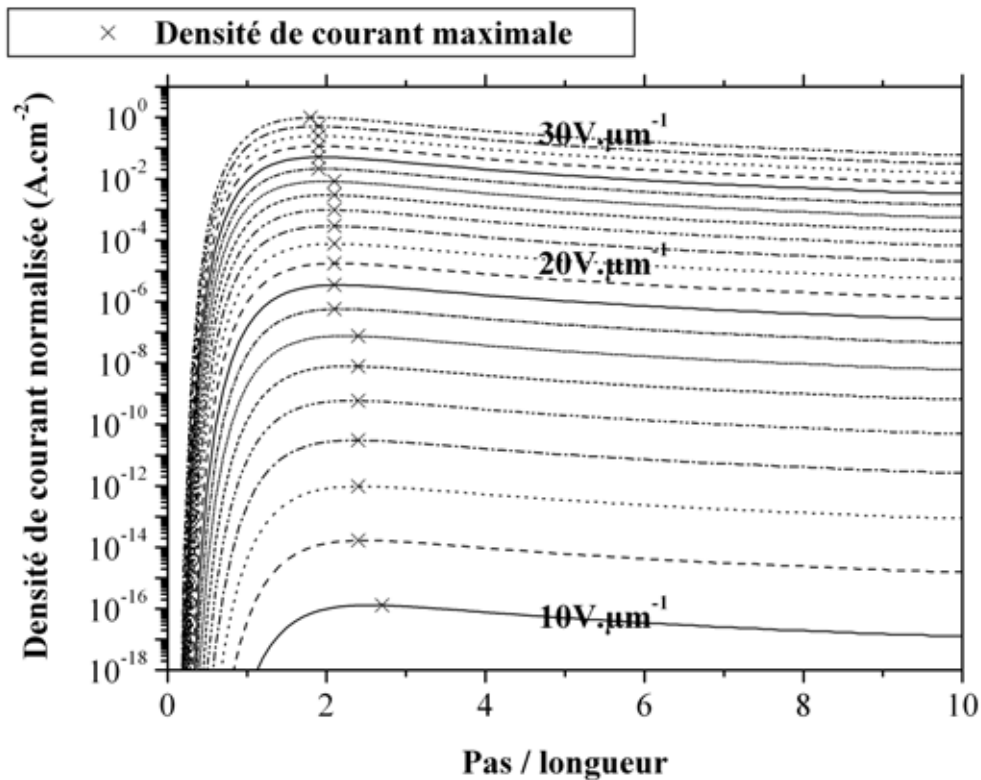


Figure 2-13: Densité de courant normalisée en fonction du rapport pas/longueur.

La cathode idéale est donc un réseau de nanotubes de carbone orientés perpendiculairement au substrat et séparés d'un pas de 2 fois leur longueur.

Comment réaliser une telle cathode ?

Pour réaliser une telle cathode nous avons choisi de faire croître les nanotubes de carbone par PECVD. Cette technique, ainsi que certaines méthodes dérivées de la PECVD (par exemple : filament chaud [106], plasma micro-ondes [107], et ICP [108]), permet en effet de faire croître les nanotubes de carbone perpendiculairement au substrat et à des endroits bien définis en localisant le catalyseur. Il n'y a ainsi pas d'étape d'extraction, de purification et de manipulation des nanotubes.

Dans le paragraphe suivant sera explicitée la méthode de croissance des nanotubes de carbone par PECVD utilisée dans ce travail.

2.3. La croissance des nanotubes de carbone par PECVD

La croissance des nanotubes de carbone était réalisée en majeure partie à l'Université de Cambridge et le travail sur la croissance se faisait en étroite collaboration avec Ken B. K. Teo [109,110,111]. Des croissances ont également été réalisées au laboratoire de physique des interfaces et des couches minces de l'école Polytechnique en collaboration avec Costel S. Cojocaru [112].

2.3.1. Le catalyseur

Typiquement les catalyseurs utilisés pour la croissance de nanotubes de carbone sont 3 métaux de transitions : le fer (Fe), le nickel (Ni) et le cobalt (Co).

Dans ce travail, le catalyseur utilisé a été le nickel car il est le meilleur catalyseur pour la croissance de nanotubes de carbone multi-feuillets orientés perpendiculairement au substrat [113].

Pour former les agrégats de catalyseur, on dépose tout d'abord le métal en couche mince, ici par évaporation, l'épaisseur du film déposé étant typiquement de 7nm (épaisseur contrôlée par une balance à quartz) puis on chauffe le substrat (température de croissance ~700°C). Le film se fragmente et s'agglomère pour former par coalescence des agrégats de nickel (Figure 2-14).

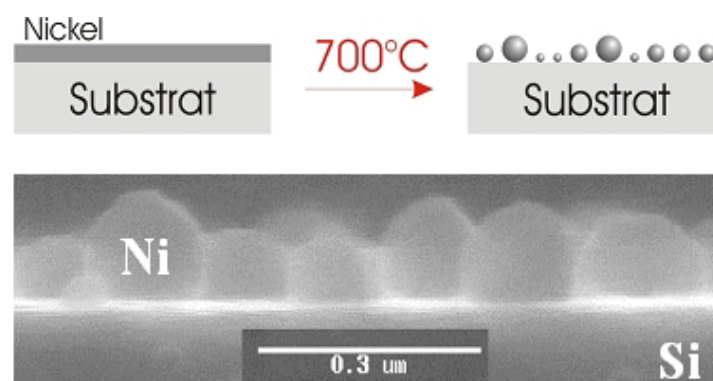


Figure 2-14: Formation des agrégats de nickel à 700°C et images de celle-ci sur un substrat de silicium.

2.3.2. La croissance des nanotubes de carbone

Après formation des agrégats de Ni, la seconde étape est la croissance des nanotubes de carbone par PECVD. Cela consiste à activer un mélange de gaz pour créer des entités réactives qui vont se déposer, réagir et former de nouveaux composés à la surface du substrat. Dans ce travail, on a utilisé un mélange de 2 gaz : un gaz précurseur de carbone

(acétylène C_2H_2) et un gaz réducteur (ammoniac NH_3), la croissance s'effectuant à une température entre 650 et 850°C. Cette température élevée est en effet nécessaire à la décomposition du gaz et à la diffusion du carbone dans les particules de catalyseur [23]. Le plasma est activé en appliquant une tension négative à la cathode (substrat). Typiquement, la tension appliquée se situe entre -600 et -700V. Ce plasma crée une région proche de la cathode dans laquelle règne un champ électrique perpendiculaire au substrat et c'est ce champ électrique qui aligne les nanotubes de carbone pendant la croissance. Le champ électrique nécessaire est assez faible, de l'ordre de $0.1-0.5V.\mu m^{-1}$ [114, 115].

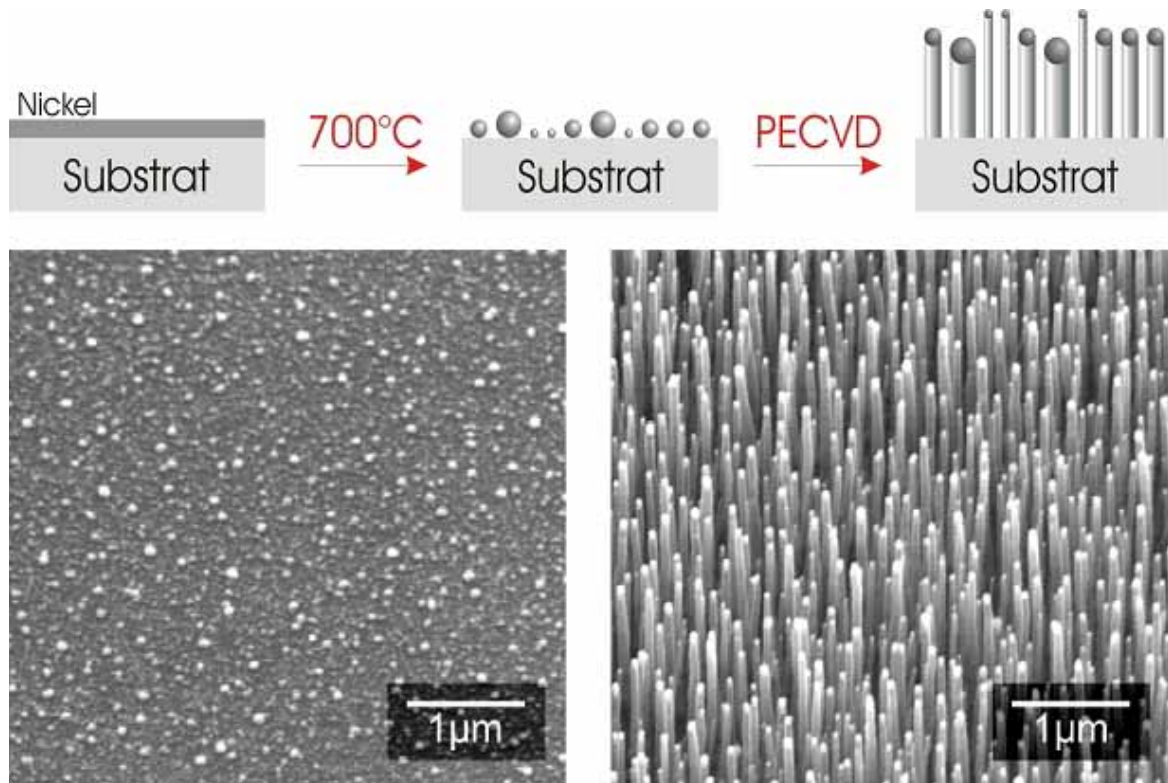


Figure 2-15: Croissance des nanotubes de carbone par PECVD. Sur l'image de droite, on peut voir les agrégats de nickel sur le substrat. Sur l'image de gauche, après croissance des nanotubes de carbone, on retrouve les particules de nickel au sommet des nanotubes.

Comme nous pouvons le constater sur la Figure 2-15 (conditions de croissance : 5-6 mbar, 40:200sccm $C_2H_2:NH_3$, 700°C, -600V), les particules de catalyseur se retrouvent au sommet des nanotubes de carbone. On est dans une situation de croissance par la tête. La croissance par le pied ou par la tête résulte de l'interaction entre le catalyseur et le substrat qui est quantifiée par l'angle de contact. Dans ce travail l'interaction entre le Ni et le substrat (dans notre cas, une barrière de diffusion en SiO_2 ou TiN est utilisée, voir paragraphe suivant) est toujours caractérisée par un angle de contact supérieur à 90° (voir Figure 2-16). Cela est caractéristique d'une interaction faible entre le substrat et le catalyseur ce qui favorise donc la croissance par la tête.

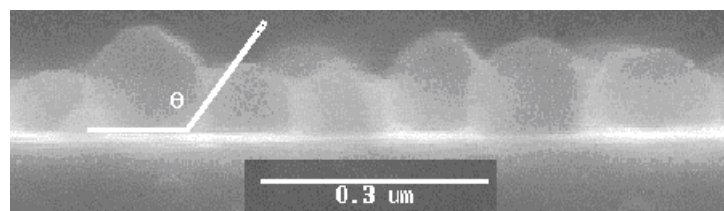


Figure 2-16: Angle de contact entre le substrat et les agrégats de nickel.

Il est préférable d'avoir ce mode de croissance car la longueur des nanotubes dépend à la fois de la pression et du temps de croissance qui sont des paramètres sur lesquels on peut agir. Le problème avec une croissance par le pied étant le manque de contrôle sur la longueur des nanotubes déposés [116]. Il a ainsi été montré dans notre cas que la longueur des nanotubes était proportionnelle au temps de croissance et qu'elle augmentait avec la pression [110].

Comme nous l'avons dit précédemment, on utilise à la fois un gaz précurseur de carbone (C_2H_2) et un gaz réducteur (NH_3). Ce dernier sert essentiellement à graver, pendant la croissance, le carbone amorphe issu de la décomposition par plasma du C_2H_2 et qui induit la formation de carbone amorphe sur les surfaces non recouvertes de Ni. Il faut donc trouver le bon rapport entre les deux gaz, s'il y a trop de NH_3 , le substrat en silicium va être gravé, et s'il y a trop de C_2H_2 , le substrat va être couvert de carbone amorphe. Pour trouver le bon rapport, on a fixé le débit de NH_3 à 200sccm puis on a fait varier le débit de C_2H_2 entre 15% et 75% (Figure 2-17). Pour un rapport de 15% (Figure 2-17(a)), le substrat en silicium est gravé (aspect rugueux) là où il n'y a pas de croissance (où il n'y avait pas de nickel). Pour un rapport de 20% (Figure 2-17(b)), le substrat apparaît lisse et il n'y a pas de carbone amorphe. Au-delà (Figure 2-17(c)→(d)), du carbone amorphe commence à se déposer.

Dans le reste de ce travail, les débits utilisés sont souvent proches de 40:200sccm $C_2H_2:NH_3$.

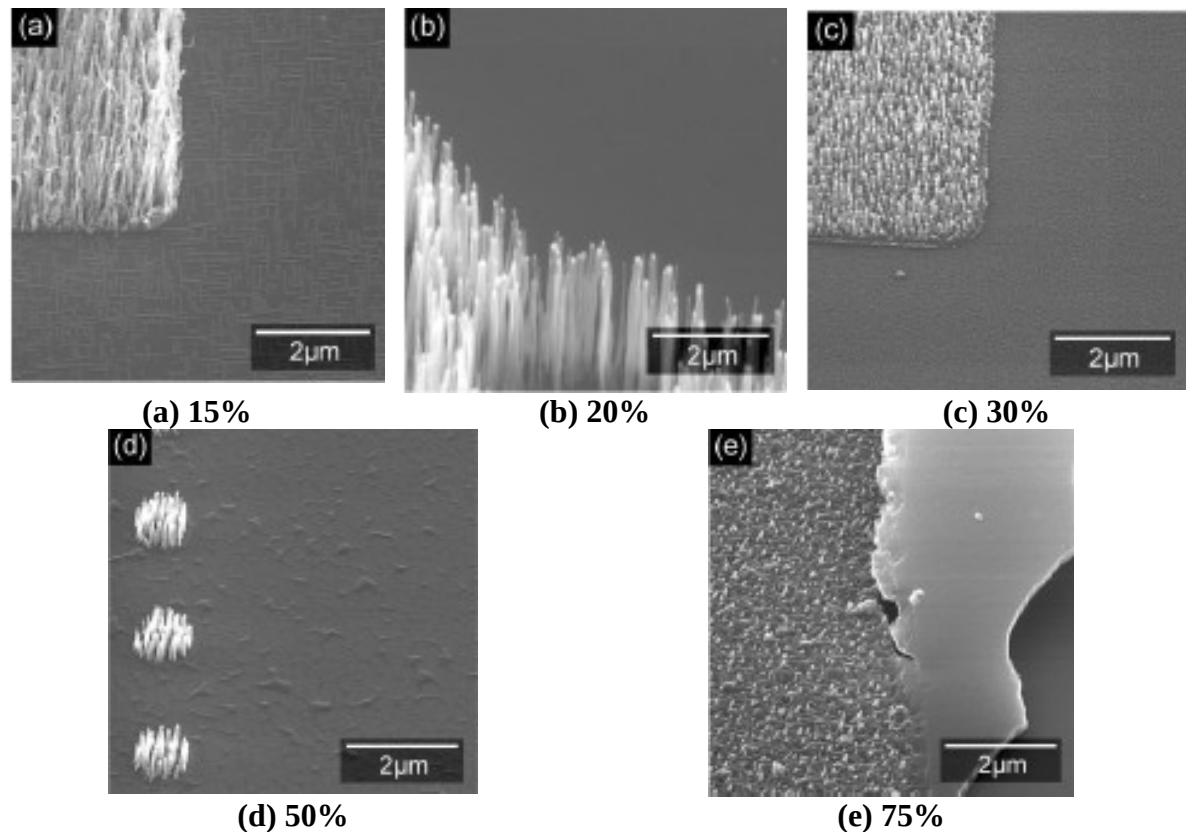


Figure 2-17: Croissance des nanotubes de carbone en faisant varier le rapport de C_2H_2 par rapport à NH_3 .

2.3.3. La barrière de diffusion

Pour réaliser la croissance des nanotubes de carbone sur un substrat de silicium, nous utilisons du nickel comme catalyseur. Cependant la croissance se faisant à température élevée ($\sim 700^\circ C$), le nickel réagit avec le silicium pour former un composé Ni_xSi_y à partir

de 450°C ce qui consomme le nickel et n'en laisse pas ou peu de disponible pour la croissance comme le montre la Figure 2-18 (empoisonnement du catalyseur).

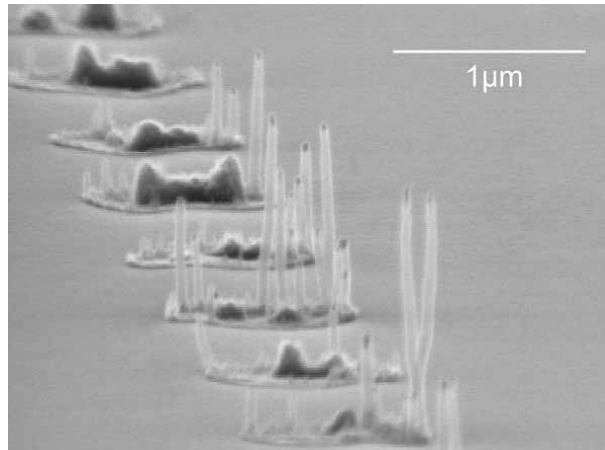


Figure 2-18: Croissance sans utiliser de barrière de diffusion.

Remarque: Sur cette figure, on voit de plus qu'il n'y a eu croissance qu'au niveau du bord des plots de Ni déposés ce qui est caractéristique de la méthode de dépôt par lift-off qui dépose le matériau avec une collerette. Nous détaillerons plus ce point dans la dernière partie de ce chapitre.

D'où la nécessité d'utiliser une barrière de diffusion entre le substrat de silicium et la couche mince de nickel. Sur la Figure 2-19 on peut voir une croissance réalisée en utilisant une couche de silice comme barrière de diffusion et avec les mêmes conditions de croissance que pour la Figure 2-18.

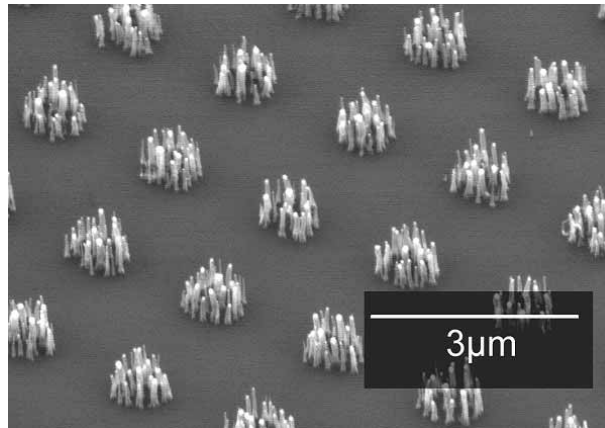


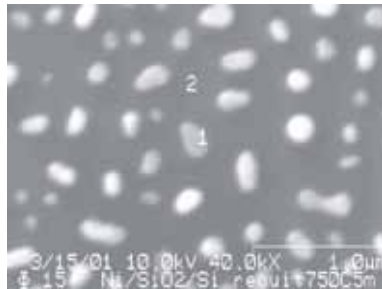
Figure 2-19: Croissance en utilisant une barrière de diffusion.

Une barrière de diffusion idéale doit être chimiquement stable, ne pas contenir de défauts tels que des joints de grains et ceci jusqu'à une température élevée (compatible avec les températures de croissance des nanotubes). Elle doit enfin être particulièrement défavorable en terme de mobilité et de solubilité pour le nickel. Dans ce travail deux barrières de diffusion auront été principalement utilisées : la silice (SiO_2) et le nitrure de titane (TiN).

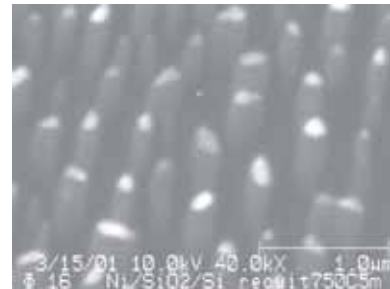
La silice SiO_2

La silice, qui est soit déposée par PECVD, soit obtenue par oxydation thermique du substrat de silicium, est une très bonne barrière de diffusion. Pour le démontrer nous avons réalisé une analyse Auger sur l'empilement $\text{Ni}(10\text{nm})/\text{SiO}_2(4\text{nm})/\text{Si}(\text{substrat})$. La

Figure 2-20(a) représente la surface de l'échantillon après recuit à 750°C (température de croissance) avec les deux points choisis pour l'analyse Auger. La Figure 2-20(b) représente le même endroit mais après érosion ionique de la surface de l'échantillon (effectuée pour voir si le Ni avait diffusé dans le silicium).



(a) Avant érosion



(b) Après érosion

Figure 2-20: (a) Surface de l'échantillon après recuit à 750°C avec les 2 points analysés. (b) Les 2 points de l'analyse Auger après érosion ionique

La Figure 2-21 représente les résultats de l'analyse Auger après érosion ionique. Elle montre le profil par érosion.

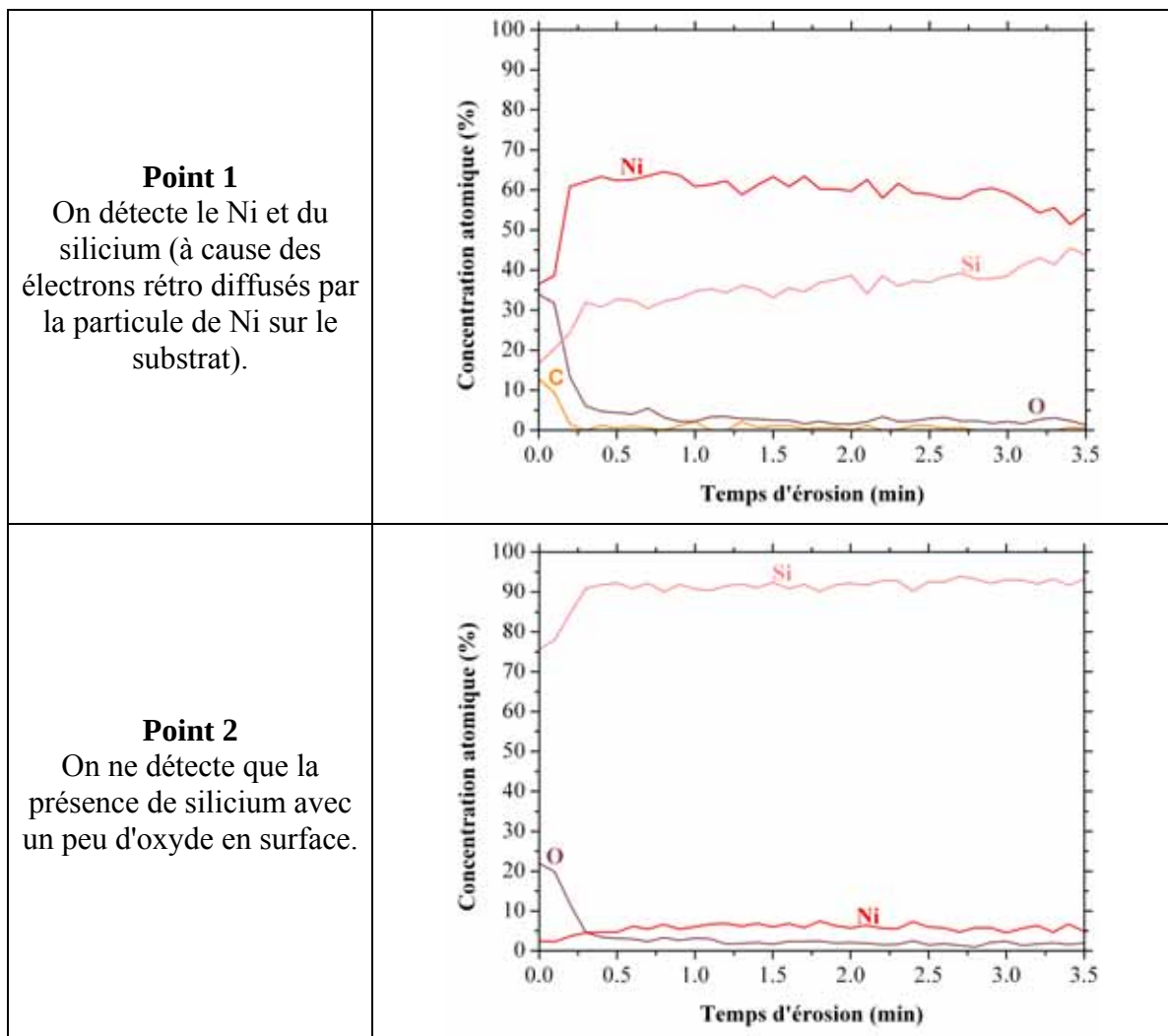


Figure 2-21: Analyse Auger sur les 2 points 1 et 2 en fonction du temps d'érosion ionique.

Conclusion

Cette barrière de diffusion efficace peut être utilisée en couche mince continue sur l'ensemble du substrat. Cependant, la silice est isolante et n'est donc pas adaptée aux mesures d'émission de champ. Elle a surtout été utilisée pour des tests de croissance. L'épaisseur minimale de silice à utiliser pour qu'elle fasse office de barrière de diffusion est de l'ordre de 3-4nm.

Le TiN

Le TiN est un bon conducteur et le titane est connu pour avoir une bonne adhérence sur le silicium. De plus, l'azote empêche le titane de s'associer avec le silicium ou le nickel. Enfin, l'azote s'accumule sur les joints de grains limitant la diffusion du métal. Le TiN, déposé par pulvérisation, est ainsi une bonne barrière de diffusion pour le Ni. Pour le démontrer nous avons réalisé à nouveau une analyse Auger sur l'empilement Ni(10nm)/TiN(70nm)/Si(substrat). La Figure 2-22 représente la surface de l'échantillon après recuit à 750°C avec les deux points choisis pour l'analyse Auger. L'empilement Ni/TiN a été déposé sur une petite surface qui est délimitée par une collerette que l'on aperçoit sur la figure et qui est dûe au procédé de dépôt du TiN par pulvérisation et au lift-off. Il sera expliqué plus loin pourquoi on ne peut déposer le TiN en couche continue sur toute la surface du substrat à la différence du SiO₂.

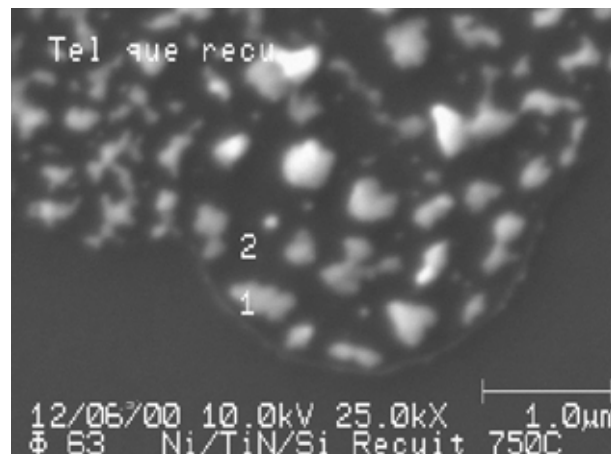


Figure 2-22: Surface de l'échantillon après recuit à 750°C avec les 2 points analysés.

La Figure 2-23 représente les résultats de l'analyse Auger après érosion ionique. Elle montre le profil par érosion.

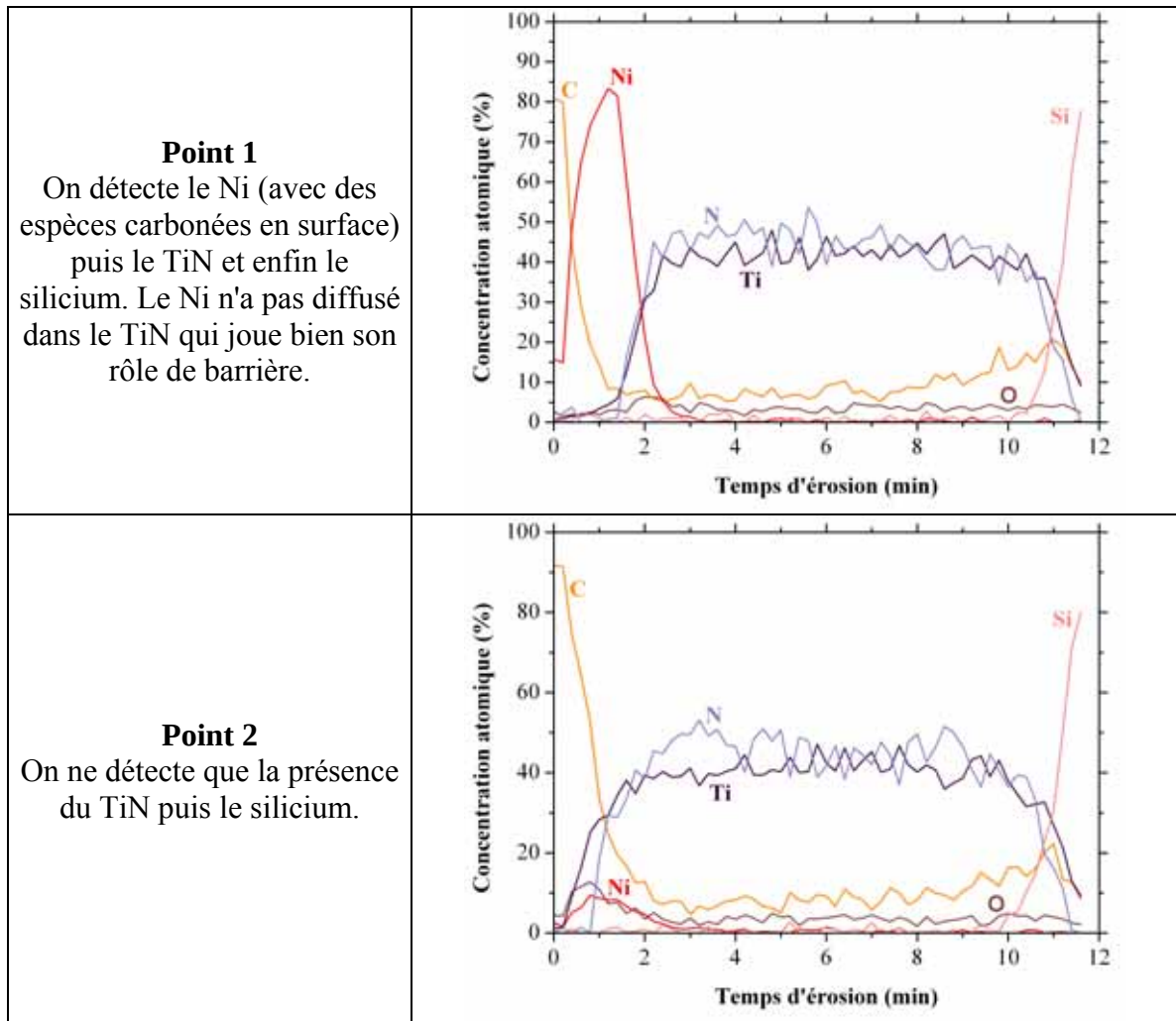


Figure 2-23: Analyse Auger sur les 2 points 1 et 2 en fonction du temps d'érosion ionique.

Conclusions

Le TiN donne pleine satisfaction au niveau des propriétés de barrière et il est possible de former un bon contact électrique entre lui et le nanotube de carbone par un recuit sous vide (voir fin du chapitre 2). Cependant, le fait d'être obligé de le déposer par plot plutôt qu'en couche continue n'est pas idéal. En effet, comme nous l'avons souligné plus haut, il est nécessaire de déposer le TiN de façon localisée. Le procédé de dépôt utilisé dans cette étude ne permet d'obtenir qu'une couche contrainte de TiN. Si on réalise une couche continue de TiN, la contrainte facilite la libération des gaz accumulés sur les joints de grains, entraînant une destruction du dispositif lors du recuit de croissance des nanotubes (voir Figure 2-24). Cette barrière de diffusion a donc été utilisée uniquement sous la forme de plots localisés.

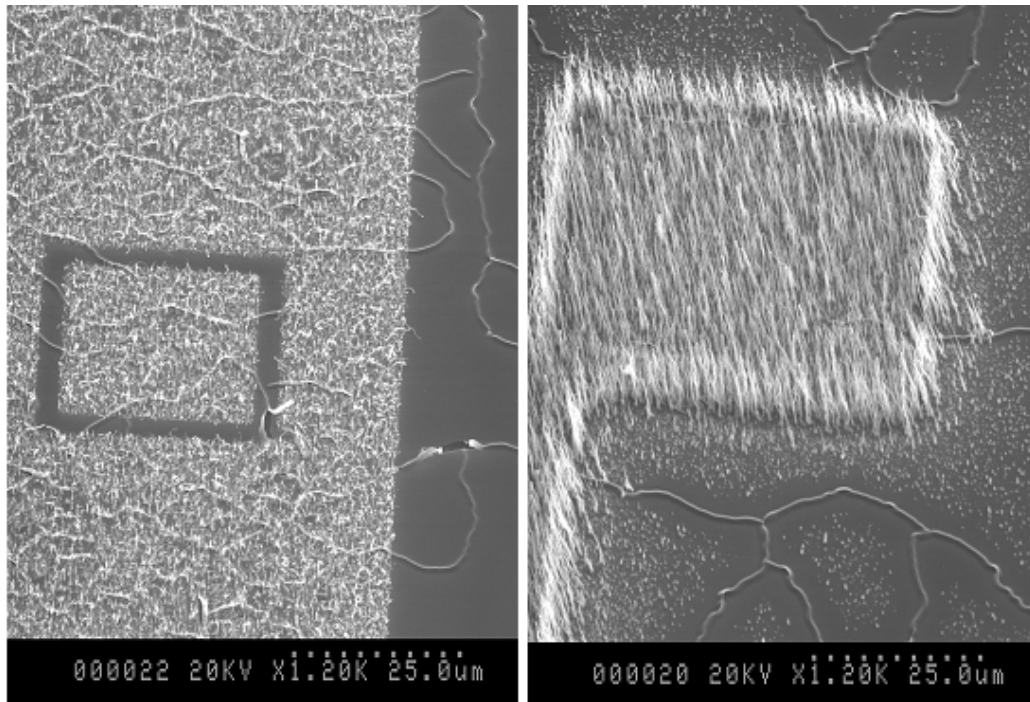


Figure 2-24: Conséquences du TiN déposé en couche continu, la surface craque.

La technique utilisée de lift-off posant de nombreux problèmes (lift-off difficile, collerette associée au plot, ...), nous avons testé de nombreuses autres barrières de diffusion.

Les autres barrières de diffusion

Beaucoup d'autres barrières de diffusion ont été testées (TiC, ITO, W, Pt...) mais aucune n'a donnée vraiment satisfaction. Le but était de trouver une barrière conductrice et qui puisse être déposée en couche continue. Seuls le SiO₂ et le TiN ont été identifiés comme de bonnes barrières: le SiO₂ étant principalement utilisé pour les tests de croissance, le TiN pour les cathodes à émission de champ.

Pour palier à la difficulté du dépôt par lift-off du TiN, nous avons par la suite beaucoup travaillé sur la technologie de préparation du substrat (voir fin du paragraphe 2).

2.3.4. Le système de croissance (avec la permission de Nanoinstruments Ltd, Cambridge)

Après préparation du substrat, c'est-à-dire dépôt d'un film de catalyseur (typiquement évaporation de 7nm de Ni) sur un film de barrière de diffusion (typiquement pulvérisation de 7nm de TiN) sur un substrat de silicium (épaisseur 300µm, fortement dopé n, résistivité de 3mΩ.cm), la croissance se passe comme suit : On dépose l'échantillon sur le support en graphite (Figure 2-25), on pompe la chambre à vide jusqu' à une pression de 10⁻²mbar, puis on introduit 200sccm de NH₃, la pression passe alors à 3.5mbar. On fait passer un courant continu dans le support dont la température augmente progressivement jusqu'à atteindre 550°C, température à laquelle on amorce le plasma en polarisant le support à -640V. La température passe alors à 640°C et on introduit le C₂H₂. La pression passe à 5-6mbar et la température augmente à nouveau jusqu'à 700°C. A la fin de la croissance, on coupe le C₂H₂, puis le plasma, puis le chauffage et enfin le NH₃. Toutes ces étapes sont contrôlées par ordinateur. Il suffit de rentrer les paramètres de la croissance et tout est ensuite automatique. Le programme permet également de suivre en temps réel (et d'enregistrer) l'évolution des différents paramètres.

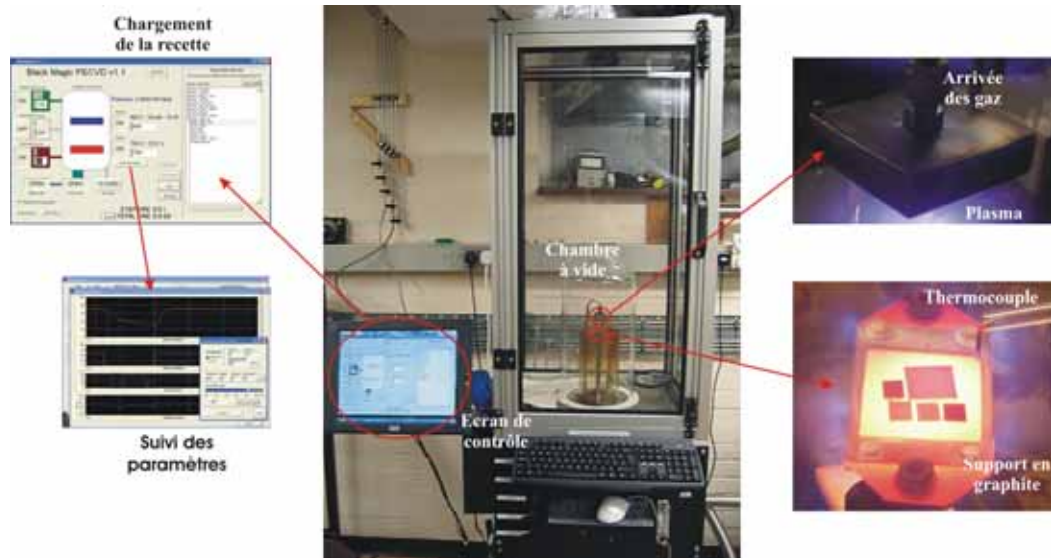


Figure 2-25: Système de croissance par PECVD.

2.3.5. Structure des nanotubes de carbone

La structure des nanotubes de carbone obtenus par PECVD a été analysée à l'aide d'un microscope électronique à transmission (TEM). On a tout d'abord réalisé la croissance de nanotubes de carbone par PECVD à 700°C sur un substrat de silicium comme la montre la Figure 2-26(a). Puis on a « gratté » l'échantillon à l'aide d'une pointe diamantée, pour arracher des fragments de substrat contenant des nanotubes. On récupère ensuite ces fragments par simple effet électrostatique sur une grille TEM que l'on peut voir sur la Figure 2-26(b). Les nanotubes se regroupent souvent en fagots comme le montre cette figure, mais on trouve aussi des nanotubes isolés que l'on peut observer plus précisément. On voit tout de même sur cette image que les nanotubes ont une structure dite « bambou ». Leur paroi est en effet composée de plusieurs feuillets de graphène (nanotubes multi-feuillets), leur cœur est principalement vide hormis la présence, à quelques endroits du tube, de feuillets de graphène perpendiculaires à son axe et qui sont dus à la précipitation de carbone par l'arrière de la particule de catalyseur au fur et à mesure que celle-ci s'éloigne du substrat.

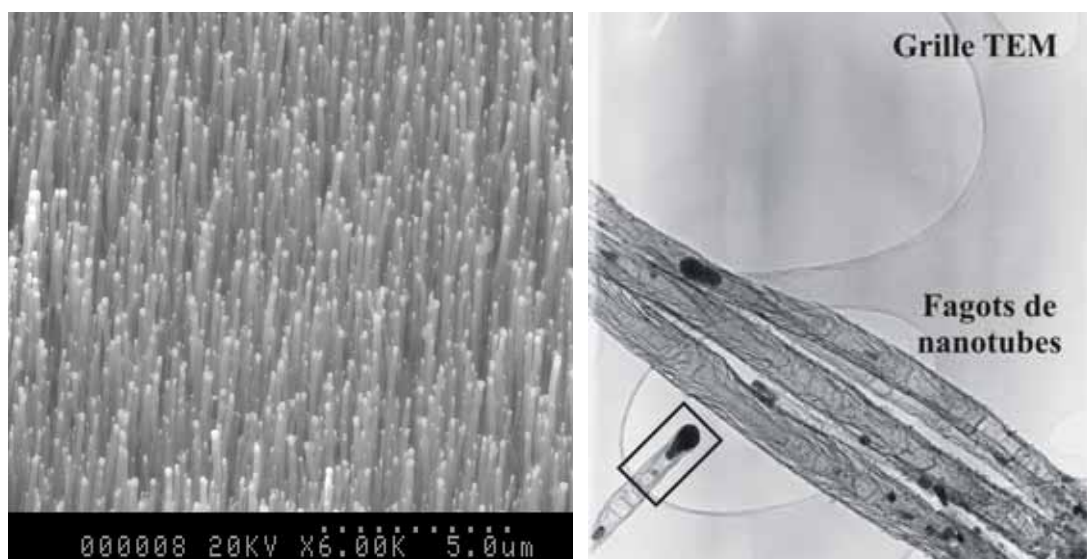


Figure 2-26: Observation des nanotubes au TEM après avoir été grattés sur le substrat. La zone sur laquelle on s'est focalisé est délimitée par l'encadré noir.

On peut voir sur la Figure 2-27, qui est une image haute résolution effectuée sur la tête d'un nanotube de carbone de diamètre $\sim 50\text{nm}$, que ces nanotubes sont en général composés de 30-40 feuillets de graphene (agrandissement 4 de la Figure 2-28) et que la particule de catalyseur est entourée d'une couche de carbone amorphe (agrandissements 1 et 2 de la Figure 2-28).

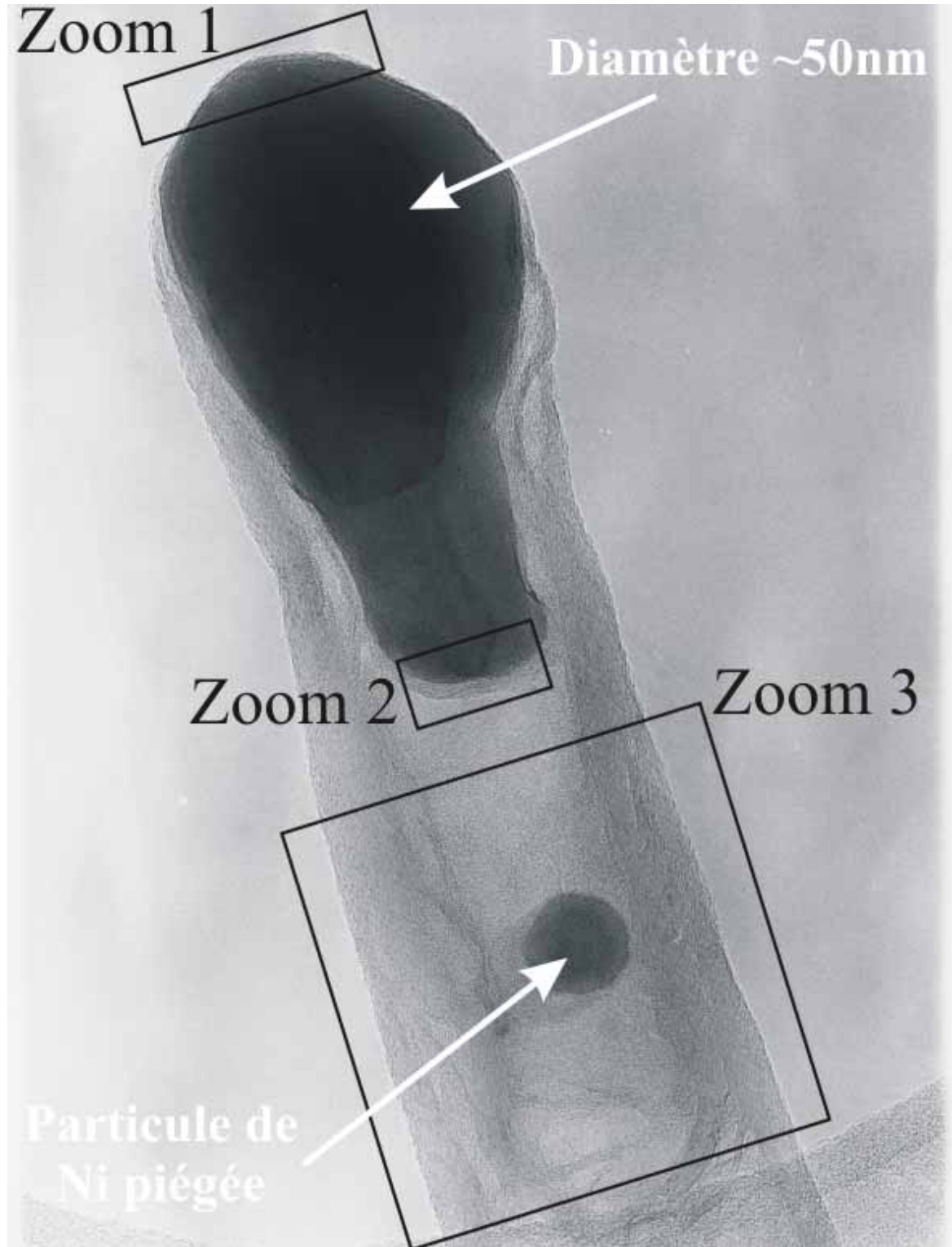
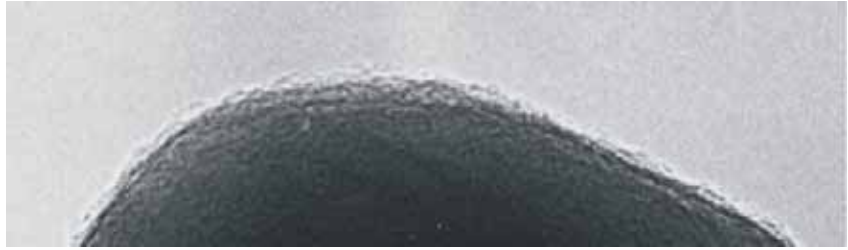


Figure 2-27: Image haute résolution de l'extrémité d'un nanotube de carbone multi-parois.

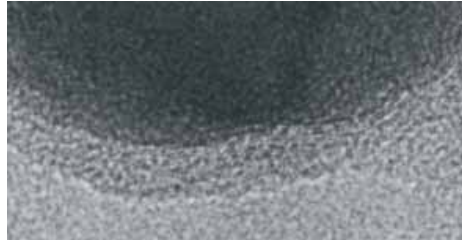
Zoom 1

Extrémité, particule de
Ni recouverte de
carbone amorphe



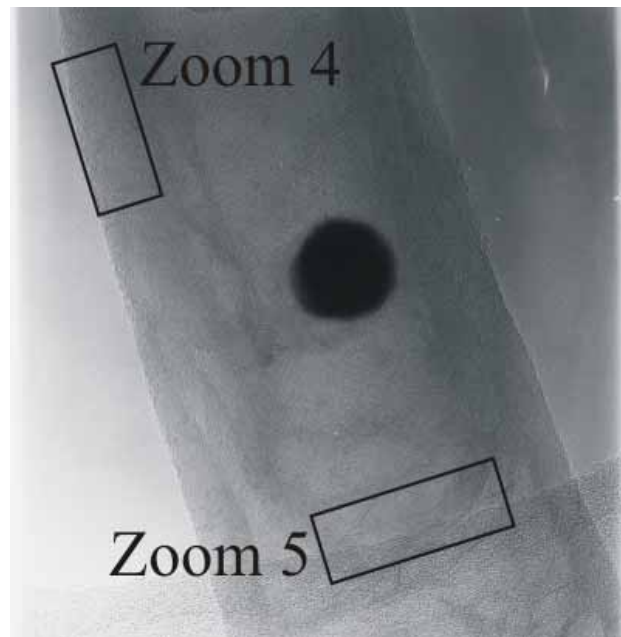
Zoom 2

Face arrière du Ni
recouverte de carbone
amorphe



Zoom 3

Corps du nanotube
avec une particule de
Ni piégée à l'intérieur



Zoom 4

Parois bien
graphitiques



Zoom 5

Structure dite bambou



Figure 2-28: Les différents agrandissements effectués sur le nanotube.

Comme nous l'avons dit au début de ce chapitre, la croissance des nanotubes de carbone est due à la précipitation du carbone à la surface de la particule de catalyseur. Ce carbone provient de la décomposition du C_2H_2 à la surface du nickel puis à sa diffusion dans la particule de nickel. Mais cette diffusion se fait de manière préférentielle sur la partie du catalyseur qui est la plus exposée au plasma et qui a donc une température plus élevée, c'est à dire la face avant de la particule de nickel. La diffusion est également plus rapide vers les bords que vers l'arrière de la particule (la particule ayant de plus une forme allongée). Ainsi la précipitation par l'arrière de la particule se fait de façon plus lente. Il en résulte la structure dite « bambou », avec quelques feuillets de graphène perpendiculaires à l'axe du tube, provenant de la précipitation du carbone par la face arrière. Ces feuillets sont bien cristallisés puisqu'ils sont formés pendant la croissance, c'est à dire à température élevée. En revanche, la particule de catalyseur se retrouve entourée de carbone amorphe à la fin de la croissance. Cela est dû au fait que pendant la croissance, le NH_3 grave ce carbone amorphe sur la face avant laissant ainsi la surface de la particule disponible pour permettre la décomposition du C_2H_2 . Mais à la fin de la croissance, à la descente en température, la particule de nickel expulse du carbone qui ne forme donc pas de feuillets bien cristallisés. En effet, lorsque la particule de catalyseur refroidit, la solubilité du carbone dans celle-ci décroît ce qui provoque le rejet de carbone amorphe.

2.4. Fabrication des cathodes

Après avoir déterminé l'architecture de la cathode « idéale » et avoir explicité les mécanismes de la croissance de nanotubes de carbone par PECVD, il reste à expliquer la fabrication des cathodes utilisées tout au long de ce travail. La fabrication comporte deux étapes : le dépôt de plots localisés de catalyseur et la croissance des nanotubes de carbone sur ces plots. Plusieurs méthodes ont été employées pour déposer des plots de catalyseur de tailles différentes.

2.4.1. Méthodes de dépôts localisés de plots de catalyseur

Pour déposer les plots de catalyseurs, nous avons utilisé la méthode du lift-off qui est explicitée sur la Figure 2-29:

- On dépose tout d'abord une couche de résine sur un substrat en silicium.
- On réalise alors des ouvertures soit par lithographie optique (pour des motifs dont la taille est supérieure à $1\mu m$) soit par lithographie électronique (pour des motifs dont la taille est inférieure à $1\mu m$, la limite basse étant $30nm$).
- Puis on dépose une couche de barrière de diffusion et une couche de catalyseur.
- Enfin on dissout la résine dans un solvant (opération dite de lift-off) pour ne laisser sur le substrat que des plots de catalyseur.

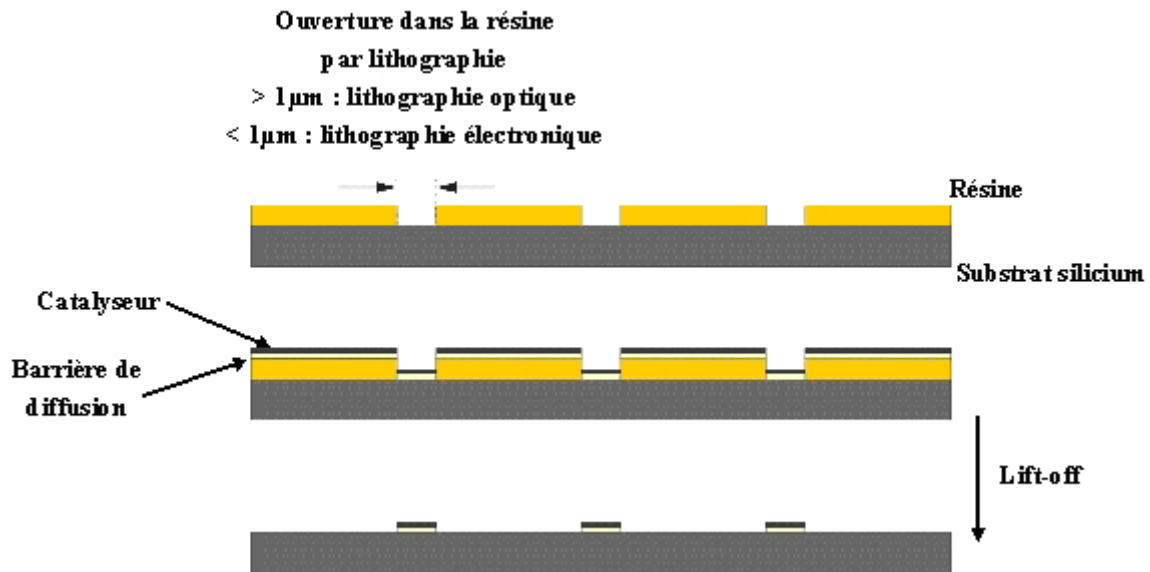


Figure 2-29: Procédé de dépôt du Ni/TiN par lift-off.

Lithographie optique

Le masque optique utilisé a pour motif un réseau carré de $600 \times 600 \mu\text{m}^2$ de trous de diamètre $1\mu\text{m}$ au pas de $4\mu\text{m}$ (soit $150 \times 150 = 22500$ plots). La procédure pour le dépôt de plots de catalyseur par lithographie optique est la suivante :

- On dépose une couche de promoteur d'adhérence (primer) sur un substrat en silicium (100), d'épaisseur $300\mu\text{m}$ et fortement dopé n ($3\text{m}\Omega.\text{cm}$).
- On dépose une couche de résine (Shipley 1805, 4000rpm 30sec) d'épaisseur 500nm.
- On dépose le substrat sur une plaque chauffante (5min à 90°C) pour évaporer les solvants présents dans la résine.
- On insole la résine en utilisant le masque optique pour réaliser les motifs.
- On révèle la résine dans 2 bains successifs ($2 \times 15\text{sec}$) de MF 319 puis on rince à l'eau désionnisée pendant 5min.
- Séchage à l'azote.
- On dépose alors une couche de barrière de diffusion en TiN (typiquement 8nm) par pulvérisation (300W pendant 5min).
- On dépose une couche de catalyseur en nickel (typiquement 7nm) par évaporation.
- Enfin on réalise l'étape de lift-off en dissolvant la résine dans de l'acétone. Plus on laisse de temps le substrat dans l'acétone et meilleur est le lift-off (typiquement 1 nuit). Et on termine en séchant la plaque dans les vapeurs de propanol.

L'inconvénient de ce procédé est que lors du dépôt de TiN par pulvérisation (dépôt isotrope), du matériau se dépose également sur les flancs de la résine (Figure 2-30) ce qui a tendance à donner des plots avec une collerette comme le montre la Figure 2-31.



Figure 2-30: Formation de la collerette lors du lift-off.

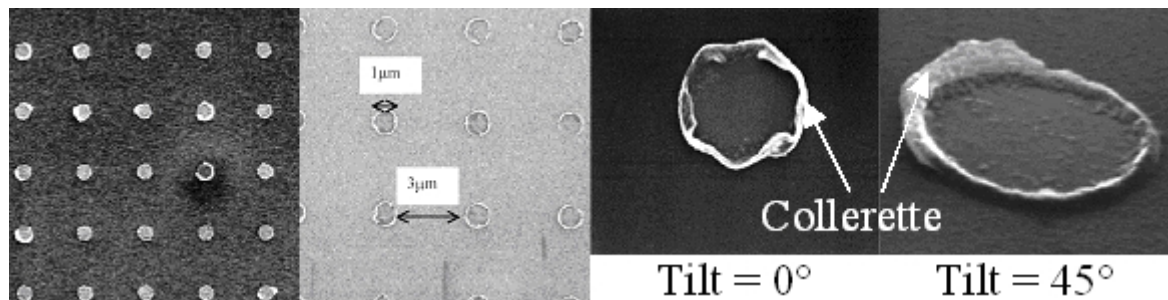


Figure 2-31: Observation de la collerette, lithographie 1µm.

Pour éviter cela, on peut utiliser une bicouche de résine. On dépose dans ce cas tout d'abord une couche de PMMA d'épaisseur 200nm puis une couche de résine 1805 comme précédemment. On insole cette couche de résine de la même façon mais la résine PMMA n'est pas sensible à cette longueur d'onde donc elle ne s'insole pas. On fait le développement. Puis on fait un plasma d'oxygène pour graver la couche entre les deux résines (intermixing) puis on met le substrat sous une lampe UV à 200nm pour insoler et sur insoler la couche de PMMA. On la développe ensuite dans du chlorobenzène pendant 30sec et on sèche la plaque (sans la rincer).

Ce procédé permet de réaliser une sorte de casquette qui empêche la formation d'une collerette autour du plot pendant le lift-off (Figure 2-32). De plus le lift off est facilité par la possibilité d'attaque directe de la résine par le solvant.

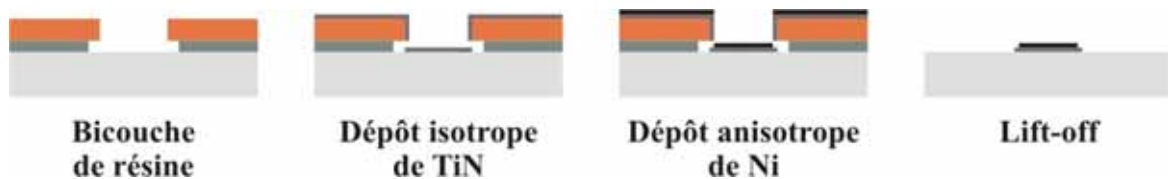


Figure 2-32: Procédé de dépôt du Ni/TiN grâce à la technique de la bicouche.

Le résultat est montré sur la Figure 2-33. Le lift-off ayant été fait en seulement quelques minutes (à comparer avec plusieurs heures). Le TiN étant déposé par pulvérisation (isotrope) et le Ni par évaporation (anisotrope), il est normal que ce dernier ait le diamètre exact du plot lithographié alors que le TiN sera plus étendu.

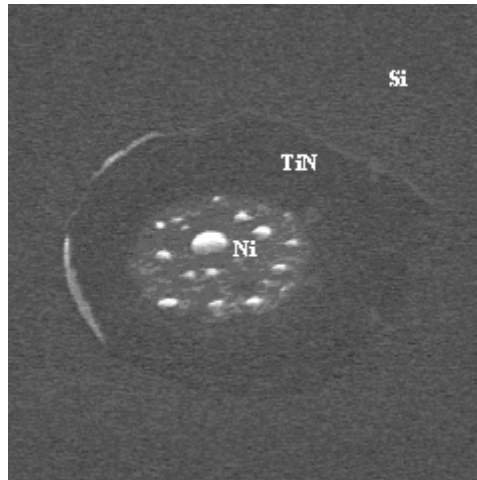


Figure 2-33: Plot de Ni/TiN obtenu par la technique de la bicouche (après recuit à 750°C et formation des agrégats de Ni).

Lithographie électronique

L'un des masqueurs électroniques utilisés est montré sur la Figure 2-34. Les lithographies électroniques ont en effet été réalisées à Cambridge (Department of engineering et chez NanoBeam, Cambridge), à l'IEF (Institut d'électronique Fondamental) et au LPN (Laboratoire Photonique et Nanostructures) de Marcoussis.



Figure 2-34: Masqueur Q-beam de l'Université de Cambridge.

La procédure utilisée est la suivante :

- On dépose une couche de PMMA sur un substrat en silicium (sans mettre de primer). L'adhérence de la résine sur le silicium est en effet suffisante.
- On met ensuite le substrat sur une plaque chauffante à 130°C pendant 30sec.
- On insole la résine avec le masqueur. La dose étant choisie en fonction de la taille des motifs.
- On développe ensuite la résine exposée dans une solution de MIBK 3:1 (isopropylalcohol:methylisobutylketone 3:1) pendant 30sec. La durée du développement est variable et permet de jouer sur le profil des ouvertures.
- Les autres étapes sont identiques.

On a également testé la technique de la bicouche. Cependant la bicouche résine n'étant pas optimisée (il faut en effet choisir deux résines avec un poids moléculaire différent et faire deux insulations successives avec des doses différentes ce qui est compliqué à mettre au point), nous avons testé la casquette en utilisant une couche de silice. Le procédé est donc identique à celui de la Figure 2-32. On dépose une couche de silice d'épaisseur 50nm puis une couche de PMMA que l'on insole de la même façon que précédemment. Après développement, on ouvre la silice dans un bain de HF dilué (10%) que l'on rince ensuite 5min dans de l'EDI. Comme on peut le voir sur la Figure 2-35, on a réalisé une ouverture dans la résine de 100nm et une sous gravure dans la silice de 300nm. Après dépôt du TiN, on a réalisé le lift-off et on constate bien l'absence de collerette.

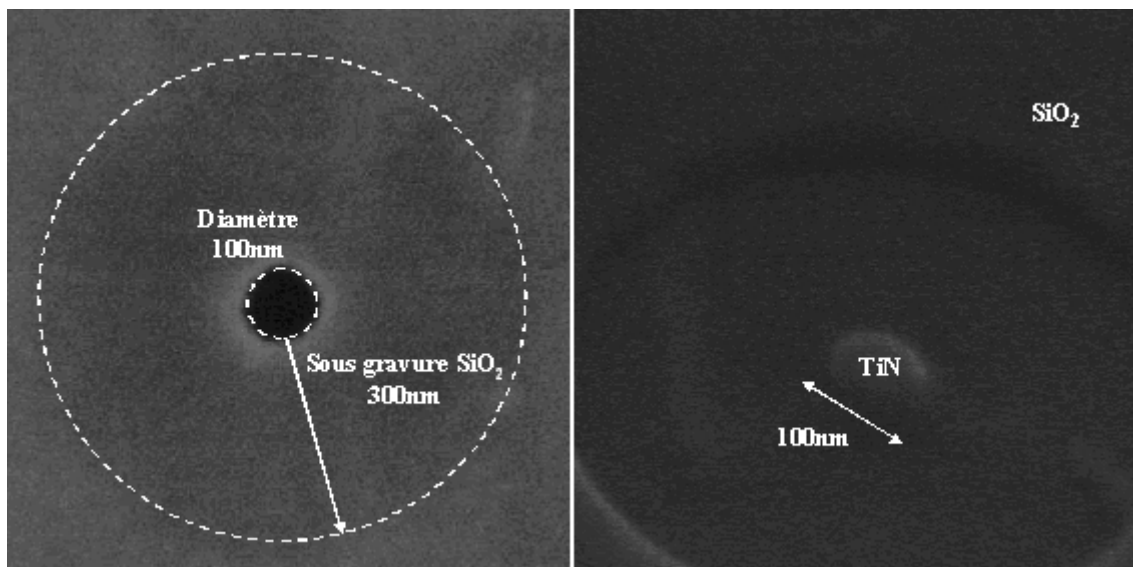


Figure 2-35: Bicouche SiO₂. On observe bien la sous gravure dans la SiO₂ après attaque acide et le plot de TiN qui ne présente pas de collerette.

Lithographie par nanoimpression (Nano-imprint)

Une alternative à l'utilisation de la lithographie électronique (EBL pour Electron Beam Lithography) qui en plus d'être une technique coûteuse, possède un faible rendement, est d'utiliser la technique de nano-imprint [117,118]. Le principe est résumé sur la Figure 2-36 :

- (a) On réalise tout d'abord un tampon maître avec des structures en surface qui représentent le motif que l'on veut réaliser.

- (b) On dépose une résine, dans notre cas du PMMA ou Poly(methylmethacrylate), sur un substrat de silicium et on vient presser le tampon maître contre le substrat dans une chambre à vide (pour éviter la formation de bulles dans la résine).
- (c) La température pendant cette étape est fixée à 80°C au dessus de la température de transition vitreuse (105°C pour le PMMA) de la résine pour lui permettre de fluier et de se reformer autour des motifs du tampon. La pression varie entre 40 et 60bar et la durée de la mise en contact est d'environ 5min.
- (d) On descend la température jusqu'à 70°C et on retire le tampon maître. Pour éviter que de la résine adhère sur le tampon, on rend celui-ci hydrophobe par un traitement préalable.

L'avantage de cette méthode est que le masque peut être réutilisé et que cette technique peut être réalisée sur de grandes surfaces (récemment démontrée sur 6 pouces [119]) avec une résolution ultime de 6nm.

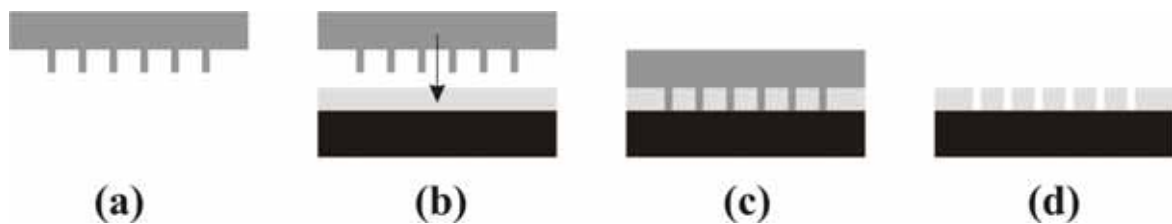


Figure 2-36: Procédé de la lithographie par nano-impression.

Pour réaliser le tampon maître, on utilise un substrat en silicium et la lithographie électronique pour définir les motifs. Le principe est résumé sur la Figure 2-37:

- (a) On dépose une couche de résine sur le substrat de silicium, dans notre cas du PMMA.
- (b) On définit des ouvertures dans la résine par lithographie électronique.
- (c) On dépose une couche d'un matériau qui va servir de masque lors de la gravure du silicium. Il faut donc choisir un matériau ayant une bonne sélectivité de gravure avec le silicium, par exemple molybdène (Mo), nickel (Ni), ou silice (SiO₂).
- (d) On réalise un lift-off de la résine pour ne laisser sur le substrat que des plots de matériau servant de masque.
- (e) On grave alors le silicium par RIE (Reactive Ion Etching) en utilisant les plots comme masque. On réalise des colonnes avec un rapport d'aspect qui peut aller jusqu'à 10-20.
- (f) On enlève le matériau par gravure chimique.

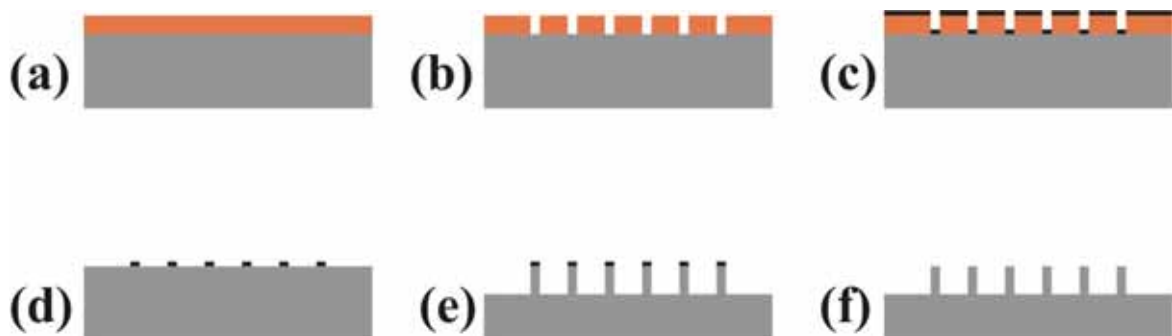


Figure 2-37: Procédé de fabrication du tampon maître pour la nano-impression.

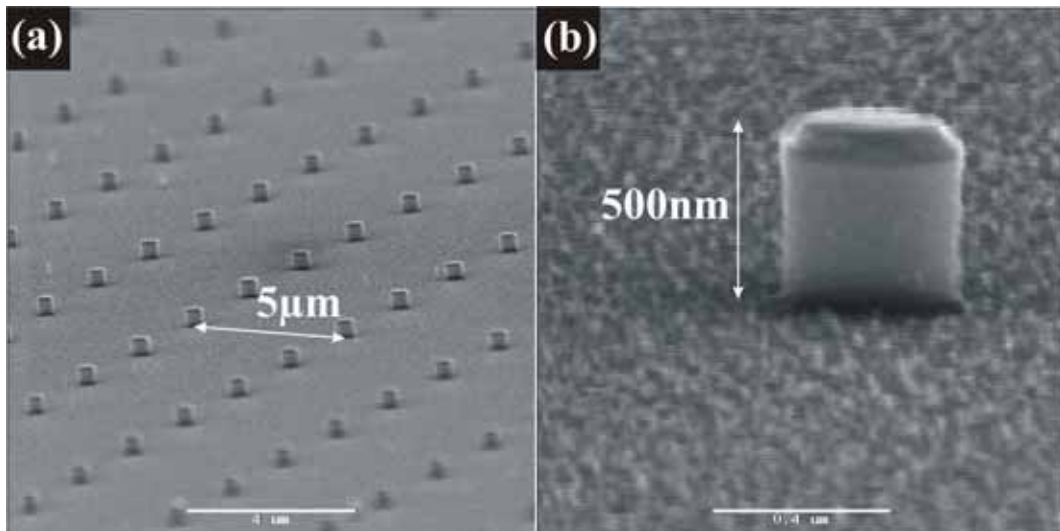


Figure 2-38: Tampon maître réalisée avec une lithographie 400nm.

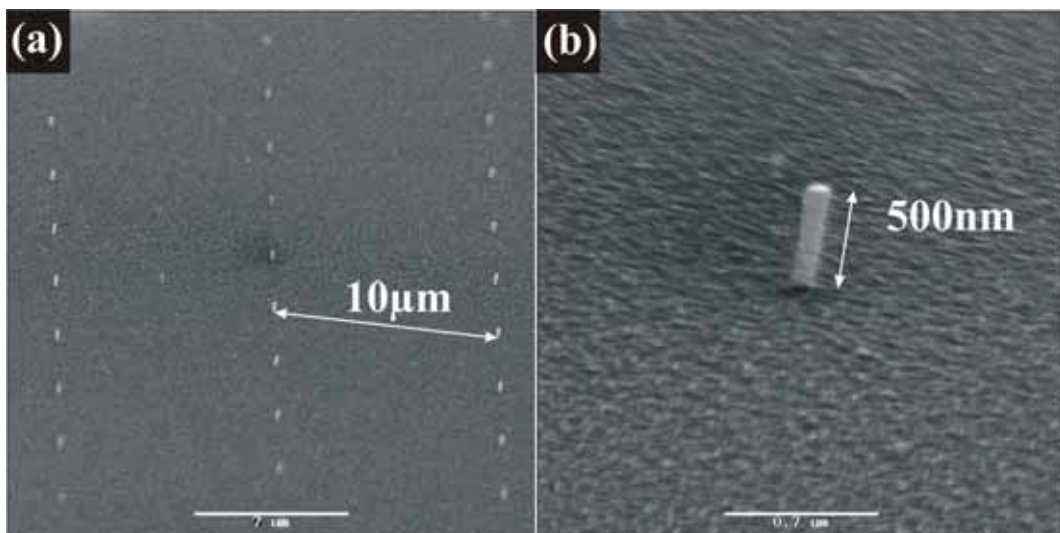


Figure 2-39: Tampon maître réalisée avec une lithographie 100nm.

Cette technique a déjà été utilisée pour déposer des plots de catalyseurs d'or afin de faire croître des nanofils d'InP (par la méthode vapeur-liquide-solide), ces plots présentant un diamètre de 200nm [120].

Nous avons réalisé des motifs et des réseaux de trous dans de la résine en utilisant cette technique. Nous avons utilisé comme résine du PMMA d'épaisseur 280-300nm. Les piliers de silicium étant alors gravé pour faire 250nm de long. En effet, on choisit une épaisseur de résine légèrement supérieure pour assurer la durabilité du tampon. Les résultats sont présentés sur la Figure 2-40. On voit sur la première image, le maître masque utilisé, et sur les deux autres les motifs reproduits dans la résine.

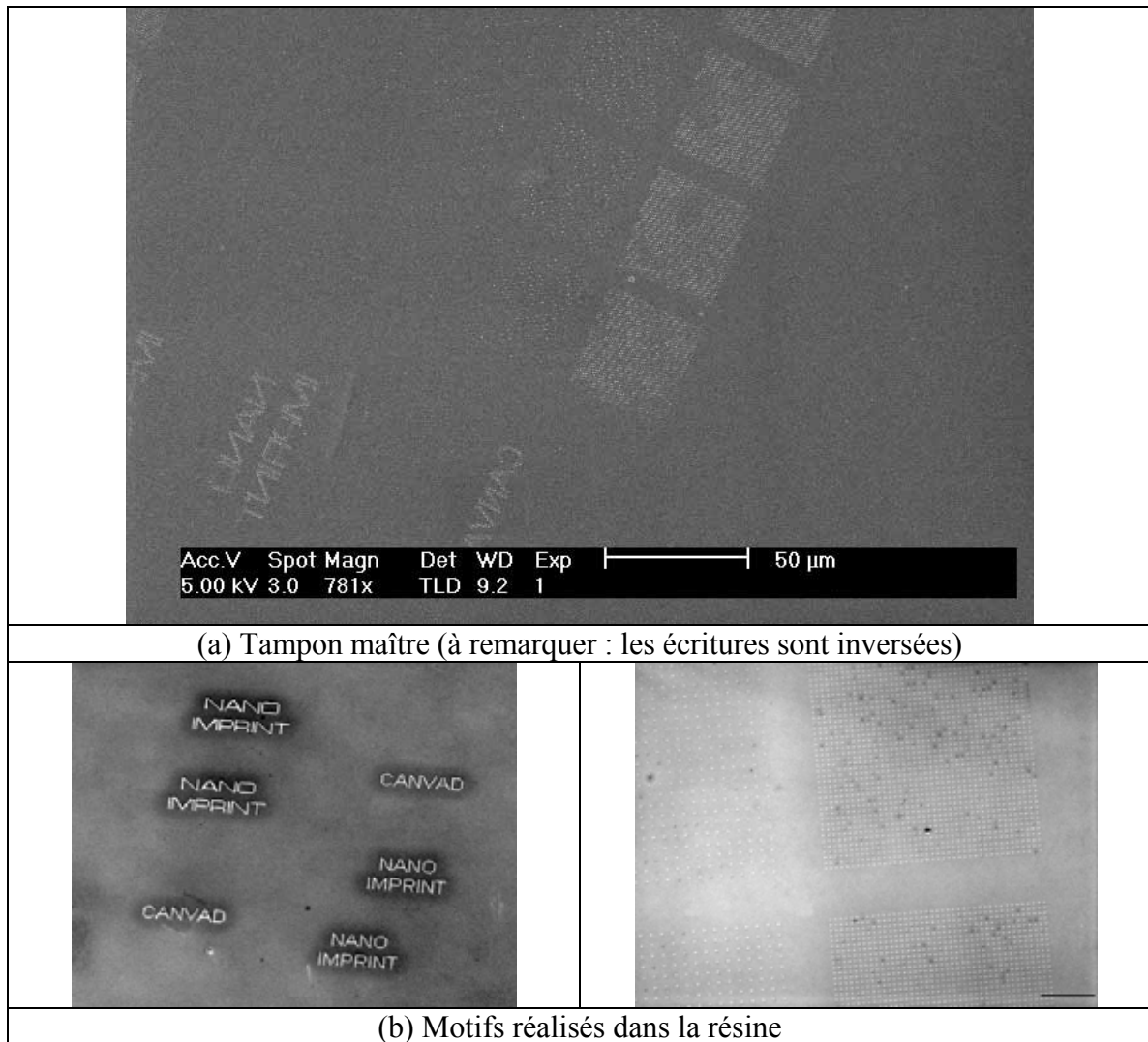


Figure 2-40: (a) Tampon maître avec des réseaux et des logos. (b) Les motifs réalisés dans la résine grâce à celui-ci.

2.4.2. Croissance de nanotubes individuels

Introduction

Pour fabriquer une cathode ayant l'architecture décrite dans la partie 2.3, c'est à dire un réseau de nanotubes individuels espacés d'environ deux fois leur hauteur, il faut déterminer les conditions pour obtenir la croissance de nanotubes individuels. En effet, la localisation des nanotubes se fait par la localisation du plot de catalyseur. Mais quelle est la condition sur la taille de ce plot pour n'avoir formation que d'un agrégat de catalyseur et donc croissance d'un seul nanotube ? Ren *et al.* [121] ont montré qu'il était possible d'obtenir des croissances individuelles par PECVD en prenant des plots de catalyseurs de 100nm de diamètre, voir Figure 2-41(a). Cependant l'homogénéité obtenue était très mauvaise, probablement car ils n'utilisaient pas de barrière de diffusion. Merkulov *et al.* [122] ont trouvé une taille critique des plots de nickel de 250nm pour la croissance par PECVD d'un unique nanotube, en utilisant une couche de barrière de diffusion en titane (Ti), voir Figure 2-41(b). Cependant beaucoup de plots montrent des croissances multiples.

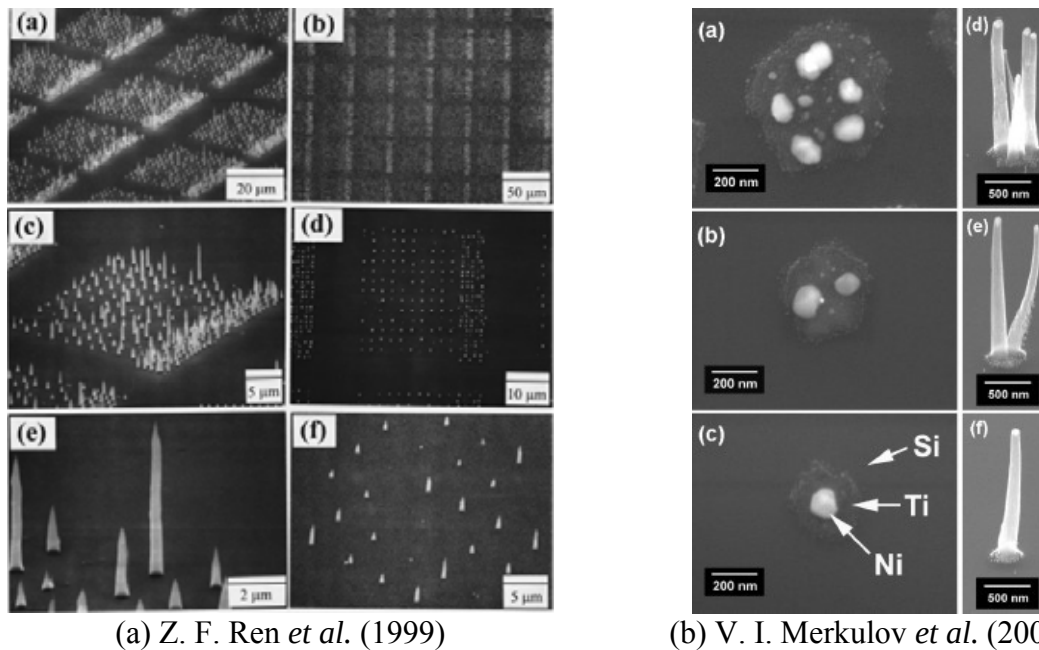


Figure 2-41: Autres travaux sur la croissance de nanotubes de carbone individuels par PECVD.

Obtention de nanotubes individuels

Dans ce travail a donc été étudié la taille maximale du plot de catalyseur requise pour obtenir la croissance d'un seul et unique nanotube de carbone. Nous avons ainsi défini par lithographie électronique des plots de tailles variables de Ni (épaisseur constante de 7nm) sur un substrat de silicium recouvert d'une couche continue de silice comme barrière de diffusion. Nous avons fait varier le diamètre de ces plots de 800nm à 100nm et nous avons réalisé la croissance des nanotubes de carbone par PECVD (paramètres standard de croissance). Les résultats sont exposés sur la Figure 2-42.

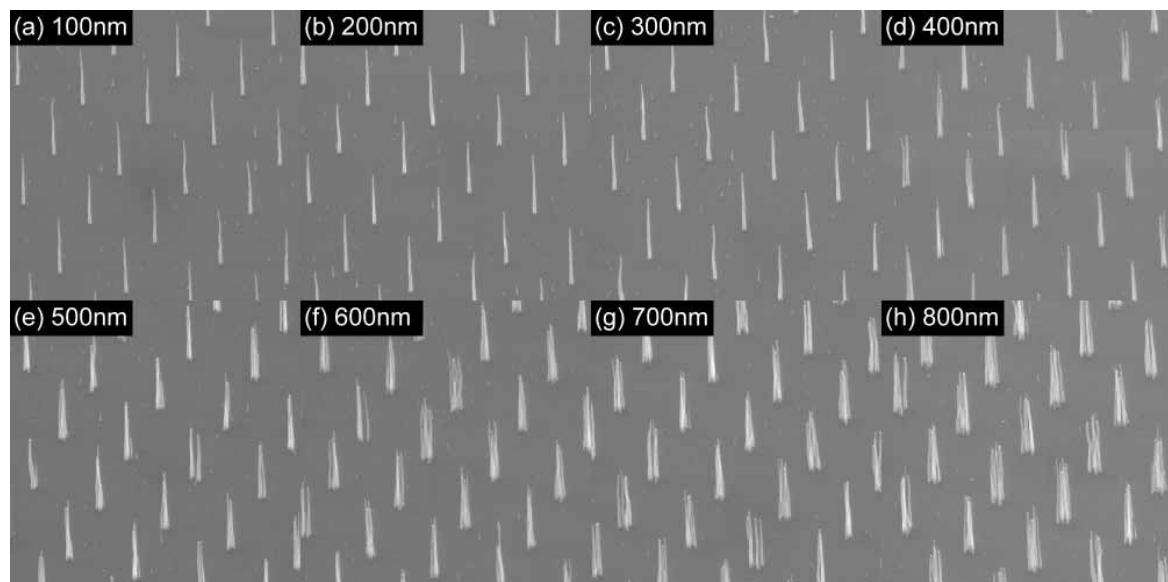


Figure 2-42: Croissance de nanotubes de carbone par PECVD sur des plots de catalyseur de taille variable entre 100 et 800nm.

Nous voyons que de 800nm à 400nm, il y a une majorité de croissances multiples sur chaque plot de Ni indiquant que le film de Ni s'est scindé en plusieurs agrégats. Nous avons alors réalisé une étude statistique pour chacun de ces cas et les résultats sont

résumés sur la Figure 2-43. On voit qu'entre 800 et 400nm, il y a une majorité de croissances multiples par plots de Ni, en revanche entre 300 et 100nm, il y a une majorité de croissance unique par plot avec 100% de nanotubes individuels dans le cas de plots de diamètre 100nm.

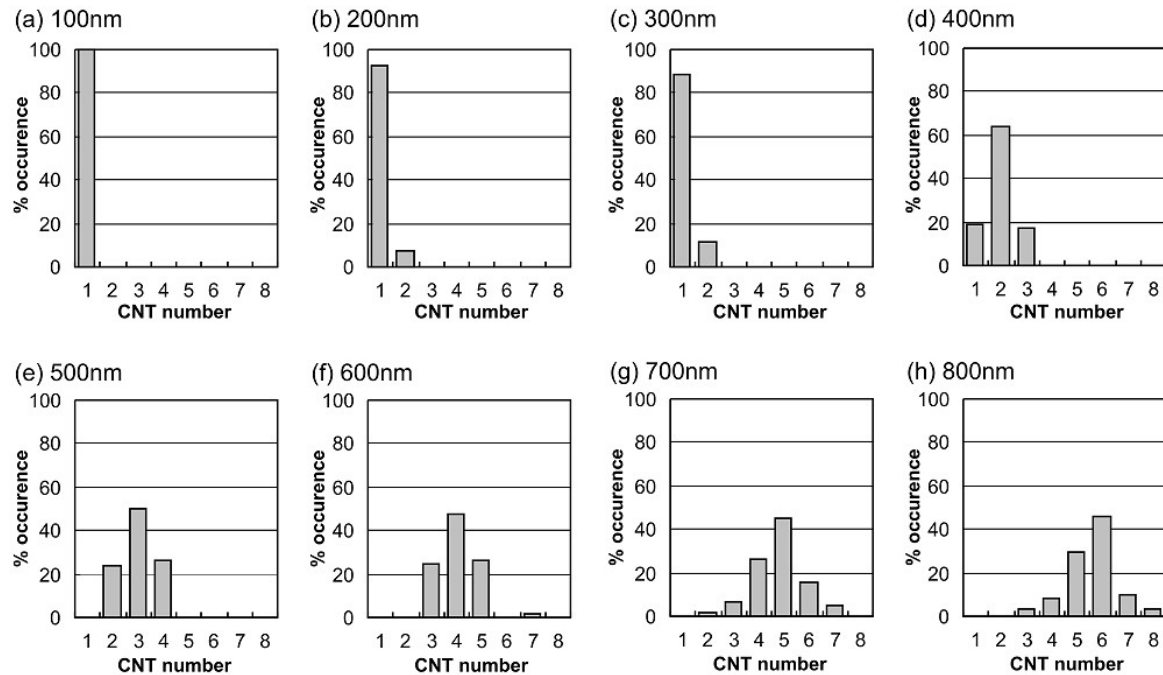


Figure 2-43: Nombre de nanotubes par plots en fonction de la taille du plot.

Il est ainsi possible de réaliser la croissance de réseaux de nanotubes individuels de manière déterministe en utilisant des plots de Ni de diamètre 100nm.

Remarque: C'est également une des raisons qui nous a poussé à utiliser le Ni comme catalyseur plutôt que le Fe ou le Co. En effet, à nos températures de croissance ($\sim 700^\circ\text{C}$), le fer et le cobalt se scindent en agrégats beaucoup plus petits que le Ni ce qui aurait nécessité des tailles de lithographie beaucoup plus petites pour obtenir pour la croissance de nanotubes individuels.

Diamètre et longueur des nanotubes

Nous avons mesuré le diamètre moyen des nanotubes de carbone pour les plots de diamètre 300 à 100nm. Ce diamètre moyen diminue avec la taille du plot de catalyseur ce qui est conforme à la conservation de la quantité de matière (Figure 2-44 et Figure 2-45).

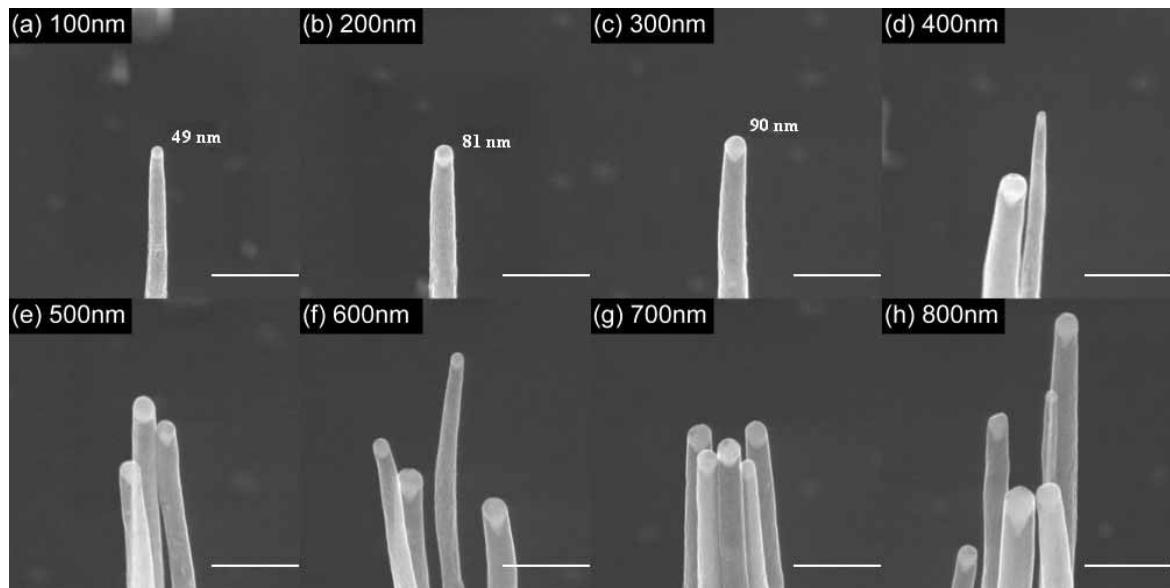


Figure 2-44: Extrémité des nanotubes de carbone en fonction de la taille du plot de catalyseur.

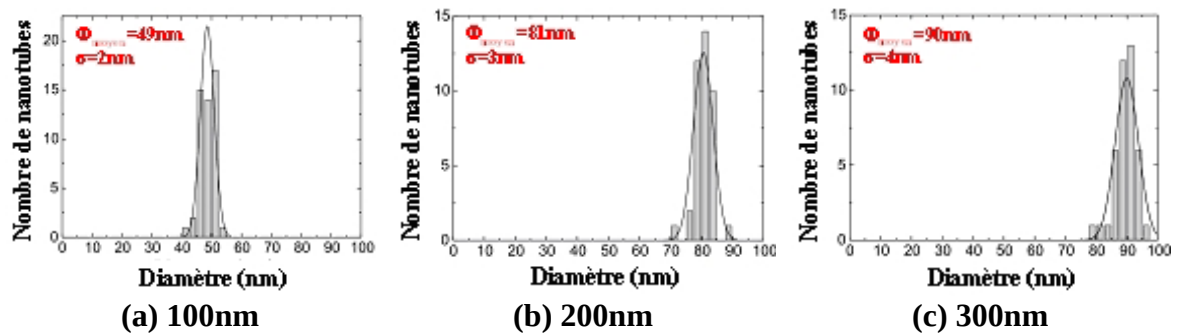


Figure 2-45: Diamètre des nanotubes individuels obtenus sur des plots de 100, 200 et 300nm.

Pour ces plots de diamètre 300 à 100nm, la longueur a également été mesuré et on a trouvé une longueur moyenne de $5.8\mu\text{m}$ pour ces 3 cas (avec un écart type de $0.4\mu\text{m}$). Pour ces tailles de plots, la vitesse de croissance ne varie donc pas ou peu.

Réduction du diamètre des nanotubes

En dessous de 100nm, on peut s'attendre à avoir un unique nanotube également mais avec un diamètre plus petit. Pour étudier cela, nous avons effectué la croissance de nanotubes de carbone sur des plots de nickel dont la taille varie de 100 à 30nm. Les paramètres de croissance étaient à nouveau des paramètres standards. Les résultats se trouvent sur la Figure 2-46.

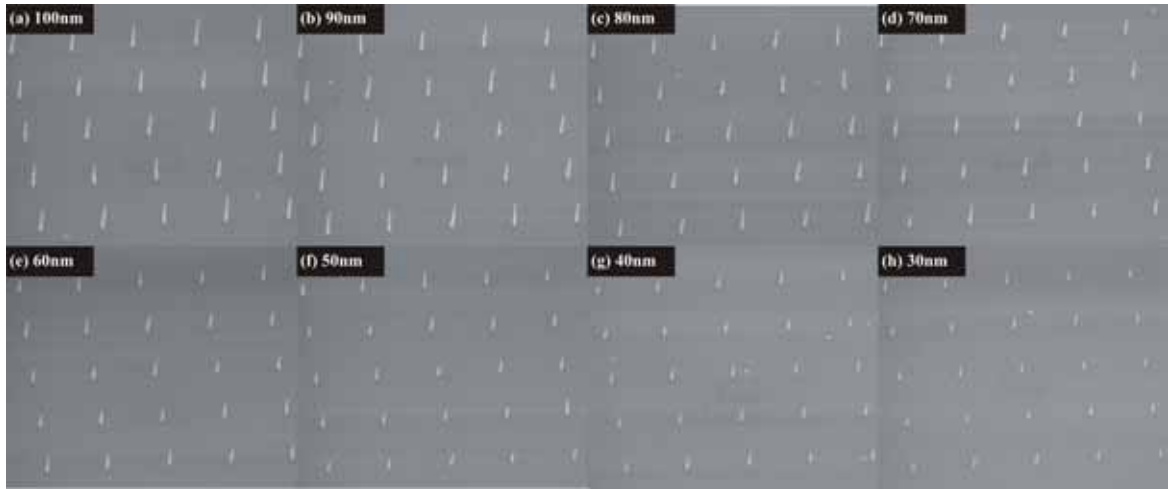


Figure 2-46: Croissance de nanotubes de carbone par PECVD sur des plots de catalyseur de taille variable entre 100 et 30nm.

On a également mesuré le diamètre de ces nanotubes en fonction du diamètre du plot de catalyseur. En fait, à partir du moment où il n'y a formation que d'un unique nanotube, il est possible de calculer son diamètre à la pointe. Il correspond en effet au diamètre de la sphère de Ni dont le volume est égal à celui du plot de Ni déposé (voir Figure 2-47).

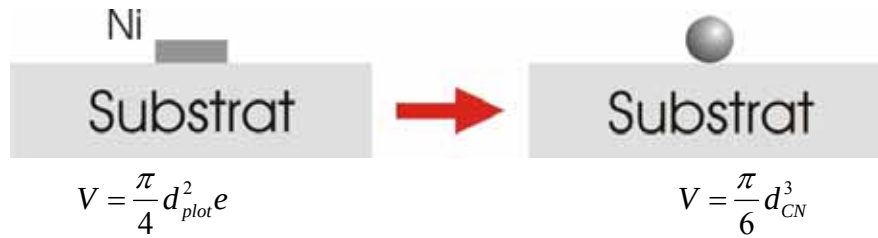


Figure 2-47: Relation entre diamètre du plot et diamètre de l'agrégat de Ni.

Ainsi, on peut en déduire le diamètre au sommet du nanotube d_{CN} en fonction du diamètre d_{plot} et de l'épaisseur e de Ni déposée:

$$d_{CN} = \sqrt[3]{\frac{3}{2} d_{plot}^2 e}$$

Équation 2-5: Diamètre du nanotube en fonction du diamètre et de l'épaisseur du plot de catalyseur déposé.

On voit sur la Figure 2-48, que les calculs confirment nos observations sur les croissances réalisées entre 30 et 100nm. Les points représentant les valeurs mesurées sur les échantillons après croissance et la ligne continue étant issue de l'expression ci-dessus pour une épaisseur de Ni de 7nm.

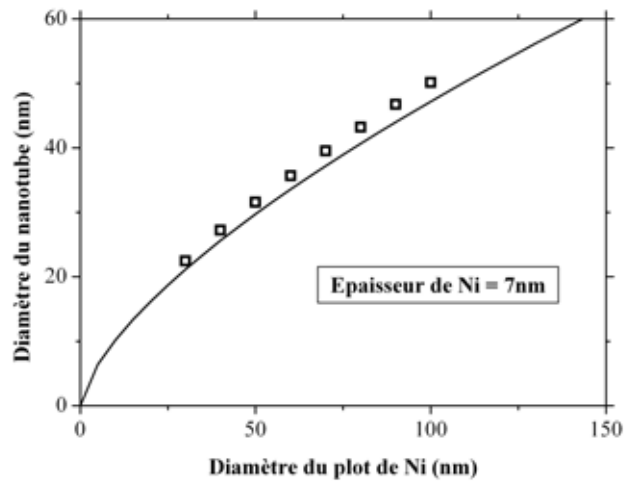


Figure 2-48: Diamètre du nanotube en fonction du diamètre du plot de catalyseur. Mesures et approximation.

Il est donc possible en fonction de la taille du plot choisi de déterminer quel sera le diamètre des nanotubes. Ce résultat est d'importance puisqu'il signifie que nous pouvons contrôler, grâce à la lithographie, de manière déterministe le diamètre des nanotubes déposés.

Cependant, pour ces tailles <100nm de plots de catalyseur, la longueur n'est plus indépendante du rayon des nanotubes. Ainsi, sur la Figure 2-49, nous avons tracé la longueur des nanotubes en fonction de leurs rayons. Plus le nanotube est fin et plus il est court (à paramètres de croissance égaux).

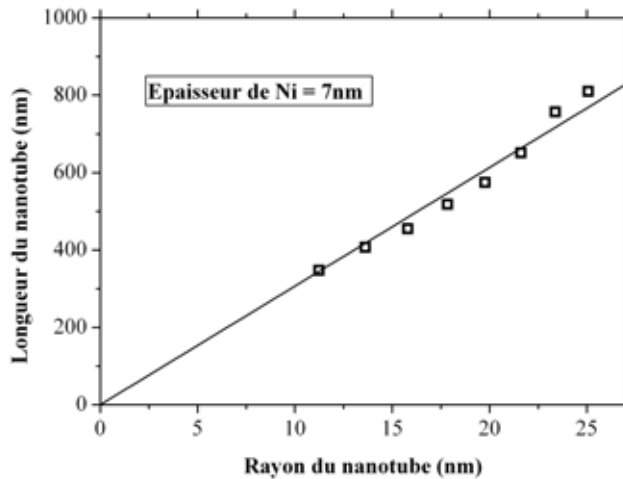


Figure 2-49: Relation entre longueurs des nanotubes et leurs rayons.

Normalement, on aurait dû observer le phénomène inverse : plus la particule est petite et plus le nanotube va être long (le carbone diffusant plus vite dans une petite particule). Ce résultat est en fait une conséquence d'un phénomène bien connu pour la croissance par VLS (Vapor Liquid Solid) dit de supersaturation [123, 124] (effet Gibbs-Thomson). Pour de très petites particules de catalyseur, la vitesse de croissance diminue avec le volume de celles-ci (Figure 2-50 qui compile les valeurs des Figure 2-48 et Figure 2-49).

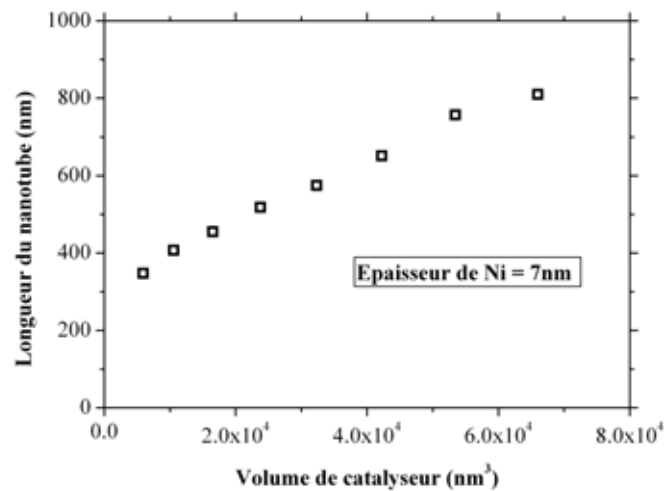


Figure 2-50: Evolution de la longueur des nanotubes en fonction du volume de catalyseur.

2.4.3. Résultats de croissance

On présente ici des résultats de croissances effectuées sur différents types d'échantillons avec des tailles de plots de catalyseur différentes. Des centaines de cathodes ont été fabriquées, on montre ici des résultats typiques.

Il est à noter la grande maîtrise et la reproductibilité des procédés de croissance mis au point durant ce travail.

Lithographies optiques 1μm

Les premières croissances ont été réalisées sur des plots de Ni/TiN de diamètre 1μm (définis par lithographie optique, la lithographie électronique n'étant alors pas disponible au début de cette étude). On observe des croissances multiples sur chaque plot de catalyseur. Typiquement, les longueurs des nanotubes de carbone sont de l'ordre de 5-6μm et les diamètres de 10-20nm.

Sur la Figure 2-51, les plots étaient déposés par la technique du lift-off (avec une seule couche de résine).

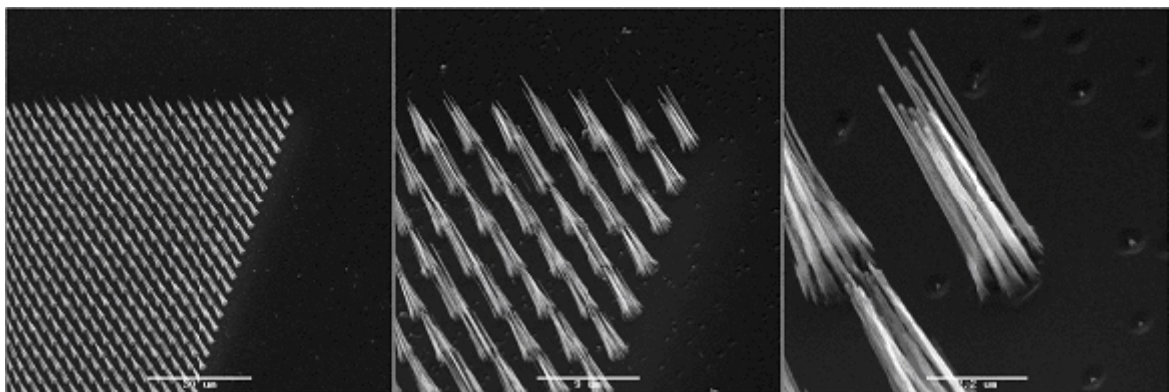


Figure 2-51: Croissance de nanotubes de carbone par PECVD sur des plots de Ni/TiN de diamètre 1μm.

Sur la Figure 2-52, les plots étaient déposés par la technique du lift-off mais avec une bi-couche de résine (pour faciliter le lift-off) ce qui explique que les plots de TiN soient légèrement plus étendus que ceux de Ni.

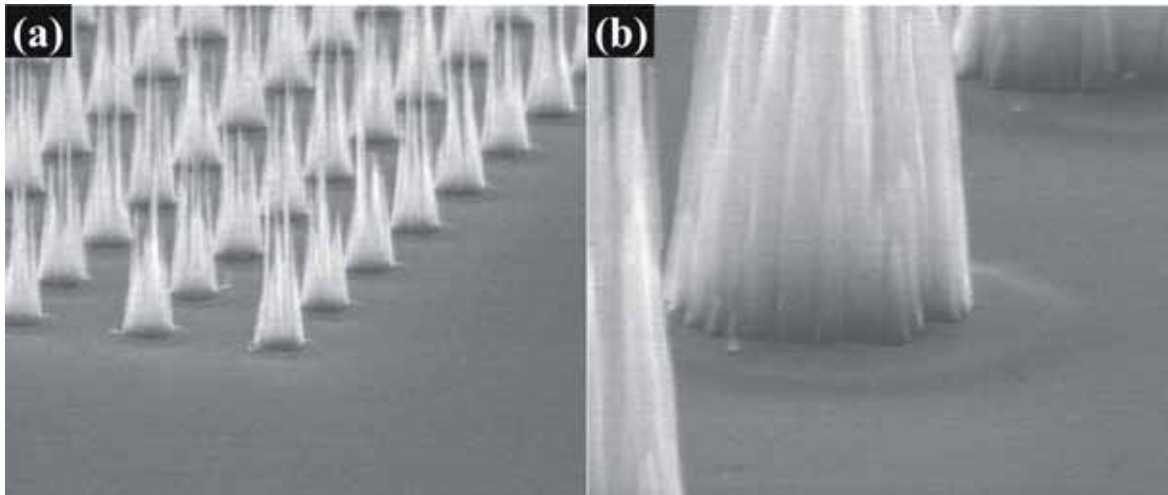


Figure 2-52: Croissance de nanotubes de carbone par PECVD sur des plots de Ni/TiN de diamètre 1µm. Dans les deux cas (1 ou 2 couches de résine), les résultats sont similaires.

Lithographies électroniques ~100nm

La Figure 2-53 présente deux réseaux de nanotubes de carbone individuels sur des plots de Ni (obtenus par lithographie électronique ~100nm) sur une couche mince de silice (utiliser la silice comme barrière de diffusion était en effet plus facile au début puisqu'il n'y avait qu'une couche de Ni à lifter) espacés respectivement de 1µm et de 10µm. Il est à noter la très bonne homogénéité de ces réseaux en terme de longueur des nanotubes mais aussi en terme de diamètre au sommet (et donc en terme de rapport d'aspect). Typiquement, les longueurs des nanotubes de carbone sont de l'ordre de 5-6µm et les diamètres de 20-30nm.

Remarque: L'excellente homogénéité que l'on observe ici est dû principalement à l'utilisation d'une barrière de diffusion déposée en couche mince continue.

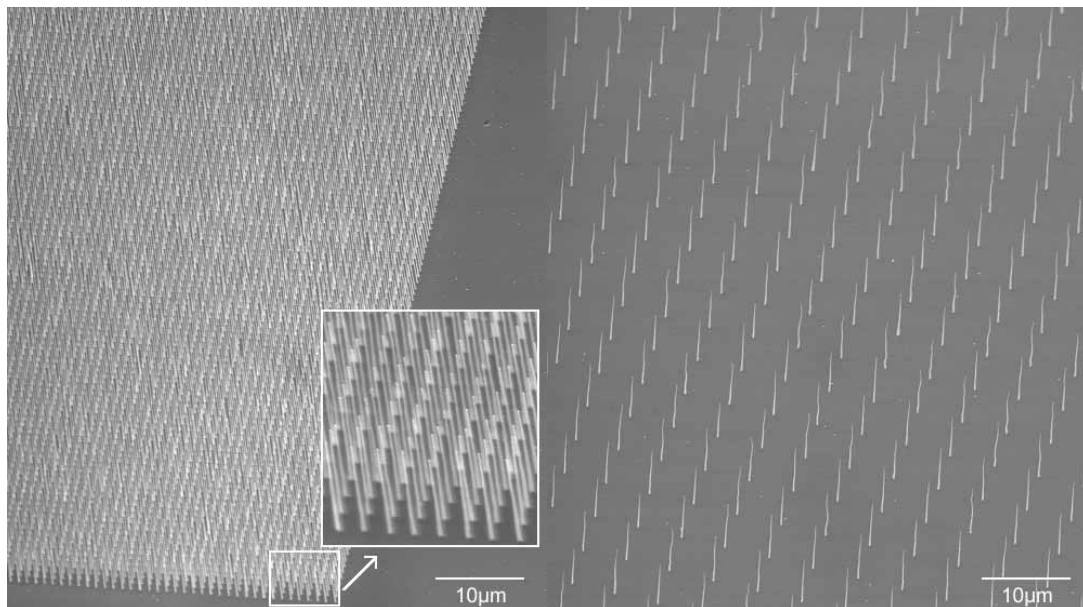


Figure 2-53: Croissance de nanotubes de carbone par PECVD sur des plots de Ni/SiO₂ de diamètre 100nm.

La Figure 2-54 présente un réseau de nanotubes de carbone individuels sur des plots de Ni/TiN (obtenus par lithographie électronique ~100nm) espacés de 10µm (densité d'émetteurs = 10⁶cm⁻²). L'homogénéité est bonne mais moins bonne que dans le cas d'une

couche continue de barrière de diffusion. Le dépôt par pulvérisation du TiN déposé par lift-off forme une collerette et la présence d'un petit volume de catalyseur sur le bord du plot favorise la croissance d'un 2^e nanotube plus court. On le voit sur l'image ci-dessous, on a un réseau bien ordonné et homogène de nanotubes, mais souvent on a un 2^e nanotube très court sur chaque plot. C'est ce mauvais contrôle du volume de catalyseur déposé qui fait que l'homogénéité est moins bonne que dans le cas d'une couche mince de silice.

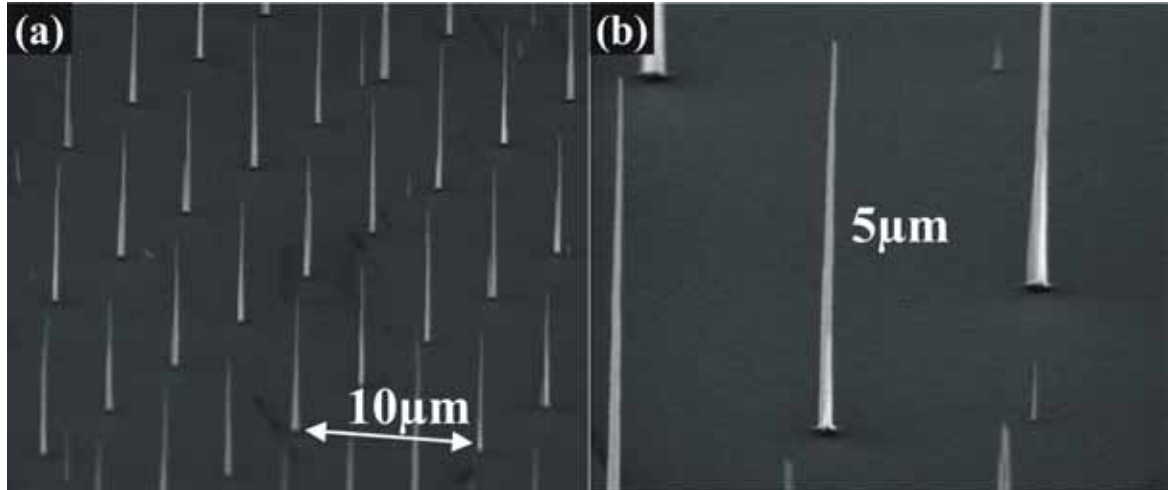


Figure 2-54: Croissance de nanotubes de carbone par PECVD sur des plots de Ni/TiN de diamètre 100nm.

Lithographies électroniques 30-50nm

La Figure 2-55 présente un réseau de nanotubes de carbone individuels sur des plots de Ni/TiN (obtenus par lithographie électronique 30-50nm) espacés de 3µm. Typiquement, les longueurs des nanotubes de carbone sont de l'ordre de 1-2µm et les diamètres de 5-10nm

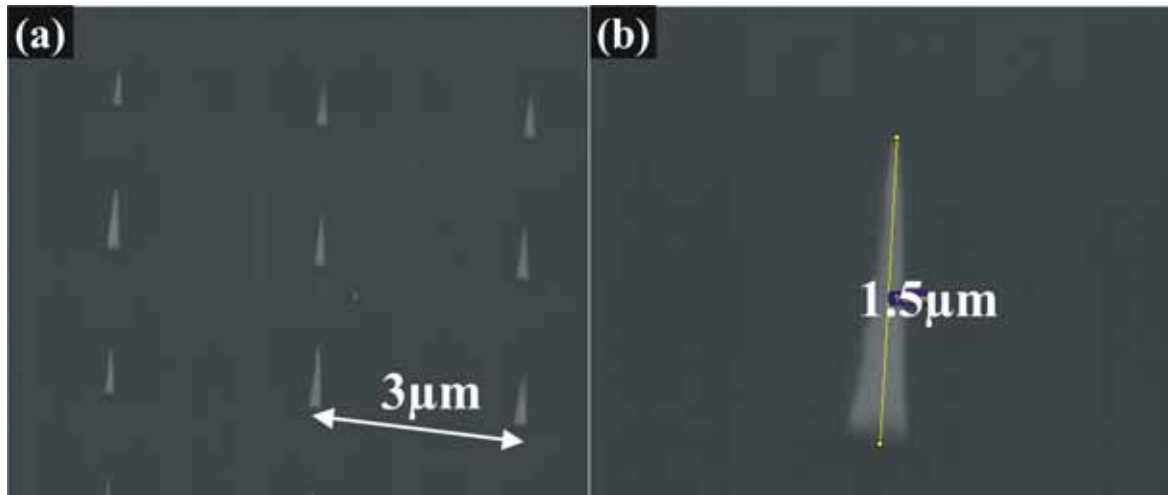


Figure 2-55: Croissance de nanotubes de carbone par PECVD sur des plots de Ni/TiN de diamètre 30-50nm.

Il faut noter le diamètre très petit ~5-10nm des nanotubes obtenus avec ces tailles de plots de catalyseur. L'intérêt de diminuer la taille des plots lithographiés (qui sera amplement détaillé au chapitre 4) est de pouvoir augmenter la densité des réseaux. En effet, si l'on se réfère à la règle qui est d'espacer les nanotubes de 2 fois leur hauteur

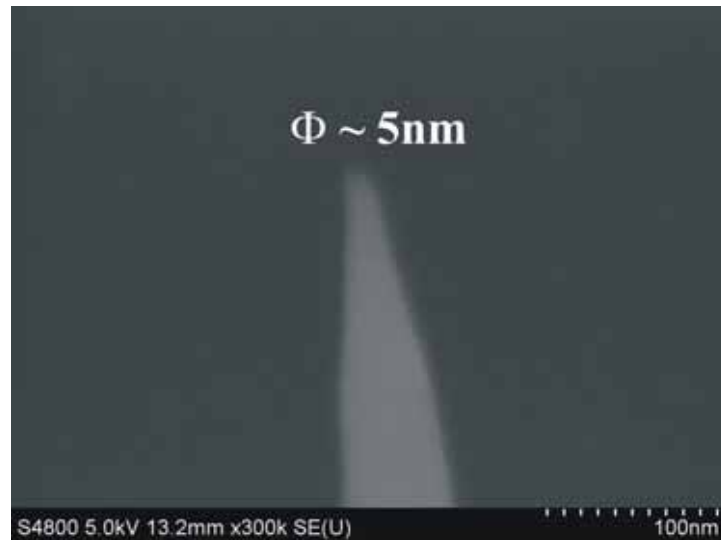


Figure 2-56: Diamètre de l'extrémité des nanotubes obtenus sur des plots de catalyseur de 30-50nm.

Nano-imprint 150nm

Des réseaux de nanotubes ont également été réalisés en utilisant la technique de lithographie par nano-impression avec des tailles de plots de 100nm (Figure 2-57 et Figure 2-58).



Figure 2-57: Croissance de nanotubes de carbone par PECVD sur des plots de Ni/TiN de diamètre 100nm définis par nano-impression.

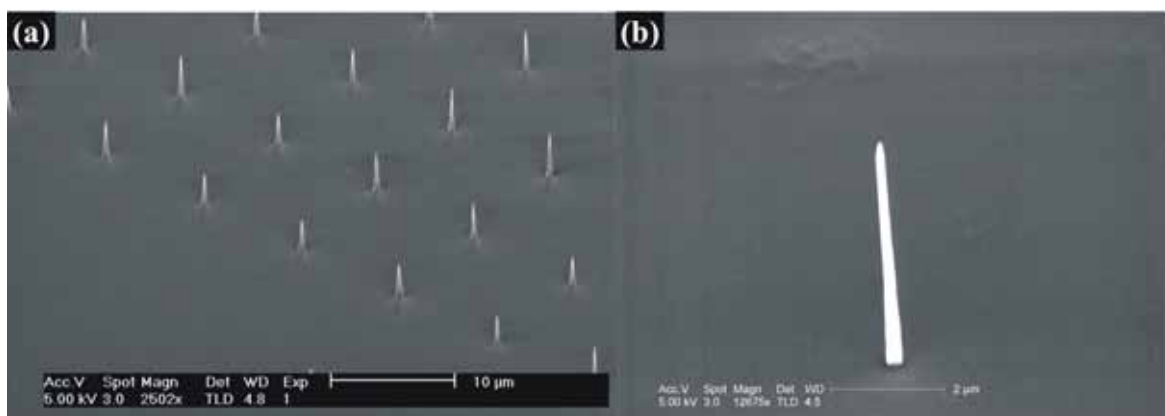


Figure 2-58: Croissance de nanotubes de carbone par PECVD sur des plots de Ni/TiN de diamètre 100nm définis par nano-impression.

2.4.4. Amélioration des procédés technologiques

De nombreux progrès ont été apportés durant cette thèse aux différentes étapes de fabrication des cathodes à nanotubes de carbone. Depuis la préparation du substrat jusqu'à des post-traitements appliqués à la cathode. Nous détaillerons ici les 3 principales réalisations.

Barrière de diffusion

Comme nous l'avons déjà expliqué, la barrière de diffusion en TiN ne peut être déposée en film mince car elle craque pendant la croissance (couche contrainte libre l'azote au niveau des joints de grain). Nous sommes ainsi obligés de déposer des plots de TiN par la méthode du lift-off ce qui n'est pas idéal car celui-ci est déposé par pulvérisation cathodique (dépôt isotrope) et recouvre donc toute la résine, y compris sur les flancs, formant des collerettes. Cela rend d'une part le lift-off très difficile et de plus favorise la croissance d'un deuxième nanotube plus petit (voir ci-dessus).

Pour palier cela, nous avons mis au point une autre technique. On dépose tout d'abord le TiN en film mince, puis on dépose des plots de Ni par lift-off (il est déposé par évaporation et donc les collerettes sont très limitées) et enfin on grave le TiN en utilisant le Ni comme masque (très bonne sélectivité de gravure). On voit sur la Figure 2-59(a) le plot de Ni déposé par lift-off avec une lithographie $1\mu\text{m}$ et sur la Figure 2-59(b) le même plot après gravure du TiN. Comme on le constate sur ces 2 figures, le Ni se dépose tout de même légèrement sur les bords de la résine mais la collerette ainsi formée est très petite devant celle habituellement formée par le TiN.

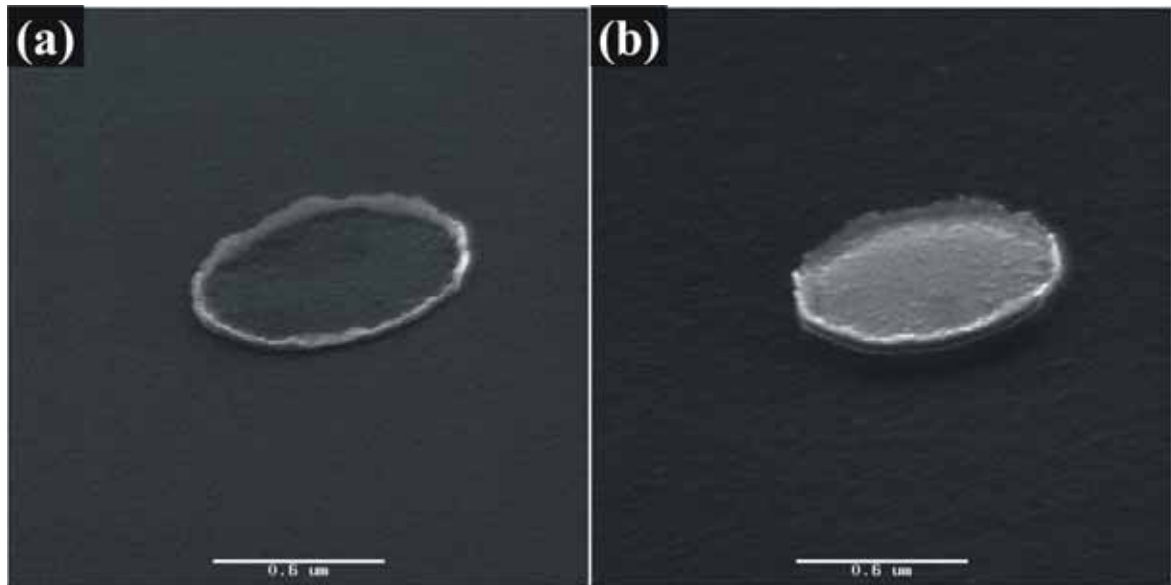


Figure 2-59: (a) Plot de Ni sur une couche de TiN. (b) Plot de Ni après gravure du TiN (on a bien gravé tout le TiN car on distingue la surface rugueuse du substrat de silicium).

On a réalisé une croissance comparative sur deux échantillons: l'un avec le TiN déposé par lift-off (Figure 2-60) et l'autre avec le TiN gravé selon la méthode précédente (Figure 2-61). Comme on peut le voir sur ces deux séries d'images les croissances sont similaires mais le lift-off est largement facilité par l'emploi de cette dernière technique (quelques minutes à comparer à une nuit).

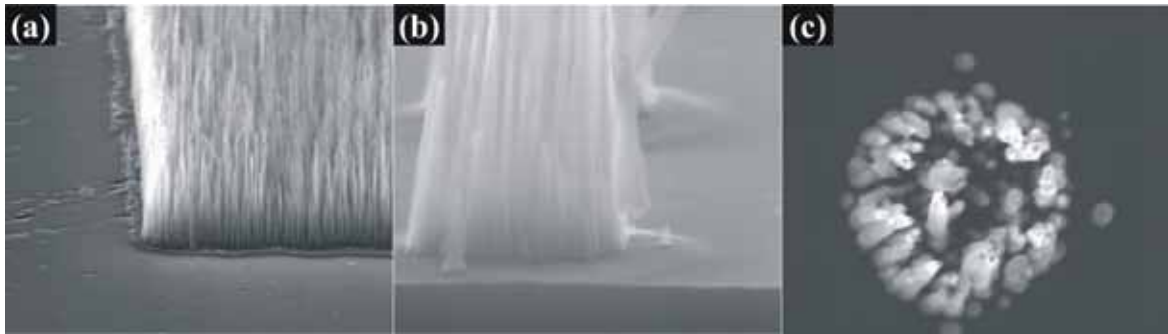


Figure 2-60 : Croissance de nanotubes de carbone par PECVD sur des plots de Ni/TiN de diamètre 1 μ m obtenus par la méthode classique de lift-off.

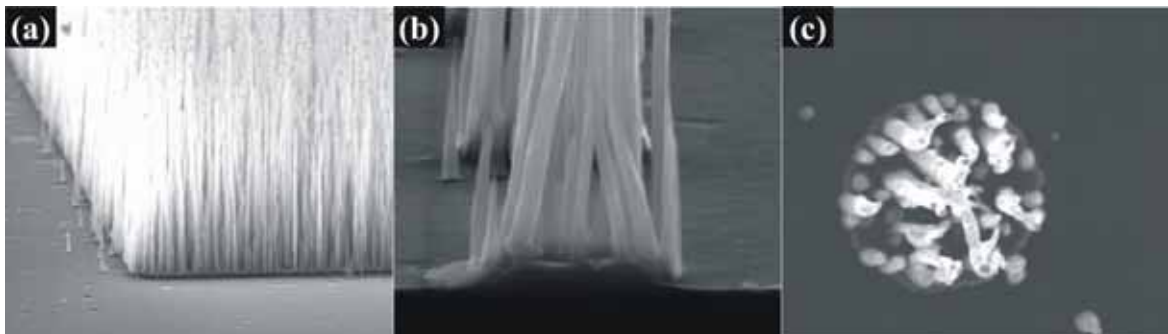


Figure 2-61 : Croissance de nanotubes de carbone par PECVD sur des plots de Ni/TiN de diamètre 1 μ m obtenus avec la méthode de gravure du TiN.

En utilisant cette technique avec une lithographie 100nm, nous pensions améliorer l'homogénéité des réseaux ce qui n'a pas été le cas. En effet, Le Ni déposé forme une collerette qui bien que plus faible nuit à l'homogénéité du volume des plots de catalyseur déposés. Pour améliorer significativement cette homogénéité, il faudrait déposer le Ni avec une bicouche de résine (ou avec SiO₂) puis graver le TiN. Cette méthode reste encore à tester.

Recuit sous vide

Les nanotubes de carbone déposés par PECVD sont de bien moins bonne qualité cristalline que ceux déposés par décharge électrique. Cela a pour effet d'affecter leur conduction électrique (comme il le sera démontré au chapitre 3) et aussi leurs propriétés d'émission de champ. Un recuit sous vide haute température a ainsi été mis au point afin d'une part d'améliorer la qualité cristalline des nanotubes de carbone déposés et également d'améliorer le contact électrique entre le substrat en silicium et le nanotube. Ces recuits ont été effectués dans un four sous vide à 10⁻⁶mbar dans une gamme de température allant de 700°C (température de croissance) à 950°C.

Structure au TEM

Ces observations ont été faites sur 2 échantillons, l'un après croissance (sans recuit) et l'autre après recuit à 850°C. Les 2 échantillons étaient identiques (préparation et croissance simultanée) et consistaient en des forêts denses de nanotubes. Le mode opératoire a été décrit au paragraphe 2.3.5 (Structure des nanotubes de carbone).

La Figure 2-62 nous montre des images TEM réalisées sur un nanotube de carbone tel que déposé (sans post-traitement). Ces images sont représentatives de tous les nanotubes observés. On retrouve au sommet du nanotube (croissance par la tête), la particule de

catalyseur en Ni recouverte de carbone amorphe sur la Figure 2-62(a). La Figure 2-62(b) nous montre de même que les parois ne sont pas parfaitement cristallisées.

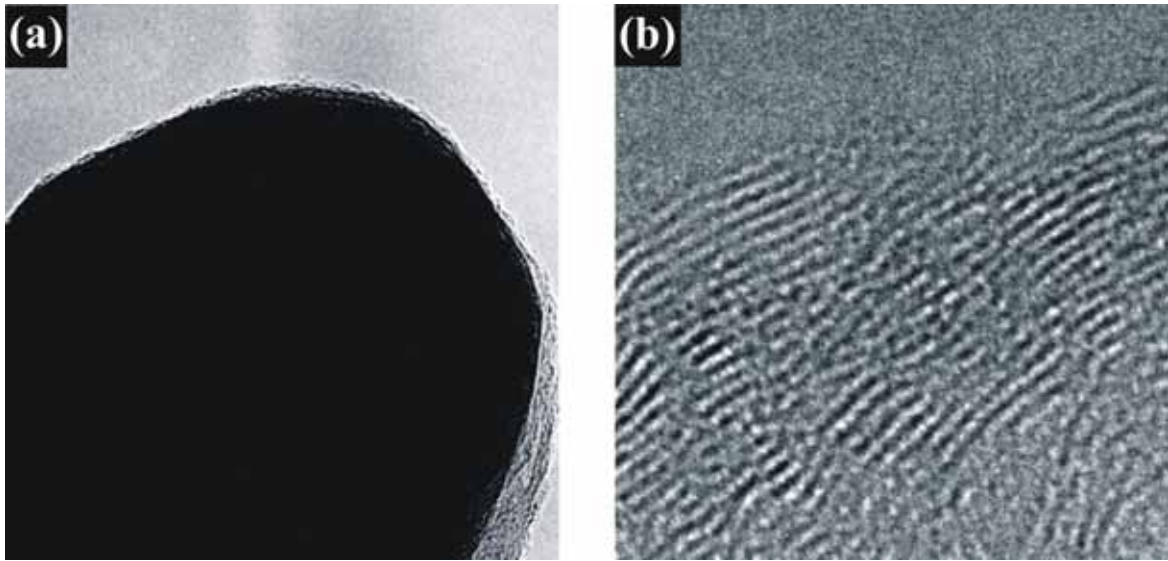


Figure 2-62: (a) Extrémité et (b) parois d'un nanotube de carbone après croissance par PECVD @ 700°C.

En revanche, après un recuit à 850°C sous vide (10^{-6} mbar), la Figure 2-63(a) nous montre que la particule de Ni est désormais recouverte de feuillets de graphène bien parallèles. On peut supposer que le recuit a redissout le carbone dans la particule de catalyseur qui se condense en plans bien graphitiques sur la particule de catalyseur. De plus, les parois présentent une bien meilleure cristallisation comme la montre la Figure 2-63(b).

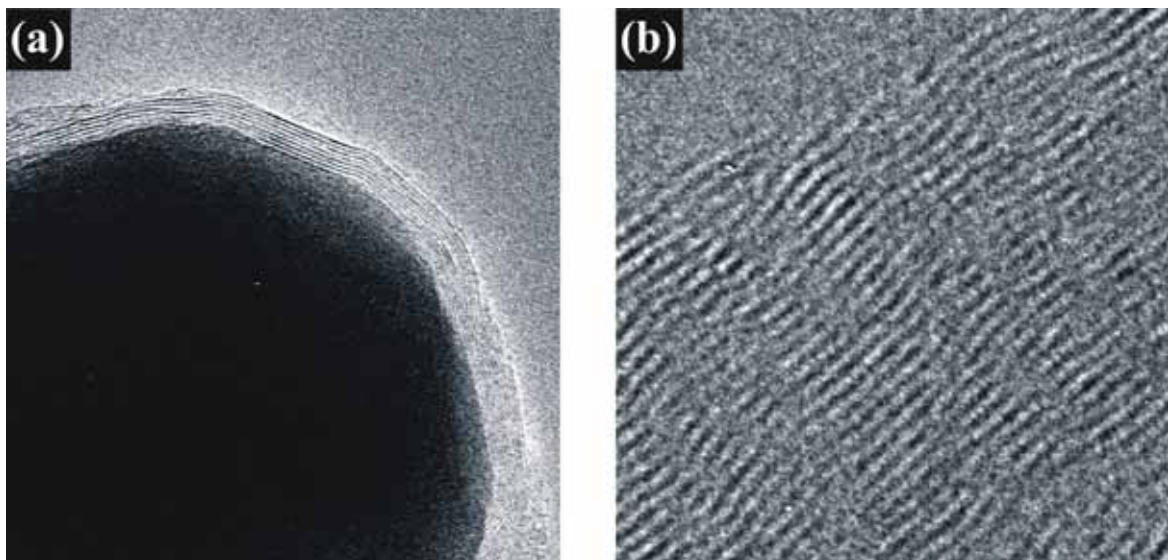


Figure 2-63 : (a) Extrémité et (b) parois d'un nanotube de carbone après croissance par PECVD @ 700°C puis recuit sous vide @ 850°C.

Modes de vibrations au Raman

Nous avons également étudié l'effet de ce post-traitement sur les nanotubes de carbone en étudiant leurs modes de vibration par spectroscopie Raman en fonction de la température de recuit.

Rappel:

La diffusion Raman est une technique de volume qui est sensible à la nature chimique et à la structure du matériau mesuré. Expérimentalement, le matériau interagit avec une source laser excitatrice et émet des photons. La diffusion peut être élastique (même fréquence, diffusion Rayleigh) ou inélastique (fréquence différente, diffusion Raman). Dans ce dernier cas, elle est de très faible intensité et fait intervenir les modes de vibration du solide. Elle peut être de premier ou de second ordre en fonction du nombre de phonons mis en jeu. Au premier ordre, la différence d'énergie entre un photon incident et un photon émis correspond à l'énergie d'un phonon. La structure cristalline du matériau influe sur la diffusion Raman. Ainsi pour un solide cristallin, il existe peu de modes de vibration actifs (symétrie du réseau, périodicité), et le spectre caractéristique est composé de pics intenses et étroits. Dans un cristal perturbé, le spectre est légèrement déplacé et élargi.

Le graphite possède deux modes de vibration au premier ordre, l'un autour de 1580cm^{-1} (bande G pour graphitique) et l'un autour de 1350cm^{-1} (bande D pour désordonnée). La bande G est caractéristique du graphite [125]. On peut assimiler la largeur à mi-hauteur (FWHM) de la bande G au nombre de défauts dans les plans de graphène. La bande D provient de défauts de structures [126]. Il est connu que des imperfections structurales vont avoir tendance à élargir ces deux pics [127, 128]. On va donc pouvoir évaluer la qualité cristalline des nanotubes de carbone en étudiant plusieurs paramètres : l'intensité et la largeur à mi hauteur des bandes D et G. En pratique, un paramètre utile est le rapport des intensités des bandes D et G, I_D/I_G , dont la diminution traduit une amélioration de la qualité cristalline.

On voit sur la Figure 2-64 que le rapport I_D/I_G diminue avec la température de recuit indiquant une amélioration de la qualité cristalline des nanotubes de carbone.

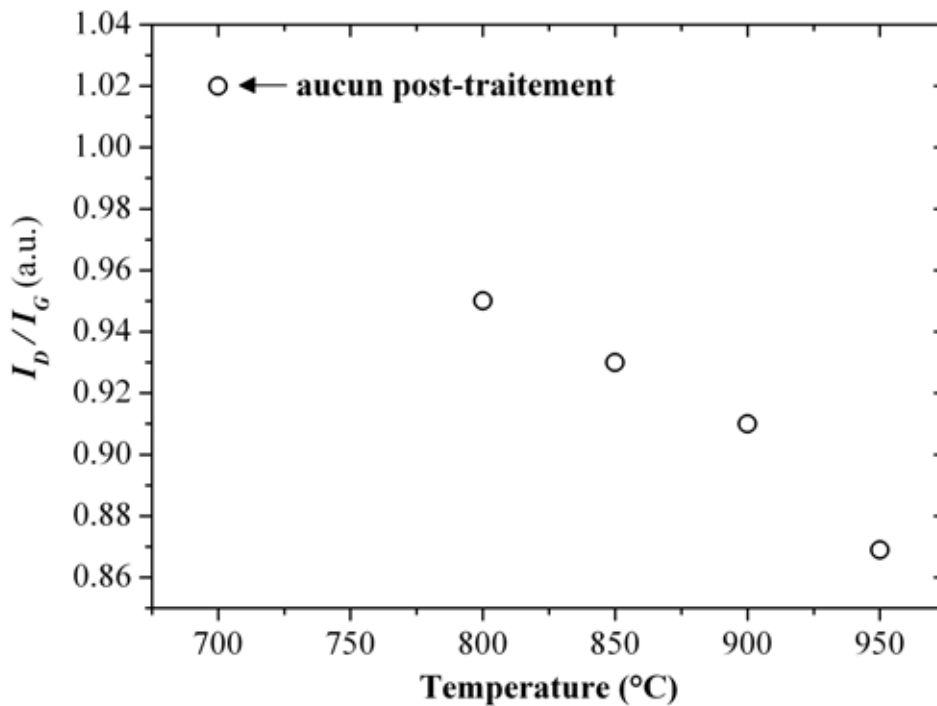


Figure 2-64: Evolution du rapport I_D/I_G en fonction de la température de recuit des nanotubes de carbone.

Cela est confirmé sur la Figure 2-65 sur laquelle on a représenté les largeurs à mi-hauteur de la bande D et de la bande G. D'une part, la FWHM de la bande G se situe autour de 100cm^{-1} ce qui correspond à un bon degré de cristallinité. De plus ces deux FWHM diminuent avec la température.

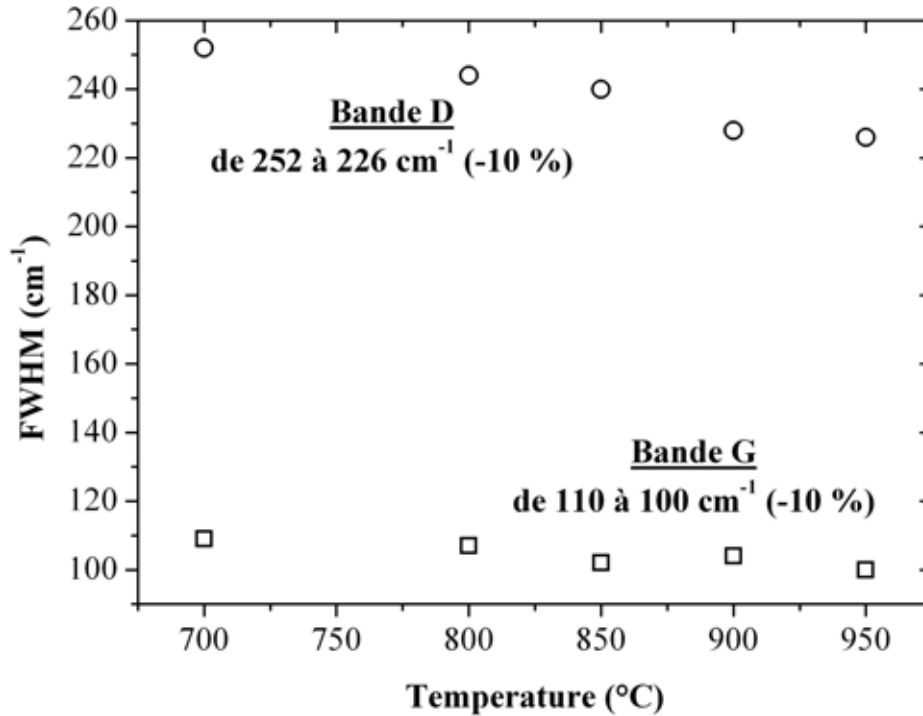


Figure 2-65: Evolution des FWHM des pics de la bande D et G en fonction de la température de recuit.

Cette amélioration de la structure cristalline des nanotubes de carbone après un recuit à haute température ($\sim 850^\circ\text{C}$) peut être attribuée à la carbonisation qui est une étape avant la graphitisation et qui se produit entre 800 et 1500°C [129].

Amélioration du contact

On peut de plus supposer que ce recuit sous vide améliore le contact entre le nanotube de carbone et la couche de barrière de diffusion en TiN. Il a en effet été démontré la formation de carbure de titane (TiC) entre le Ti et le C pour des températures élevées. R. Martel [130] a ainsi montré que pour des températures supérieures à 800°C , on avait la formation de $\text{Ti} + \text{nanotube} \rightarrow \text{TiC} + \text{nanotube}$ ce qui forme un meilleur contact avec le nanotube vraisemblablement car le métal diffuse au niveau du pied du nanotube [131]. Dans notre cas où l'on utilise des MWNTs, le TiC forme ainsi un contact avec plusieurs feuillets du nanotube.

Enrobage du pied du nanotube par du Pt déposé par FIB

Pour améliorer le contact nanotube/substrat nous avons utilisé la FIB (pour Focused Ion Beam) qui est un faisceau d'ions focalisés et qui permet de faire des dépôts et des gravures localisées. Dans notre cas nous avons utilisé le dépôt électronique de Pt localisé au pied des nanotubes de carbone (Figure 2-66 et Figure 2-67). Nous verrons dans le chapitre 3 les résultats en émission de champ obtenus sur de tels nanotubes avec un contact électrique, thermique et mécanique renforcé.



Figure 2-66: Dépôt localisé de Pt au pied des nanotubes de carbone.



Figure 2-67: Dépôt localisé de Pt au pied des nanotubes de carbone. On ne dépose pas de Pt sur le corps du nanotube.

2.5. Références

- [1] "The science of fullerenes and carbon nanotubes", M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Eklund, Academic (1996).
- [2] "Carbon nanotubes, preparation and properties", edited by T. W. Ebbesen, CRC Press (1996).
- [3] "Physical properties of carbon nanotubes", R. Saito, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, World Scientific (1998).
- [4] "Carbon Nanotubes and Related Structures: New Materials for the Twenty-First Century", Peter J. F. Harris, Cambridge University Press (1999).
- [5] "Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties, and Applications", edited by M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, Springer-Verlag (2000).

- [6] A. V. Melechko *et al*, J. Appl. Phys. **97**, 041301 (2005).
- [7] Kyang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **81**, 1869 (1998).
- [8] A. Cassell *et al*, J. Phys. Chem. **103**, 6484 (1999).
- [9] S. Franck *et al*, Science **280**, 1744 (1998).
- [10] S.-B. Lee *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 2773 (2002).
- [11] P. M. Ajayan *et al*, Adv. Mater. **12**, 750 (2000).
- [12] A. C. Dillon *et al*, Nature **386**, 377 (1997).
- [13] S. Tans *et al*, Nature **393**, 49 (1998).
- [14] R. Martel *et al*, Appl. Phys. Lett. **73**, 2447 (1998).
- [15] V. Derycke *et al*, Nano Lett. **1**, 453 (2001).
- [16] S. J. Wind *et al*, Appl. Phys. Lett. **80**, 3817 (2002).
- [17] A. Javey *et al*, Nano Lett. **5**, 345 (2005).
- [18] J. A. Misewich *et al*, Science **300**, 783 (2003).
- [19] R. Saito *et al*, Appl. Phys. Lett. **60**, 2204 (1992).
- [20] X. Blase *et al*, Phys. Rev. Lett. **72**, 1878 (1994).
- [21] A. Bachtold *et al*, Nature **397**, 673 (1999).
- [22] T. Ebbesen *et al*, Nature **358**, 221 (1992).
- [23] A. Thess *et al*, Science **273**, 483 (1996).
- [24] K. B. K. Teo *et al*, Circuits Devices Syst. IEEE Proc. **151**, 443 (2004).
- [25] J. Gavillet *et al*, Phys. Rev. Lett. **87**, 275504 (2001).
- [26] R. T. K. Baker, Carbon **27**, 315 (1989).
- [27] S. Iijima *et al*, Nature **363**, 603 (1993).
- [28] D. Bethune *et al*, Nature **363**, 605, (1993).
- [29] M. Meyyapan *et al*, Plasma Sources Sci. Technol. **12**, 205 (2003).
- [30] C. Bower *et al*, Appl. Phys. Lett. **77**, 830 (2000).
- [31] M. Chhowalla *et al*, J. Appl. Phys. **90**, 5308 (2001).
- [32] V. I. Merkulov *et al*, Appl. Phys. Lett. **79**, 2970 (2001).
- [33] A. G. Rinzler *et al*, Science **269**, 1550 (1995).
- [34] A. G. Rinzler *et al*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **359**, 61 (1995).
- [35] J.-M. Bonard *et al*, Ultramicroscopy **73**, 7 (1998).
- [36] M. J. Fransen *et al*, Appl. Surf. Sci. **146**, 312 (1999).
- [37] J.-M. Bonard *et al*, Appl. Phys. A. **69**, 245 (1999).
- [38] K. A. Dean *et al*, Appl. Phys. Lett. **75**, 3017 (1999).
- [39] Y. Saito *et al*, Appl. Surf. Sci. **146**, 305 (1999).

- [40] K. A. Dean *et al*, Appl. Phys. Lett. **76**, 375 (2000).
- [41] Y. Saito *et al*, Carbon **38**, 169 (2000).
- [42] Z. L. Wang *et al*, Microscopy and Microanalysis **6**, 224 (2000).
- [43] K. A. Dean *et al*, Appl. Phys. Lett. **79**, 1873 (2001).
- [44] Y. Wei *et al*, Appl. Phys. Lett. **79**, 4527 (2001).
- [45] L. Nilsson *et al*, Appl. Phys. Lett. **79**, 1036 (2001).
- [46] Z. L. Wang *et al*, Appl. Phys. Lett. **80**, 856 (2002).
- [47] J.-M. Bonard *et al*, Phys. Rev. Lett. **89**, 197602 (2002).
- [48] S. T. Purcell *et al*, Phys. Rev. Lett. **88**, 105502 (2002).
- [49] V. Semet *et al*, Appl. Phys. Lett. **81**, 343 (2002).
- [50] W. I. Milne *et al*, Diamond Relat. Mater. **12**, 422 (2003).
- [51] N. de Jonge *et al*, Ultramicroscopy **95**, 85 (2003).
- [52] J. C. She *et al*, Appl. Phys. Lett. **83**, 2671 (2003).
- [53] P. N. Minh *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **21**, 1705 (2003).
- [54] J.-M. Bonard *et al*, Phys. Rev. B **67**, 115406 (2003).
- [55] H. Li *et al*, Carbon (2004).
- [56] C. Jin *et al*, Carbon (2004).
- [57] T. Fujieda *et al*, Appl. Phys. Lett. **85**, 5739 (2004).
- [58] N. de Jonge *et al*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A **362**, 2239 (2004).
- [59] N. de Jonge, J. Appl. Phys. **95**, 673 (2004).
- [60] N. de Jonge *et al*, Appl. Phys. Lett. **85**, 1607 (2004).
- [61] M. S. Wang *et al*, J. Phys. Chem B **109**, 110 (2005).
- [62] L. A. Chernozatonskii *et al*, Chemical Physics Letters **233**, 63 (1995).
- [63] W. A. de Heer *et al*, Science **270**, 1179 (1995).
- [64] Y. V. Gulyaev *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 435 (1995).
- [65] L. A. Chernozatonskii *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 2080 (1996).
- [66] P. G. Collins *et al*, Appl. Phys. Lett. **69**, 1969 (1996).
- [67] Q. H. Wang *et al*, Appl. Phys. Lett. **70**, 3308 (1997).
- [68] W. A. de Heer *et al*, Z. Phys. D **40**, 418 (1997).
- [69] P. G. Collins *et al*, Phys. Rev. B **55**, 9391 (1997).
- [70] J.-M. Bonard *et al*, Appl. Phys. Lett. **73**, 918 (1998).
- [71] O. M. Küttel *et al*, Appl. Phys. Lett. **73**, 2113 (1998).
- [72] W. Zhu *et al*, Appl. Phys. Lett. **75**, 873 (1999).
- [73] S. Fan *et al*, Science **283**, 512 (1999).

- [74] X. Xu *et al*, Appl. Phys. Lett. **74**, 2549 (1999).
- [75] Y. Saito *et al*, Appl. Surf. Sci. **146**, 305 (1999).
- [76] W. B. Choi *et al*, Appl. Phys. Lett. **75**, 3129 (1999).
- [77] A. N. Obraztsov *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 1059 (2000).
- [78] H. Murakami *et al*, Appl. Phys. Lett. **76**, 1776 (2000).
- [79] F. G. Tarntair *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 1207 (2000).
- [80] A. M. Rao *et al*, Appl. Phys. Lett. **76**, 3813 (2000).
- [81] M. Chhowalla *et al*, Appl. Phys. Lett. **79**, 2079 (2001).
- [82] O. Gröning *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 665 (2000).
- [83] M. E. Read *et al*, IEEE Proceedings of the 2001 Particle Accelerator Conference, Chicago, 1026 (2001).
- [84] J.-M. Bonard *et al*, Adv. Mater. **13**, 184 (2001).
- [85] H. Sugie *et al*, Appl. Phys Lett. **78**, 2578 (2001).
- [86] Y.-R. Cho *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 1012 (2001).
- [87] J. L. Kwo *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 23 (2001).
- [88] Y. J. Yoon *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **19**, 27 (2001).
- [89] K. B. K. Teo *et al*, Appl. Phys. Lett. **80**, 2011 (2002).
- [90] C. Bower *et al*, Appl. Phys. Lett. **80**, 3820 (2002).
- [91] M. Tanemura *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 122 (2001).
- [92] C. Klinke *et al*, J. Phys. Chem. B **106**, 11195 (2002).
- [93] O. Zhou *et al*, Acc. Chem. Res. **35**, 1045 (2002).
- [94] G. Z. Yue *et al*, Appl. Phys. Lett. **81**, 355 (2002).
- [95] H. Sato *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **21**, 2564 (2003).
- [96] S. H. Jo *et al*, Appl. Phys. Lett. **84**, 413 (2004).
- [97] S. H. Jo *et al*, Appl. Phys. Lett. **84**, 3738 (2004).
- [98] J.-H. Han *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **22**, 1636 (2004).
- [99] S. Kita *et al*, Appl. Phys. Lett. **85**, 4478 (2004).
- [100] M. Sveningsson *et al*, Appl. Phys. Lett. **85**, 4487 (2004).
- [101] Y. B. Zhang *et al*, Appl. Phys. Lett. **86**, 123115 (2005).
- [102] Y. M. Wong *et al*, Diamond and Related Materials **14**, 697 (2005).
- [103] M. Sveningsson *et al*, Appl. Phys. A **73**, 409 (2001).
- [104] Y. Chen *et al*, Appl. Phys. Lett. **76**, 2469 (2000).
- [105] C. J. Edgcombe *et al*, Solid-State Electronics **45**, 857 (2001).
- [106] Z. F. Ren *et al*, Science **282**, 1105 (1998).
- [107] C. Bower *et al*, Appl. Phys. Lett. **77**, 830 (2000).

- [108] L. Delzeit *et al*, J. Appl. Phys. **91**, 6027 (2002).
- [109] K. B. K. Teo, Thesis, Churchill College (2002).
- [110] M. Chhowalla *et al.*, J. Appl. Phys. **90**, 5308 (2001).
- [111] K. B. K. Teo *et al.*, Appl. Phys. Lett. **79**, 1534 (2001).
- [112] C. S. Cojocaru, Thesis, Université Louis Pasteur (2002).
- [113] Z. P. Huang *et al*, Appl. Phys. A **74**, 387 (2002).
- [114] K. B. K. Teo, PhD Thesis (2002).
- [115] Y. Chen *et al*, Appl. Phys. Lett. **76**, 2469 (2000).
- [116] C. Bower *et al.*, Appl. Phys. Lett. **77**, 2767 (2000).
- [117] S. Y. Chou *et al*, Appl. Phys. Lett. **67**, 3114 (1995).
- [118] S. Y. Chou *et al*, Science **272**, 5258 (1996).
- [119] B. Heidari *et al*, J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 3557 (2000).
- [120] T. Martensson *et al*, Nano Letters **4**, 699 (2004).
- [121] Z. F. Ren *et al*, Appl. Phys. Lett. **75**, 1086 (1999).
- [122] V. I. Merkulov *et al*, Appl. Phys. Lett. **76**, 3555 (2000).
- [123] R. S. Wagner *et al.*, Appl. Phys. Lett. **4**, 89 (1964).
- [124] E. I. J. Givargizov, J. Cryst. Growth **31**, 20 (1975).
- [125] F. Tuinstra *et al.*, J. Chem. Phys. **53**, 1126 (1970).
- [126] R. O. Dillon *et al.*, Phys. Rev. B **29**, 3482 (1984).
- [127] D. S. Knight *et al.*, J. Mater. Res. **4**, 385 (1989)
- [128] D. Beeman *et al.*, Phys. Rev. B. **30**, 870 (1984).
- [129] J. Goma *et al.*, Thin Solid Films **65**, 221 (1980).
- [130] R. Martel *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 256805 (2001).
- [131] Y. Zhang *et al.*, Science **285**, 1719 (1999).

Chapitre 3

3. Propriétés d'émission de champ de nanotubes de carbone individuels

Dans cette partie seront présentés et étudiés les principaux résultats d'émission de champ obtenus sur des nanotubes de carbone individuels. On donnera tout d'abord quelques rappels sur la théorie de l'émission de champ ce qui permettra de mieux appréhender le traitement des données expérimentales. On expliquera ensuite le fonctionnement du banc de test expérimental et les différentes mesures et données auquel il donne accès. Enfin on présentera les différentes mesures réalisées et les conclusions auxquelles elles nous ont menés.

3.1. Rappels sur le mécanisme d'émission de champ

On rappelle tout d'abord le mécanisme de l'émission de champ et le déroulement du calcul qui permet d'aboutir à l'expression de la densité de courant émise par un matériau en fonction du champ électrique appliqué à sa surface. Cette théorie de l'émission de champ, qui s'appuie sur le modèle de l'électron libre proposé par Sommerfeld [1], a été initiée par le travail de Fowler et Nordheim à la fin des années 1920 [2, 3] et porte d'ailleurs le nom de théorie de Fowler-Nordheim. La théorie a largement évolué depuis et notamment avec les travaux de Murphy et Good [4] (transition entre émission thermoionique et émission de champ) et plus récemment de Modinos [5, 6]. Je ne donnerai pas ici le détail de tous les développements historiques de la théorie mais uniquement la méthode générale de calcul et la formule largement utilisée pour décrire l'émission de champ dans un contexte plus technologique [7, 8]. On expliquera ensuite l'effet de pointe puis on donnera quelques explications sur la distribution en énergie des électrons émis qui permet entre autres de donner des informations sur le mécanisme d'émission (déterminer si l'émission provient d'adsorbats à la surface de la pointe par exemple). Tous ces rappels théoriques sont inspirés d'un cours donné en 2003 par Jean-Marc Bonard [9].

3.1.1. La formule de Fowler-Nordheim

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, l'émission de champ (ou émission par effet tunnel) est un phénomène purement quantique. Ainsi, si la barrière de potentiel entre un métal et le vide est suffisamment étroite (de l'ordre de 2-3nm), la nature ondulatoire de l'électron lui permet de passer à travers celle-ci. En appliquant un champ électrique, on peut réduire artificiellement la largeur de la barrière de potentiel (en la rendant triangulaire) et obtenir l'émission d'un courant tunnel. Cette émission se faisant à température ambiante ($T = 300K$), on parle d'émission froide. La Figure 3-1 représente la barrière de potentiel à l'interface métal-vide en présence d'un champ électrique F à la surface du métal. E_F étant le niveau de Fermi du métal et E_v le niveau du vide. On a

représenté la distribution de Fermi $f(E)$ qui représente la probabilité pour qu'un électron occupe un état d'énergie E . On appelle $D(E_x)$ la probabilité de transmission d'un électron d'énergie E_x à travers la barrière de potentiel (de largeur x pour cette énergie E_x).

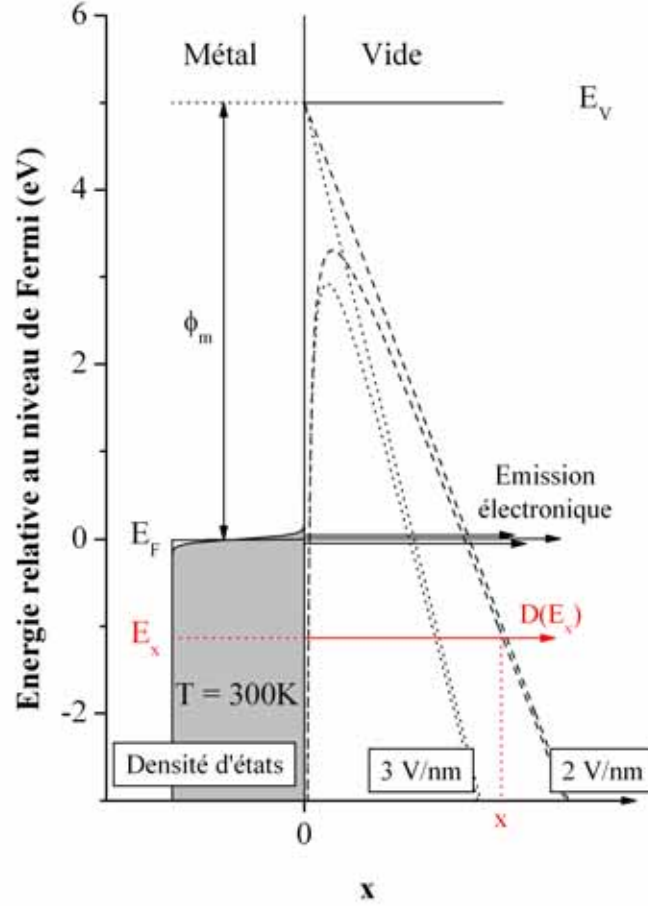


Figure 3-1: Barrière de potentiel à l'interface métal-vide en présence d'un champ électrique F pour 2 valeurs 2 et 3 V/nm. A température ambiante, on peut avoir émission d'un courant électronique si la largeur de barrière x devient suffisamment petite.

Dans l'hypothèse d'un gaz d'électrons libres décrit par une statistique de Fermi-Dirac, cette probabilité est fonction du niveau de Fermi E_F et de la température T suivant la formule:

$$f(E_x, E_F, T) = \left(1 + \exp\left(\frac{E_x - E_F}{kT}\right) \right)^{-1}$$

Équation 3-1: Fonction de distribution de Fermi-Dirac qui donne la probabilité qu'une orbitale d'énergie E_x soit occupée en fonction de la température.

Si l'on considère le cas d'une surface plane, la probabilité pour un électron de traverser la barrière de potentiel ne dépend que de son énergie normale à la surface (direction x). Si on caractérise un électron libre par:

- _ un vecteur d'onde, $\vec{k} = \{k_x, k_y, k_z\}$,
- _ une fonction d'onde $\psi(\vec{r}) = Ae^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$.

Sa vitesse suivant x est donnée par $v_x = \frac{\hbar k_x}{m}$, où m est la masse de l'électron.

On peut alors calculer la densité de courant en utilisant la loi d'Ohm ($j = nev$):

$$dJ = ev_x dn(k_x) D(E_x)$$

$$\text{avec } dn(k_x) = g(\vec{k}) dk_x \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(E_x, E_F, T) dk_y dk_z$$

et $g(\vec{k}) = \frac{2}{(2\pi)^3}$ la densité d'états dans l'espace des $\vec{k}$ par unité de volume.

Soit si on intègre cette expression:

$$J = 2e \int_{\vec{k}} f(E_x, E_F, T) D(E_x) v_x \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3}$$

Si on applique un champ F (Figure 3-2), le potentiel dans le vide est, en tenant compte de la charge image (lorsque l'électron est émis par le matériau, il polarise celui-ci et il en résulte une force de rétention de l'électron par le matériau, c'est l'effet Schottky):

$$V(x) = E_v - eFx - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{4x}$$

Équation 3-2: Potentiel dans le vide en présence d'un champ électrique F .

Remarque: Si on ne tient pas compte de la charge image, on a alors affaire à une barrière triangulaire.

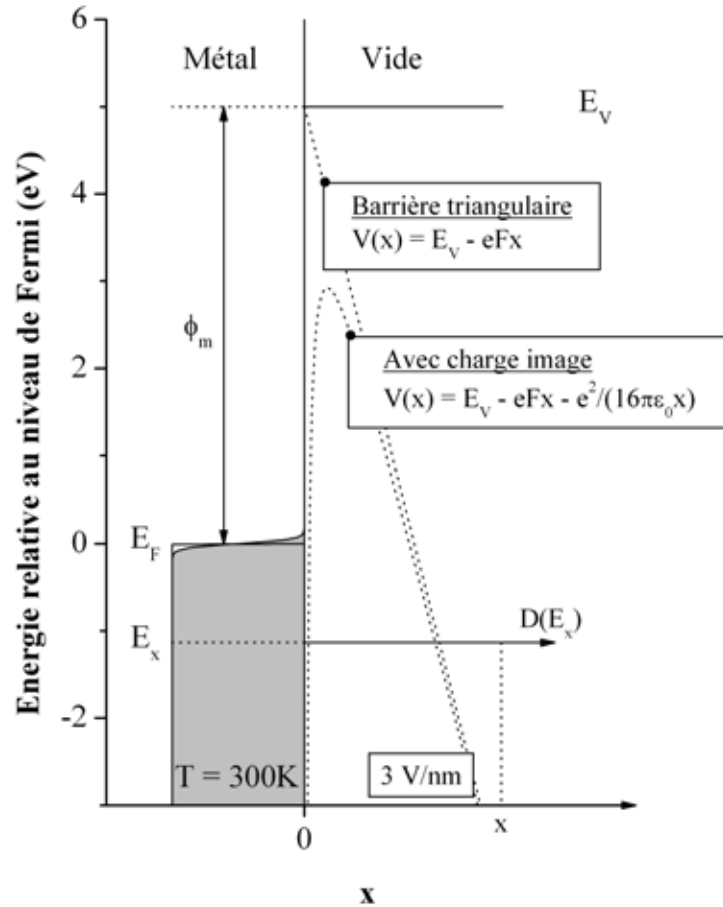


Figure 3-2: Barrière de potentiel à l'interface métal-vide en présence d'un champ électrique avec ou sans charge image.

Pour calculer le facteur de transmission D , on résout l'équation de Schrödinger $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ en raccordant les fonctions d'onde ψ comme le montre la Figure 3-3.

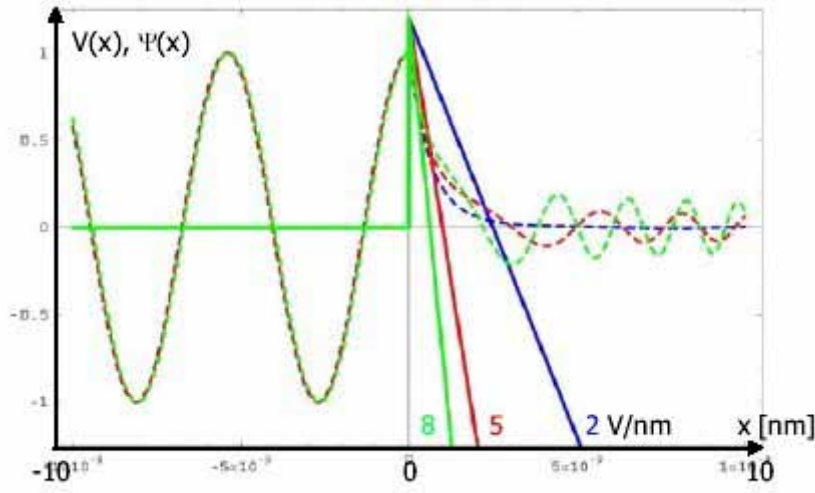


Figure 3-3: Résolution de l'équation de Schrödinger, raccordement des fonctions d'onde.

En utilisant l'approximation WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin), on en déduit l'expression de la probabilité de transmission à travers la barrière:

$$D_{WKB}(E_x) = \exp\left(-2\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{V(x) - E_x} dx\right)$$

avec:

$$E_x = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m} \text{ et } V(x_{1,2}) = E_x$$

En 1928, Fowler et Nordheim [2, 3] ont réalisé un développement limité de cette expression en introduisant le travail de sortie ϕ supposé constant sur la surface émettrice et indépendante du champ électrique F :

$$D_{WKB}(E_x) \approx \exp\left[-\frac{4\phi^{3/2}}{3eF} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} v(y)\right] \exp\left[\sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \frac{2\phi^{1/2} t(y)}{eF} (E_x - E_F)\right]$$

Finalement, l'intégration de dJ nous donne l'expression de la densité de courant émise en fonction du champ appliqué à température ambiante ($T = 300K$):

$$J_{F-N}(F) = \frac{e}{4(2\pi)^2 \hbar \phi t^2(y)} F^2 \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m} v(y) \phi^{3/2}}{3\hbar e F}\right]$$

Les fonctions v et t , dites fonctions elliptiques de Nordheim, étant fonction de y , quantité qui traduit l'abaissement du travail de sortie dû à la charge image:

$$y = \frac{\Delta\phi}{\phi} = \frac{\sqrt{\frac{e^3 F}{4\pi\epsilon_0}}}{\phi}$$

Ces fonctions peuvent être approchées [8] par les formules suivantes:

$$\begin{cases} v(y) \approx 0.96 - y^2 \\ t(y) \approx 1.049 \end{cases}$$

Soit donc en valeurs numériques l'expression de la densité de courant émise en fonction du champ électrique:

$$J_{F-N}(F) = \frac{1.42 \times 10^{-6}}{\phi} F^2 \exp\left(\frac{10.4}{\sqrt{\phi}}\right) \exp\left(-\frac{6.56 \times 10^9 \phi^{3/2}}{F}\right)$$

Équation 3-3: Expression de la densité de courant émise par émission de champ en fonction du champ électrique.

Avec F le champ électrique (en V.m^{-1}), ϕ le travail de sortie (en eV) et J la densité de courant (en A.m^{-2}).

Le courant I est alors donné par:

$$I(F) = A \times J_{F-N}(F)$$

Équation 3-4: Expression du courant émis par émission de champ.

Où A a la dimension d'une surface (m^2). Théoriquement, dans le cas d'une surface plane, A représente uniquement l'aire de la zone émissive. Mais pratiquement, dans le cas d'un nanotube A ne peut être directement relié à la surface de son extrémité (surface d'une demi-sphère). En pratique, ce paramètre n'est pas significatif ou même indicateur et il est rarement évalué à titre de comparaison entre différents émetteurs.

3.1.2. La distribution en énergie

Introduction

L'un des avantages des sources d'électrons à émission de champ est que la dispersion en énergie des électrons émis est bien plus faible que pour les sources thermoïoniques (quelques eV typiquement). Pour un émetteur métallique, les valeurs typiques se situent autour de 0.5eV [10].

La mesure de la distribution en énergie des électrons émis par émission de champ permet ainsi de mesurer cette dispersion (on la définit en général comme la largeur à mi-hauteur de la distribution) et d'obtenir de nombreuses informations sur le matériau telles que la valeur du travail de sortie ou sur ses propriétés électroniques et plus précisément la densité d'états des électrons dans le matériau.

Expression théorique

On a établi l'expression suivante dans le paragraphe précédent:

$$J = 2e \int_{\vec{k}} f(E, E_F, T) D(E) v_x \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3}$$

On peut ainsi exprimer la densité de courant émise en fonction de l'énergie E des électrons par l'intégrale suivante:

$$J(E) = 2ef(E, E_F, T) \int_{|\vec{k}|^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}} D(E) v_x \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3}$$

En intégrant cette expression, on obtient la formule suivante [11, 12, 13]:

$$J(E) = \underbrace{\frac{\sqrt{2m}}{4(2\pi)^2} \frac{eF}{h^2 \phi^{1/2}} \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m}\phi^{3/2}}{3\hbar e F}\right]}_{B(F, \phi)} \times \underbrace{\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}}_{\substack{\text{Pour } E > E_F \\ \text{pente} \propto \frac{1}{kT}}} \times \underbrace{\exp\left[2 \frac{\sqrt{2m}}{e\hbar} \frac{\phi^{1/2}}{F} (E - E_F)\right]}_{\substack{\text{Pour } E < E_F \\ \text{pente} \propto \frac{1}{\phi^{1/2}}}}$$

Équation 3-5: Expression de la distribution en énergie des électrons émis par émission de champ en fonction du champ électrique.

Cette formule peut être expliquée simplement. Dans un métal, la probabilité d'occupation des niveaux des électrons est décrit par la statistique de Fermi-Dirac. Le travail de sortie ϕ représentant la différence entre le niveau de Fermi et le niveau du vide. Pour une énergie E supérieure à E_F , la probabilité de traverser la barrière par effet tunnel est plus élevée (car la barrière est plus fine) mais la densité d'états décroît très rapidement vers 0. Pour E inférieure à E_F , la probabilité de passage décroît très vite. La distribution en énergie est donc constituée d'un pic centré autour de E_F avec une décroissance exponentielle des 2 côtés, avec une pente proportionnelle à $1/kT$ pour les hautes énergies et une pente proportionnelle à $F/\sqrt{\phi}$ pour les basses énergies (Figure 3-4).

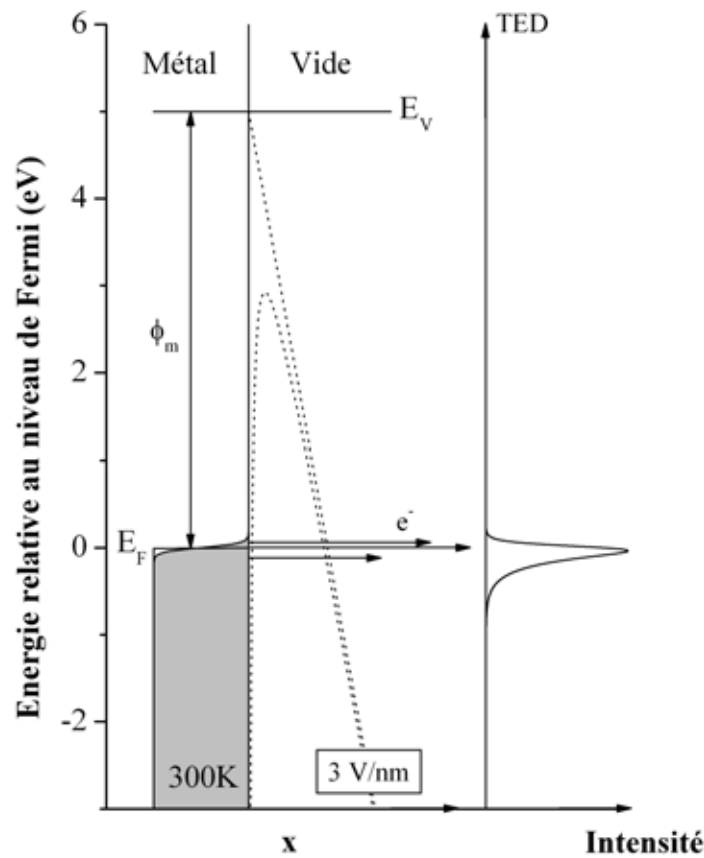


Figure 3-4: Distribution en énergie des électrons émis par émission de champ.

On a tracé sur la Figure 3-5(a) la distribution en énergie normalisée pour un émetteur métallique possédant un travail de sortie de 4.9eV, pour une température de 300K et pour des champs électriques de 2 à 6V.nm⁻¹. Le pic se situe à peu près au niveau de Fermi et la distribution s'élargit du côté des basses énergies avec le champ électrique appliqué (pente proportionnelle à $F/\sqrt{\phi}$, permet le calcul du travail de sortie). Inversement, à champ constant, si on augmente la température, alors le pic s'élargit du côté des hautes énergies (pente proportionnelle à $1/kT$, permet le calcul de la température) comme le montre la Figure 3-5(b).

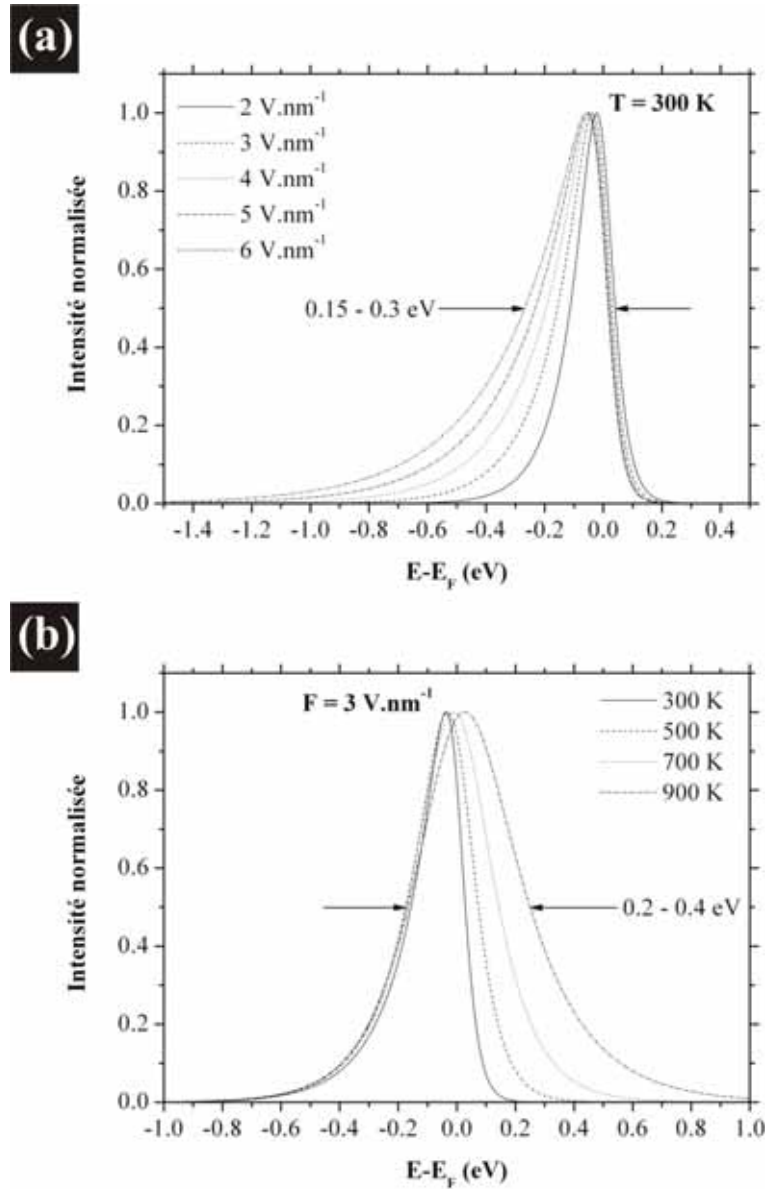


Figure 3-5: Distributions en énergie normalisées (a) en fonction du champ appliqué (à température constante) et (b) en fonction de la température (à champ appliqué constant).

Le travail de sortie

De nombreux travaux ont été menés pour calculer la valeur du travail de sortie des nanotubes de carbone et souvent plusieurs valeurs contradictoires ont été annoncées. Une valeur communément admise et utilisée dans ce travail [14, 15, 16] est de :

$$\phi = 4.9 \pm 0.1 \text{ eV}$$

Propriétés électroniques

La distribution en énergie des électrons émis par des nanotubes de carbone a fait l'objet de nombreux travaux et publications. Des largeurs de pics souvent comprises entre 0.2 et 0.3 eV [17, 18, 19, 20, 21] ont été mesurées avec une largeur de pics deux fois plus petites que pour d'autres émetteurs métalliques [10].

Cependant, certaines de ces distributions en énergie montrent des caractéristiques qui laissent supposer un mécanisme d'émission plus complexe:

- _ Déplacement linéaire du pic avec le champ [18].

- Le pic s'élargit peu du côté des basses énergies lorsque l'on augmente le champ.
- De nouveaux pics apparaissent [17, 18, 22].

Cette différence avec ce que prévoit la théorie peut provenir soit d'adsorbats à la surface de l'émetteur [12, 23] ou bien d'états localisés à l'extrémité du nanotube [24] ce qui a pratiquement le même effet sur la distribution en énergie.

Etats localisés

Ainsi des mesures réalisées sur des nanotubes de carbone conduisent à penser que la présence de plusieurs pics dans la distribution d'énergie provient d'états localisés à l'extrémité du nanotube (Figure 3-6) [18, 21, 25]. Ce qui d'ailleurs est corroboré par des calculs théoriques qui montrent une différence de propriétés électroniques entre le corps (continuum d'énergie) et l'extrémité des nanotubes (états localisés) [26, 27, 28, 29].

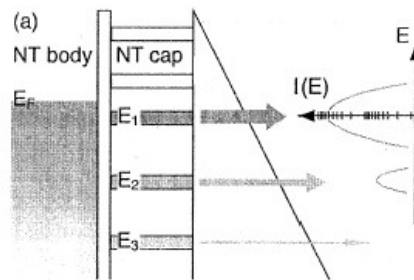


Figure 3-6: Des états localisés à l'extrémité des nanotubes induisent plusieurs pics dans la distribution en énergie.

Adsorbats

Une autre explication est la présence d'adsorbats, possédant des états localisés, à la surface du nanotube de carbone. L'émission de champ provenant du passage par effet tunnel d'un électron depuis le nanotube vers l'adsorbat puis de l'adsorbat vers le vide [22, 30]. Cela est décrit sur la Figure 3-7 et porte le nom d'émission par effet tunnel résonant. Le déplacement des pics étant dû à la pénétration du champ électrique dans l'adsorbat.

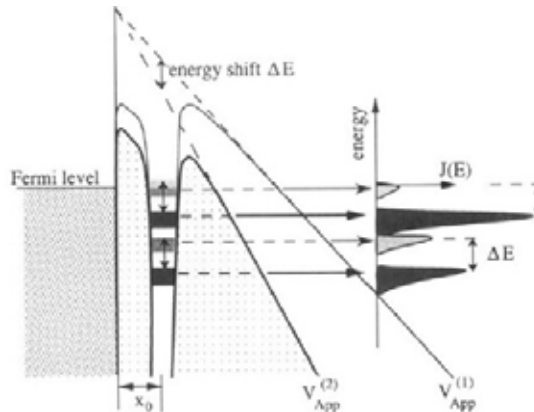


Figure 3-7: Présence d'adsorbats à la surface du nanotube. La présence d'états localisés explique la présence de plusieurs pics dans la distribution en énergie. Le déplacement de ces pics étant dû à la pénétration du champ électrique.

Cette étude

Dans le cadre de ce travail, la distribution en énergie de nanotubes de carbone synthétisés par PECVD a montré une caractéristique traduisant l'émission de champ par effet tunnel depuis un métal. La Figure 3-8 présente la distribution en énergie

réalisée sur un film de nanotubes. On constate que cette distribution en énergie suit la théorie de Fowler-Nordheim et le travail de sortie a été estimé à 4.9eV [15].

Cette distribution en énergie a été obtenue après conditionnement du nanotube. On a souvent observé que la première émission électronique d'un nanotube se faisait à bas champs appliqués et était instable. Après plusieurs montées successives en courant jusqu'à des courants de 1μA, l'émission se stabilise, devient reproductible mais les champs appliqués sont plus forts. Cela est caractéristique de la présence initiale d'un ou plusieurs adsorbats à la surface de l'extrémité du nanotube. Après ce conditionnement, on a pu mesurer des distributions en énergie telle que celle de la Figure 3-8.

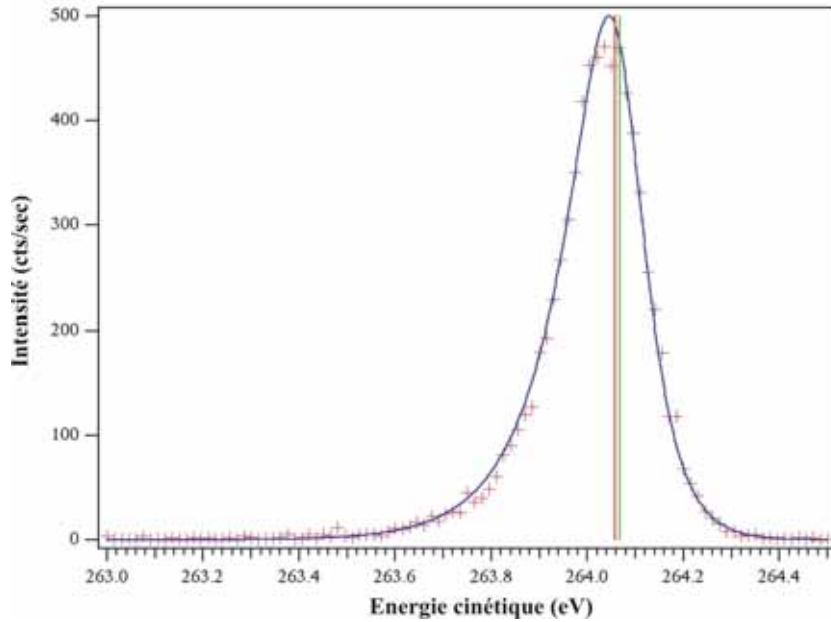


Figure 3-8: Distribution en énergie mesurée sur des nanotubes de carbones synthétisés par PECVD.

3.1.3. L'effet de pointe

En présence d'une pointe sur une surface plane, le champ électrique "local" F_{local} au bout de la pointe est égal au champ appliqué F_{appl} multiplié par un facteur d'amplification qui dépend de la géométrie de la pointe et que l'on note usuellement β .

$$F_{local} = \beta \times F_{appliqué}$$

Équation 3-6: Effet de pointe. Relation entre champ appliqué et champ local.

Pour les nanotubes de carbone qui ont une forme dite de nano-colonne, on trouve dans la littérature plusieurs expressions du facteur d'amplification en fonction du rapport entre la longueur l et le rayon r de celle-ci, dit rapport d'aspect.

Ainsi d'après Edgcombe et Valdrè [31, 32], pour des rapports d'aspect compris entre 4 et 3000, le facteur d'amplification est donné par :

$$\beta = 1.125 \times \left(\frac{l}{r} + 2 \right)^{0.91}$$

Équation 3-7: Facteur d'amplification d'après Edgcombe et Valdrè.

Kokkorakis et al. [33], pour des rapports d'aspect compris entre 20 et 600, donnent la formule suivante :

$$\beta = 5.93 + 0.73\left(\frac{h}{r}\right) - 0.0001\left(\frac{h}{r}\right)^2$$

Équation 3-8: Facteur d'amplification d'après Kokkorakis.

Nous avons également simulé (voir chapitre 2) le facteur d'amplification et nous avons trouvé qu'entre 50 et 500, on pouvait approcher de façon assez correcte le facteur d'amplification par :

$$\beta = 0.67 \frac{h}{r}$$

Équation 3-9: Facteur d'amplification d'un nanotube de carbone en fonction de son rapport d'aspect

Remarques: Toutes ces formules donnent des résultats similaires dans la gamme de rapports d'aspect qui nous intéresse, c'est à dire entre 100 et 1000 environ (voir Figure 3-9). C'est la formule que nous utilisons usuellement pour calculer le facteur d'amplification des nanotubes de carbone en fonction de leurs rapports d'aspect.

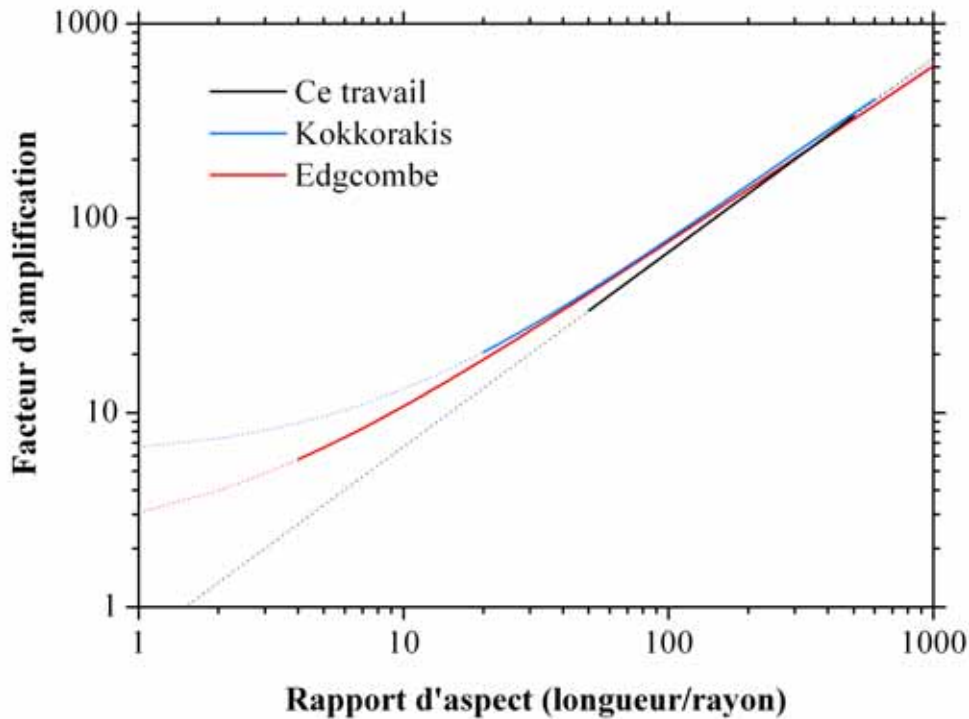


Figure 3-9: Facteur d'amplification d'un nanotube de carbone en fonction de son rapport d'aspect (calculé d'après 3 expressions).

3.2. Banc de mesure de nanotubes individuels

Pour mesurer et comprendre le mécanisme d'émission de champ à partir des nanotubes de carbone, il nous fallait un banc de mesure adapté à la mesure en émission de champ sur des émetteurs *individuels*. Plusieurs méthodes sont en effet possibles: on peut monter (par micro-manipulation par exemple) un nanotube de carbone sur une pointe ou le faire croître

directement au bout de celle-ci. On dispose alors une anode en regard qui permet la mesure du courant d'émission. On peut également approcher une anode possédant un rayon de courbure suffisamment petit à la surface d'un film de nanotubes et venir ainsi mesurer les propriétés d'émetteurs individuels. C'est cette dernière solution que nous avons retenue et l'outil utilisé est un SAFEM.

3.2.1. Le SAFEM

L'outil utilisé pour la mesure des propriétés individuelles des nanotubes de carbone est un équipement qui a été développé par L. Nilsson, Oliver Groening, *et al.* [34, 35, 36] à l'Université de Fribourg¹³. Cet équipement est un SAFEM (pour Scanning Anode Field Emission Microscope), c'est à dire un microscope à émission de champ à balayage dont le schéma explicatif est donné sur la Figure 3-10. Schématiquement, on déplace une petite sonde sphérique ($\phi \sim 1\mu m$) au dessus d'un film de nanotubes de carbone. Lorsque ceux-ci sont suffisamment espacés et si l'on est très proche de la surface, on mesure alors les propriétés d'un unique émetteur.

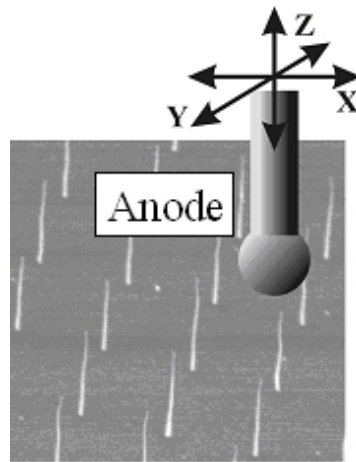


Figure 3-10: Mesure des propriétés d'émission de champ d'un émetteur individuel.

Une description plus complète de cet appareil est donnée sur la Figure 3-11(a) et une photo du montage sur la Figure 3-11(b).

¹³ Désormais, Oliver Groening est basé à l'EMPA Materials Science and Technology (Thun, Switzerland). C'est là-bas grâce à son aide qu'ont été réalisées les mesures d'émission de champ sur nanotubes individuels présentés dans ce travail.

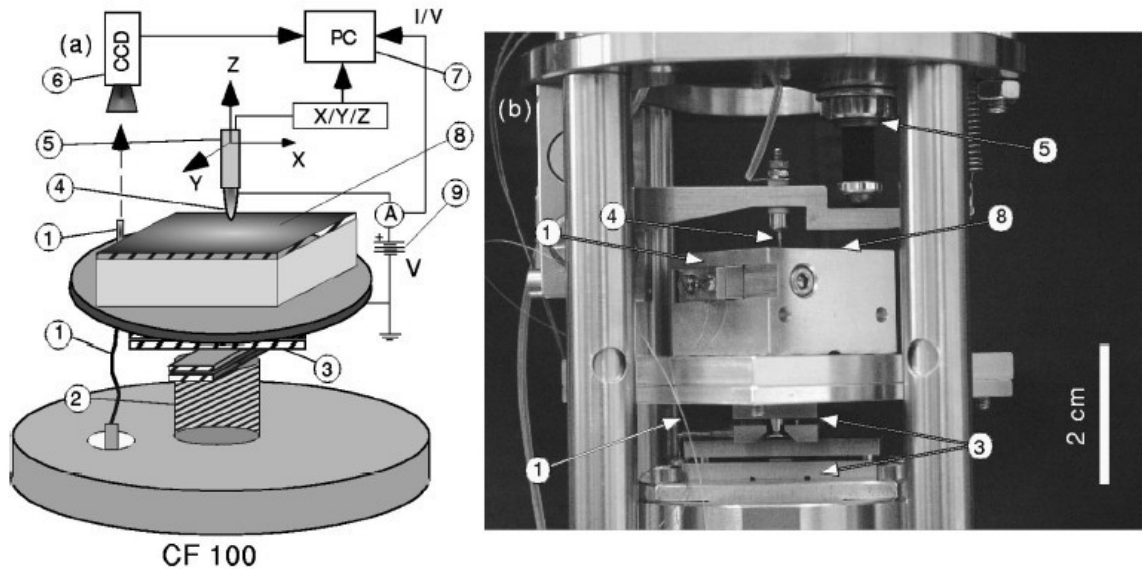


Figure 3-11: (a) Schéma de principe du SAFEM. (b) Photo du banc de mesure (le montage est sur une bride CF100 que l'on vient introduire après montage de l'échantillon dans l'enceinte).

L'échantillon est collé à la laque d'argent sur le porte échantillon (8) qui est relié à la masse. Deux micro-positionneurs piézoélectriques (3) compatibles ultra-vide permettent des déplacements x-y du porte échantillon. Ce sont des moteurs qui assurent un déplacement linéaire, avec un pas compris entre 40 et 400nm et une course maximum de 5mm. La position de l'échantillon est repérée en suivant un signal lumineux, issu d'une fibre optique (1) solidaire du porte échantillon, sur une caméra CCD (6) de haute résolution. On mesure le courant d'émission de champ I en fonction de la tension de polarisation V de l'anode (4) qui est une pointe de platine/iridium (rayon de courbure $\sim 1\mu\text{m}$). La distance d entre la pointe et l'échantillon est typiquement de 5-15 μm et le mouvement en z est assuré par un pico-moteur (5) et par une vis de réglage grossier (2). On applique la tension V et on mesure le courant I avec une unité source-mesure Keithley 237 (9) qui possède un niveau de bruit inférieur à 1nA. Le tout étant piloté par un PC (7).

Deux modes de mesures sont possibles:

- On peut soit mesurer le courant émis pour une tension appliquée constante (mode dit de tension constante, on peut alors brider le courant d'émission à une valeur I_{limite}).
- Ou bien on peut mesurer la tension nécessaire à l'émission d'un courant d'émission fixé (mode dit de courant constant, dans ce cas on fixe une valeur limite à la tension appliquée que l'on appelle compliance et qui est typiquement d'environ 500-600V).

Toutes ces mesures se font en fonction de la position de l'anode, on balaye alors la surface de l'échantillon en x-y. On peut également se placer au dessus d'un émetteur individuel et mesurer ses propriétés d'émission de champ.

3.2.2. Protocole expérimental

Pour mesurer les propriétés d'émission de champ des nanotubes de carbone sur un échantillon, on procède comme suit :

- On colle l'échantillon à la laque d'argent sur le porte échantillon (8) et l'on fait sécher la laque pendant quelques heures.
- On fixe la fibre optique (1) sur le porte échantillon (8) que l'on met en place sur le support situé sur la bride de l'enceinte.

- A l'aide d'une vis de réglage grossier (2), on monte le porte échantillon (8) vers l'anode (4) en vérifiant la distance cathode/anode d sous une binoculaire.
- Lorsque la distance d devient petite, on utilise le pico-moteur (5) pour descendre par petits pas (entre 1 et 10 μm) la pointe (4) vers le porte échantillon (8).
- Ensuite on remet en place la bride sur l'enceinte et on met en route le pompage jusqu'à obtenir un vide d'environ 10^{-8}mbar .
- On se place alors en mode de courant constant (typiquement 11 nA) et on mesure la tension V pour une position donnée de l'anode (on limite la tension appliquée à une compliance de 500-600V). On descend alors l'anode par petits pas en utilisant le pico-moteur. Tant que la tension reste à la valeur de la compliance, cela veut dire que l'on est loin de la surface de l'échantillon. On continue ainsi à descendre jusqu'à ce que la tension mesurée chute indiquant la proximité de la surface.
- On déplace alors l'anode en x-y de façon à minimiser la tension appliquée et donc de façon à se placer juste au dessus d'un émetteur.
- Il reste à déterminer la distance entre l'anode et l'échantillon pour connaître le champ appliqué en fonction de la tension appliquée.

3.2.3. Conditionnement de l'émetteur

Avant de réaliser les mesures du courant émis par émission de champ en fonction de la tension appliquée sur l'anode, nous appliquons au préalable un "traitement" à nos nanotubes pour supprimer les éventuels adsorbats présent à leur surface. La procédure est la suivante: on applique des cycles successifs de montée en tension en limitant le courant à de "faibles" valeurs, depuis la dizaine de nA jusqu'au μA , de façon à "conditionner" le nanotube. Le passage du courant dans le nanotube provoque une élévation de température et ainsi la désorption des éventuels adsorbats présents initialement à la surface du nanotube [37]. Ce conditionnement par passage d'un courant était déjà utilisé pour les cathodes Spindt pour la stabilisation du courant émis [38].

3.2.4. Mesure de la distance entre l'anode et le nanotube

Après avoir minimisé la tension à appliquer pour obtenir un courant d'émission donné (ici 11 nA), nous savons que nous sommes juste au dessus d'un nanotube. Le principe de la mesure est le suivant: un courant émis constant implique un champ local constant et donc un champ appliqué constant. La tension appliquée doit ainsi varier linéairement avec la distance (voir justification dans le paragraphe suivant). C'est cette propriété que l'on utilise.

Toujours en mode de courant constant ($I=20\text{nA}$), on rétracte progressivement l'anode sur quelques μm . On mesure alors la tension appliquée V_{appl} (en V) en fonction du déplacement d_{rel} (en μm) de l'anode (distance relative de l'anode par rapport à l'échantillon). Cette mesure nous donne une droite (voir Figure 3-12) d'équation $V_{\text{appl}} = a d_{\text{rel}} + b$, avec la pente qui correspond ainsi au champ appliqué en $\text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$, on a ainsi $a = E_{\text{appl}}$.

De cette mesure on peut également estimé grossièrement la distance entre l'anode et l'extrémité du nanotube. Si l'on suppose que l'extrémité du nanotube correspond à l'équipotentielle 0V (on suppose alors que le nanotube est au même potentiel que le substrat c'est à dire on suppose une conductivité parfaite entre le substrat et l'extrémité du nanotube), alors la distance entre l'anode et la pointe du nanotube est donnée pour

$$V_{\text{appl}}(d_{\text{rel}}) = 0V \text{ soit donc est donnée par } d = -\frac{b}{a} \text{ (en valeur absolue).}$$

Dans l'exemple de la Figure 3-12, le champ à appliquer pour obtenir l'émission d'un courant de 20nA était de $23.5\text{V}.\mu\text{m}^{-1}$. La distance entre l'anode et l'extrémité du nanotube de carbone (qui correspond à l'équipotentielle 0V) valait ici environ $d = \frac{89.83}{23.50} = 4\mu\text{m}$.

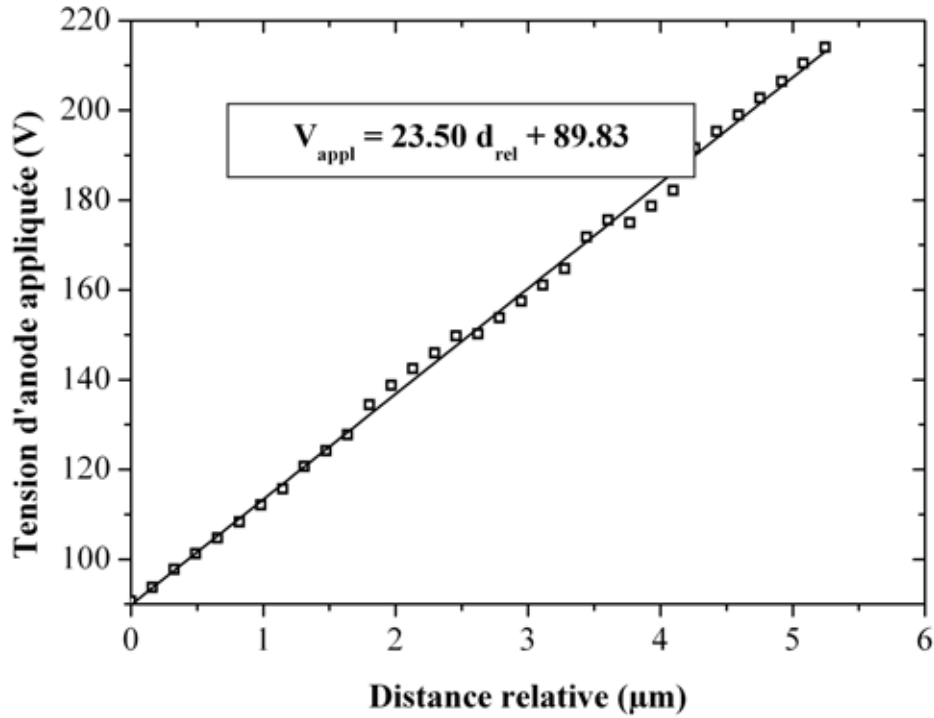


Figure 3-12: Exemple de mesure du champ appliqué et de la distance entre l'anode et le nanotube de carbone.

Une fois la distance entre l'anode et l'échantillon connue, on peut remonter au champ électrique appliqué et traiter de façon quantitative les données. On peut alors réaliser soit des mesures I-V sur un émetteur individuel (pour une mesure "fine" des propriétés d'un émetteur) ou encore scanner les propriétés d'une zone prédéfinie (pour des mesures statistiques sur l'homogénéité, le courant maximum etc...) avec des dimensions qui peuvent aller jusqu'à $600 \times 600 \mu\text{m}^2$. De plus, la connaissance du champ à appliquer pour l'obtention d'un courant donné permet de remonter au facteur d'amplification de l'émetteur (voir plus loin dans ce chapitre).

3.2.5. Validité du mode de calcul

Pour comprendre la validité de cette mesure du champ appliqué, nous avons réalisé la simulation, toujours avec le logiciel CPO, de ce cas pratique d'un nanotube de carbone de longueur $5\mu\text{m}$, de rayon 25nm avec une anode placée en regard à une distance de $10\mu\text{m}$ de son extrémité. Le rayon de courbure de l'anode à son extrémité a été pris égal à $1\mu\text{m}$. On a calculé les lignes équipotentielles entre le nanotube et l'anode et on voit que pour cette distance de $10\mu\text{m}$, il y a une zone de champ constant entre 1 et $8\mu\text{m}$ (voir Figure 3-13). Dans cette zone, la tension évolue effectivement de façon linéaire avec la distance. Cela justifie le fait que la tension évolue linéairement avec la distance. En mode de courant constant, si pour une distance d_1 la tension est V_1 et si pour une distance d_2 la tension est

V_2 alors on peut calculer le champ par: $\frac{V_2 - V_1}{d_2 - d_1}$. C'est le principe de la mesure que l'on réalise pour connaître le champ à appliquer pour obtenir un courant donné.

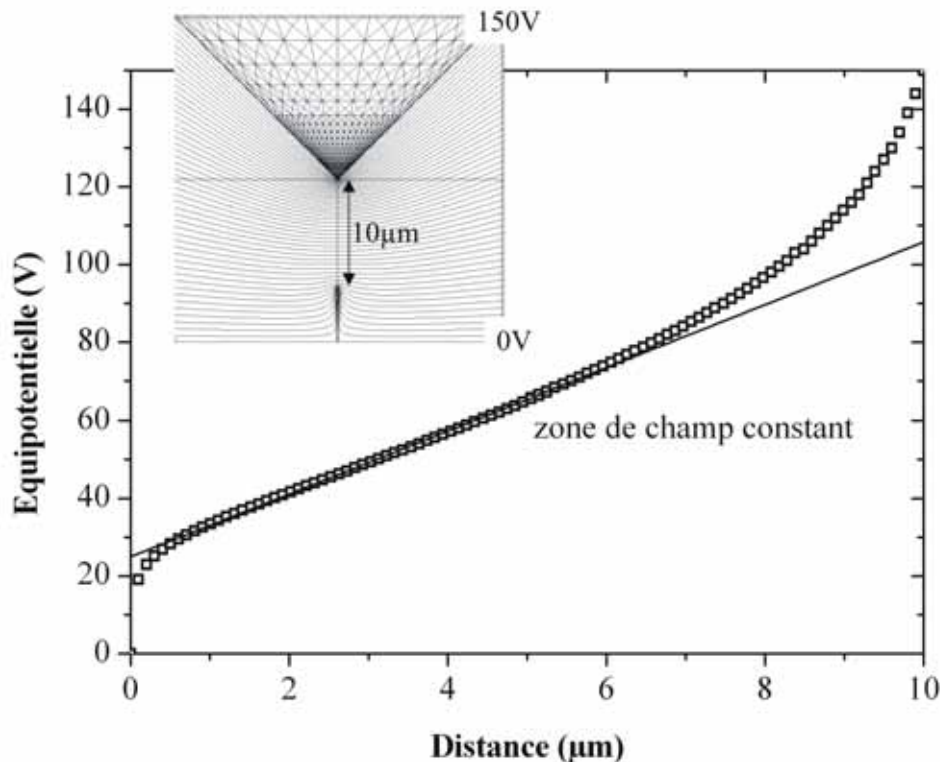


Figure 3-13: Lignes équipotentiellles entre une anode polarisée à 150V et un nanotube de carbone à 0V, séparés d'une distance de 10µm.

Le SAFEM est donc un outil qui permet de mesurer les propriétés d'émission de champ d'émetteurs individuels avec un positionnement très précis sur l'échantillon et la possibilité de connaître la distance entre l'émetteur et l'anode.

3.3. Mesures du facteur d'amplification

Dans cette partie, nous allons présenter tout d'abord la méthode qui permet de déduire des mesures d'émission de champ le facteur d'amplification d'un nanotube de carbone individuel. On présentera les mesures réalisées sur une collection d'émetteurs et enfin les résultats d'une mesure plus statistique effectuée grâce au mode balayage.

3.3.1. Facteur d'amplification β pour un émetteur individuel

Préparation de l'échantillon

L'échantillon dont on présente les mesures ici est "*dots - TiN lift - 50µm - 1*" (cela veut dire que la barrière de diffusion en TiN a été déposée par lift-off et que le pas entre les nanotubes est de 50µm). Les nanotubes sont espacés régulièrement de 50µm pour être sûr que lorsque l'on mesure un nanotube, ses plus proches voisins ne contribuent pas au courant mesuré. Sur cet échantillon, la longueur moyenne des nanotubes est d'environ 5.5µm et le rayon moyen d'environ 50nm soit un rapport d'aspect moyen de 220 et un facteur d'amplification moyen d'environ 150 (Figure 3-14).

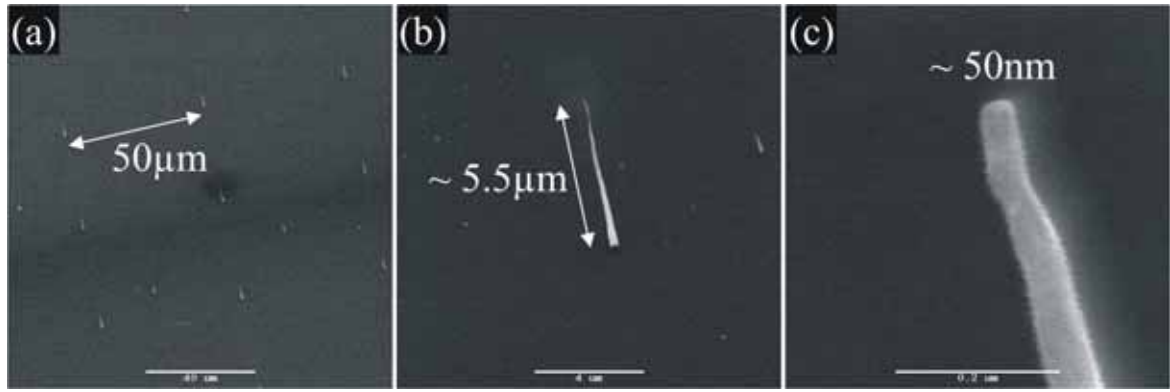


Figure 3-14: Echantillon "dots – TiN lift – 50μm – 1".

Méthode de calcul du facteur d'amplification

La relation entre le champ appliqué E_{appl} et le champ local E_{loc} au bout du nanotube est $E_{loc} = \beta \times E_{appl}$. La méthode consiste ainsi à mesurer, pour un même courant émis, le champ local et le champ appliqué. Pour réaliser cette mesure, on se place tout d'abord au dessus d'un émetteur en appliquant le protocole du paragraphe 3.2.2.

On mesure alors le champ appliqué qui permet d'obtenir un courant donné. Pour cela on calcule la pente de la droite qui représente la tension appliquée en fonction de la distance relative entre l'anode et la cathode (technique expliquée dans la partie précédente). Dans ce cas, on mesure $E_{appl} = 22V.\mu m^{-1} @ 20nA$ (Figure 3-15).

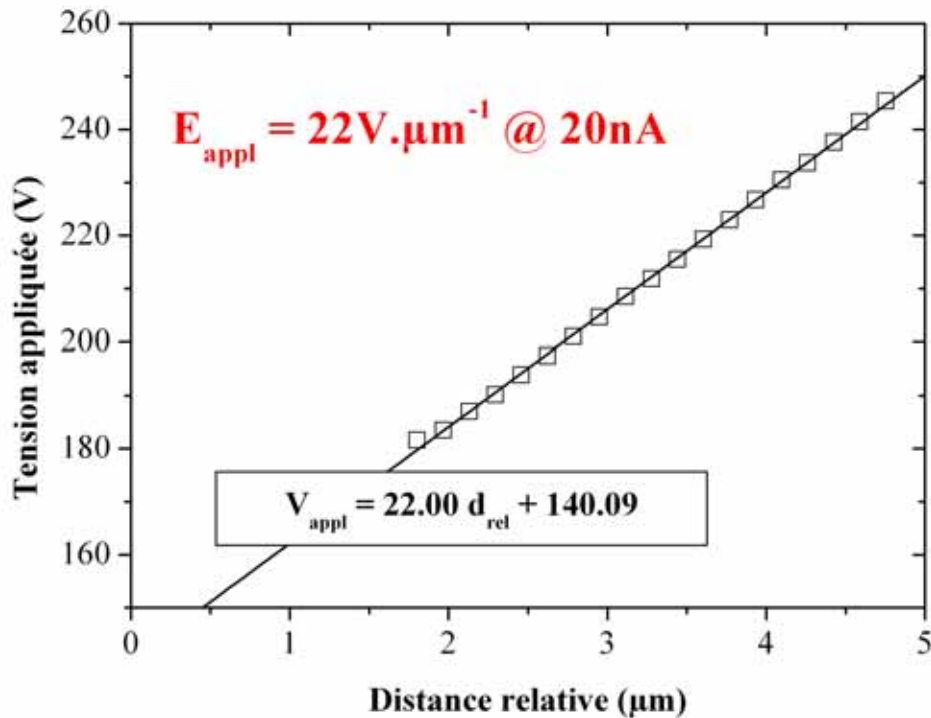


Figure 3-15: En mode de courant constant ($I=20nA$), tension appliquée en fonction de la distance relative entre l'anode et la cathode.

Ensuite on mesure le champ local pour obtenir ce même courant d'émission de 20nA. Pour cela on commence par tracer la caractéristique I-V de cet émetteur, voir Figure 3-16(a).

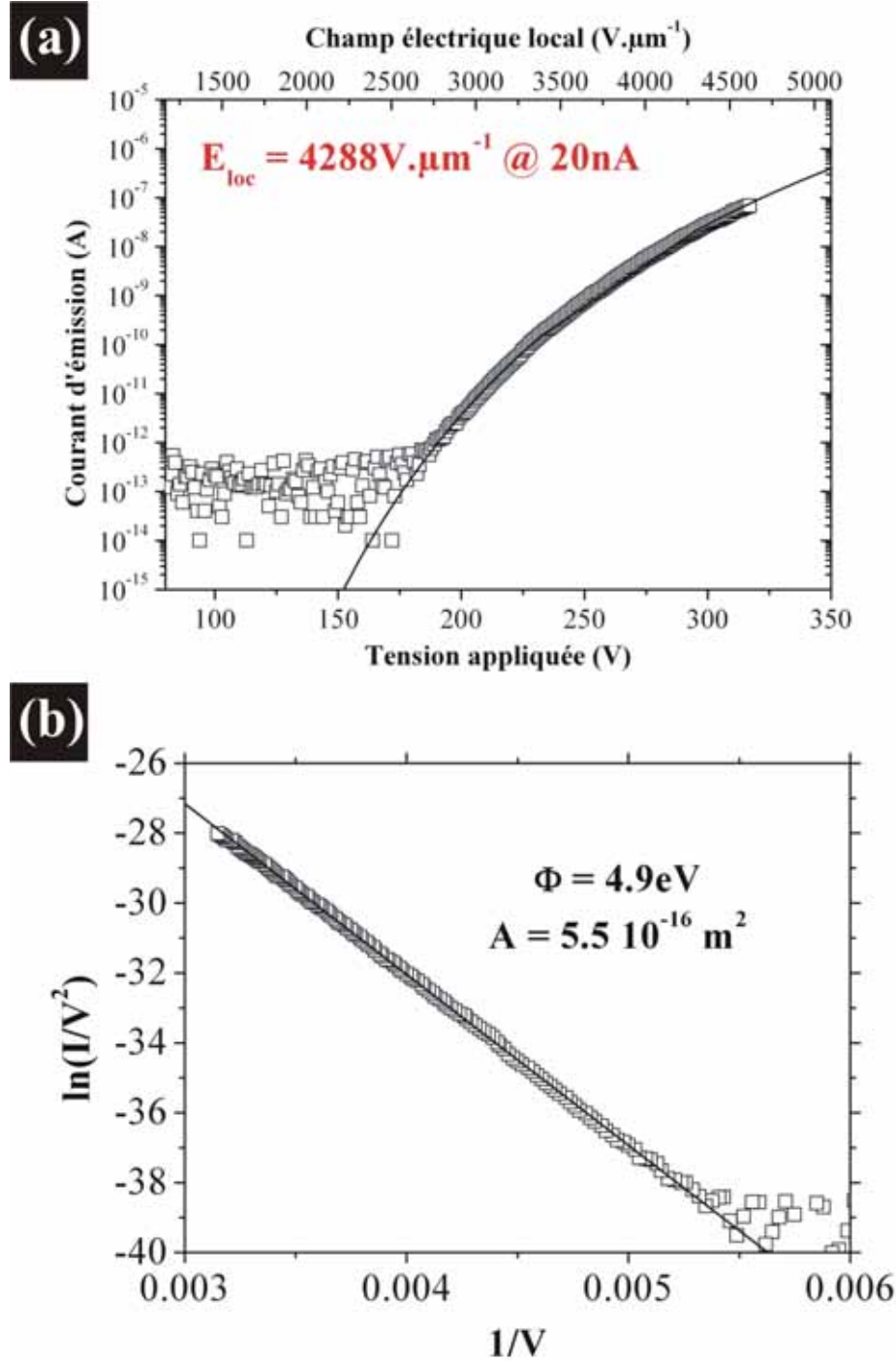


Figure 3-16: (a) Caractéristiques I-V et I- E_{local} d'un nanotube de carbone. (b) Caractéristique en coordonnées Fowler-Nordheim.

Cette caractéristique est de la forme $I = aV^2 \exp\left(-\frac{b}{V}\right)$, avec a et b les paramètres de Fowler-Nordheim. On trace ensuite cette caractéristique dans les coordonnées de Fowler-Nordheim, c'est à dire on trace $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right)$ en fonction de $\frac{1}{V}$ (Figure 3-16(b)) qui donne une droite et qui permet de calculer les paramètres a et b . En prenant un travail de sortie de $4.9 eV$, on peut déduire de ces 2 paramètres la valeur de A (Équation 3-4) qui a la dimension d'une surface en m^2 . Cela nous permet de retracer la courbe I-V dans une nouvelle coordonnée, celle du champ local, Figure 3-16(a). On peut alors connaître le

champ local au bout de l'émetteur pour le même courant d'émission, ici

$$E_{local} = 4288V.\mu m^{-1} @ 20nA.$$

On peut en déduire facilement le facteur d'amplification du nanotube mesuré. Dans cet exemple, on trouve $\beta_{SAFEM} = \frac{E_{loc}}{E_{appl}} = \frac{4288}{22} = 195$ soit un rapport d'aspect de

$$\frac{h}{r} = \frac{\beta_{SAFEM}}{0.67} = 290.$$

Résultats sur plusieurs émetteurs

On a réalisé cette mesure sur 22 nanotubes de ce même échantillon pour vérifier la concordance des mesures électriques avec les observations au MEB, c'est à dire la concordance entre facteur d'amplification *mesuré électriquement* et facteur d'amplification *calculé à partir du rapport d'aspect* et de l'Équation 2-3.

Les résultats sont présentés sur la Figure 3-17.

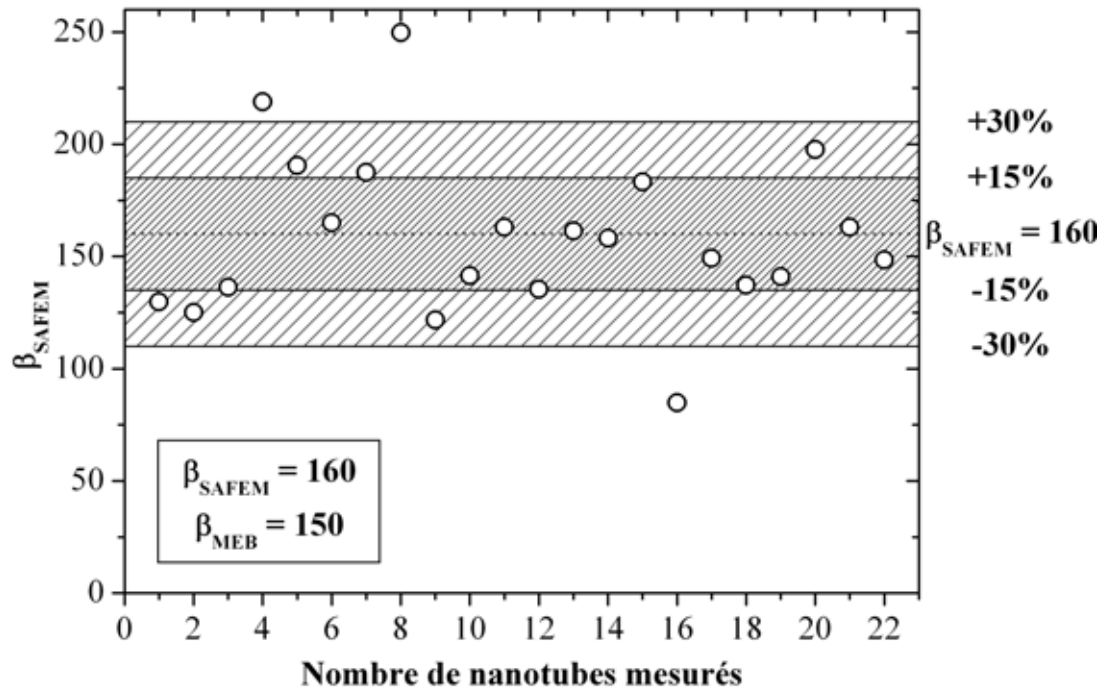


Figure 3-17: Les cercles représentent les facteurs d'amplification mesurés électriquement sur 22 nanotubes de carbone. On a tracé la moyenne (ici 160) et deux régions à $\pm 15\%$ et $\pm 30\%$.

Bilan de ces mesures

Si l'on trace la densité de probabilité des facteurs d'amplification (Figure 3-18), on trouve un β_{SAFEM} moyen de 160. Hors, le rapport d'aspect moyen mesuré sur ce réseau nous donne une valeur moyenne de 220 soit un β_{MEB} de 150. La concordance entre les deux mesures est donc bonne ce qui nous confirme la validité de cette mesure en se basant sur l'expression du facteur d'amplification de l'Équation 2-3.

Nous voyons de plus sur la Figure 3-18, que l'écart type de la mesure SAFEM est de 35, soit un écart type de 22% ce qui indique une assez bonne homogénéité en taille des nanotubes de carbone. A titre de comparaison, la plupart des films constitués d'un

enchevêtrement de nanotubes de carbone présente une distribution exponentielle de facteur d'amplification avec une forte densité d'émetteur ayant un petit rapport d'aspect et une faible densité d'émetteurs ayant un fort rapport d'aspect [35].

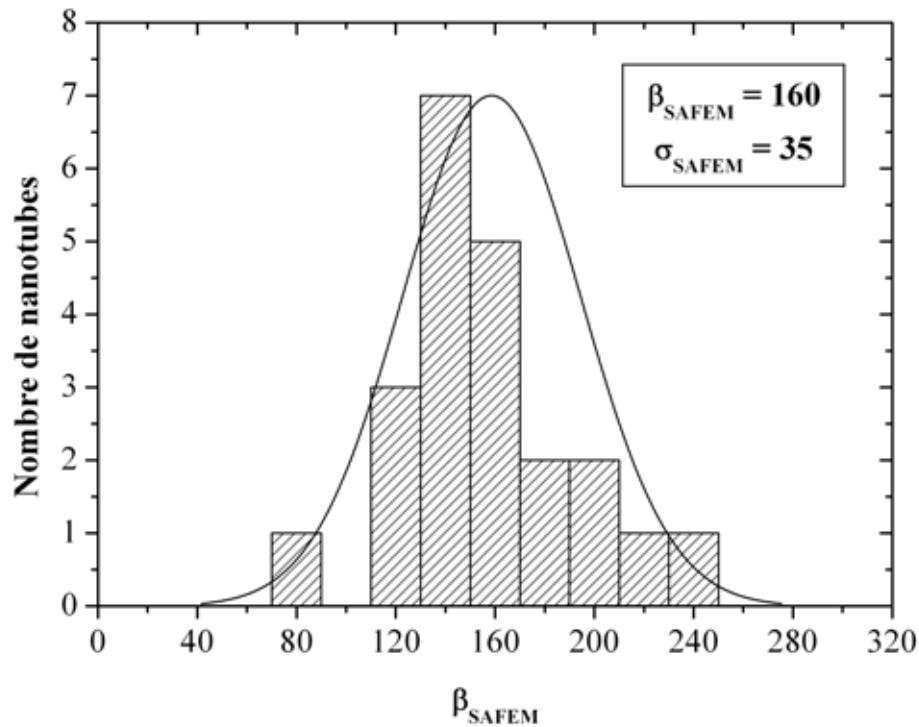


Figure 3-18: Distribution des facteurs d'amplification de la Figure 3-17 et son approximation par une distribution gaussienne.

Cette bonne homogénéité est pourtant obtenue sur un réseau de nanotubes de carbone fabriqué par lift-off du Ni/TiN. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, ce n'est pas la meilleure méthode pour l'obtention de plots de catalyseur de volume bien contrôlé.

A titre de comparaison, nous avons mesuré au MEB le rapport d'aspect d'un grand nombre de nanotubes (100) fabriqués sur un substrat de silicium oxydé et par lift-off de la couche de Ni (ce qui est bien meilleur pour l'uniformité en volume des plots de catalyseur). L'écart type sur ces mesures était de seulement 7.5%. Cela semble indiquer une marge de progression importante si l'on optimise le procédé de fabrication. Optimiser l'homogénéité étant un facteur clé pour l'obtention de forte densité de courant (voir chapitre 4).

Conclusion

Afin de réaliser une étude statistique sur un nombre élevé d'émetteurs, on passe en mode balayage qui permet de réaliser des études statistiques sur un plus grand nombre de nanotubes.

3.3.2. Cartographie $\beta(x,y)$ et distribution $N(\beta)$ du facteur d'amplification

Présentation de la méthode

Après avoir effectué une cartographie $V(x,y)$ des émetteurs à courant constant, il est possible de remonter à une cartographie $\beta(x,y)$ des émetteurs et également de remonter

à la distribution $N(\beta)$ du facteur d'amplification dans un réseau. C'est une façon plus probante de mesurer l'homogénéité des émetteurs dans un réseau.

Pour calculer la distribution en β , on procède de la même façon que précédemment. On mesure tout d'abord la distance d entre l'anode et l'échantillon puis on mesure la caractéristique $I-V$ d'un émetteur individuel. On en déduit ainsi le champ local E_{loc} à appliquer pour obtenir un courant d'émission I_{fixe} (courant choisi entre 10 et 20nA typiquement). On réalise la cartographie $V_{appl}(x, y)$ sur une portion du réseau en mode de courant constant avec un courant donné I_{fixe} . On remonte alors à la distribution en facteur d'amplification par la formule suivante:

$$\beta(x, y) = \frac{E_{loc}}{E_{appl}(x, y)} = \frac{E_{loc}}{V_{appl}(x, y)} \times d$$

Équation 3-10: Cartographie du facteur d'amplification en fonction de la cartographie $V(x, y)$.

Préparation de l'échantillon

On a fait cette mesure sur l'échantillon "*dots - TiN lift - 10 μ m - 3*" sur lequel a été réalisée la croissance d'un réseau de nanotubes (pas de 10 μ m) fabriqué avec une barrière de diffusion en TiN déposé par la méthode du lift-off. Les conditions de croissance étaient identiques à l'échantillon précédent ("*dots - TiN lift - 10 μ m - 1*") et les nanotubes présentaient le même rapport d'aspect moyen (150).

Résultats du balayage

Les résultats du balayage en tension se trouvent sur la Figure 3-19. Lorsque l'on fait ce scanning, on enregistre, en plus de la tension, la position de l'anode en début et en fin de ligne ce qui permet de corriger les éventuels dérives au cours du balayage de toute la surface (qui peut prendre plusieurs heures).

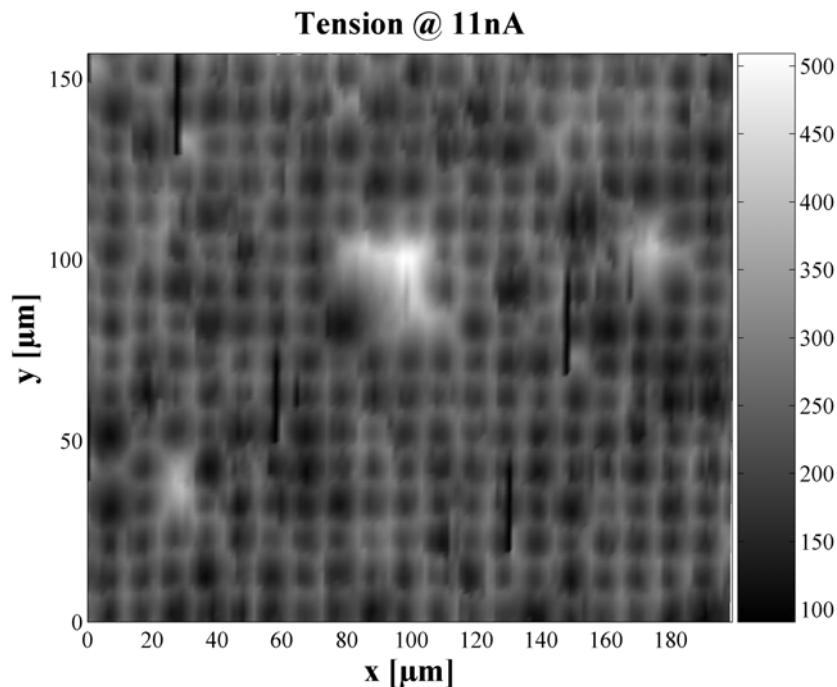


Figure 3-19: Balayage $V_{appl}(x, y)$ réalisé sur une zone de 200x160 μ m² du réseau de nanotubes de carbone.

On remonte ensuite à la cartographie en β des émetteurs par l'Équation 3-10 puis un logiciel de traitement d'images (développé pour cette étude) nous permet d'identifier les maxima locaux, voir Figure 3-20. On retrouve la structure du réseau avec des émetteurs espacés de $10\mu\text{m}$.

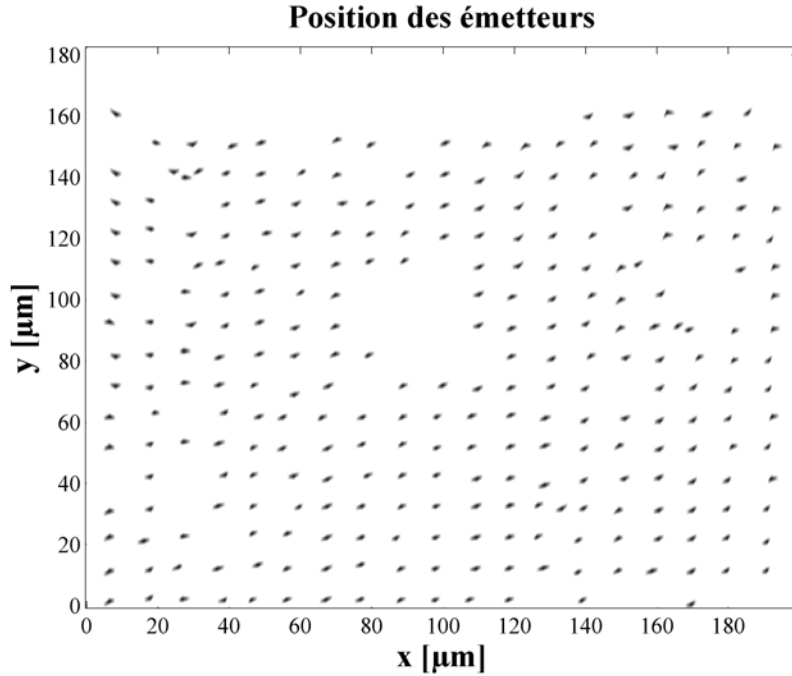


Figure 3-20: Cartographie $\beta_{\text{SAFEM}}(x,y)$ sur la même portion de réseau que la Figure 3-19. Les points représentent les maxima locaux (positions des nanotubes de carbone).

On peut alors connaître facilement le nombre d'émetteurs sur cette cartographie et surtout la distribution de ces émetteurs en β , voir Figure 3-21.

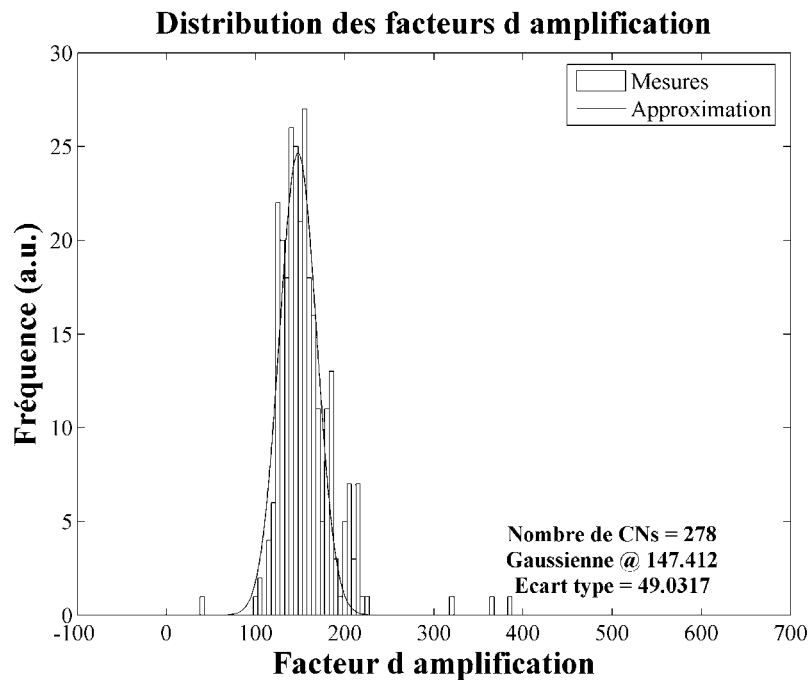


Figure 3-21: Distribution en β des émetteurs de la Figure 3-20.

Ainsi la distribution du facteur d'amplification est une gaussienne qui peut être décrite par la loi suivante:

$$N(\beta) = \frac{n_{CN}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\left(\frac{\beta - \beta_0}{\sigma\sqrt{2}}\right)^2\right]$$

avec $FWHM = 2\sqrt{\ln(2)}\sigma$

Où n_{CN} est le nombre total de nanotube, σ est l'écart type et FWHM est la largeur à mi-hauteur (pour Full Width at Half Maximum).

On constate ici que la distribution en facteur d'amplification des émetteurs est une gaussienne centrée autour de 150 avec un écart type de 49 (soit 30%). L'accord entre ce résultat et celui obtenu par les mesures individuelles sur une petite population d'émetteurs est excellent.

Cela confirme la relativement bonne homogénéité des émetteurs dans le réseau. Nous verrons dans le chapitre 4 l'impact de cette homogénéité sur l'émission d'un réseau et l'intérêt d'améliorer de manière significative celle-ci.

Autre résultat significatif: nous avons mesuré 278 émetteurs "actifs" sur cette carte sur normalement 304 émetteurs, soit une proportion de nanotubes émetteurs de 90% ce qui est très élevé et correspond à une densité de sites émetteurs de 900.000cm^{-2} . Cependant nous verrons dans le chapitre 4 que cette valeur est bien supérieure à ce que l'on obtient lorsque l'on réalise une mesure collective sur une cathode constituée de plusieurs émetteurs.

Ainsi par exemple, si l'on convertit les données de la Figure 3-19 qui donnaient $V_{\text{appl}}(x,y)$ à courant émis constant, en une cartographie $I(x,y)$ à champ appliqué constant, on obtient la Figure 3-22.

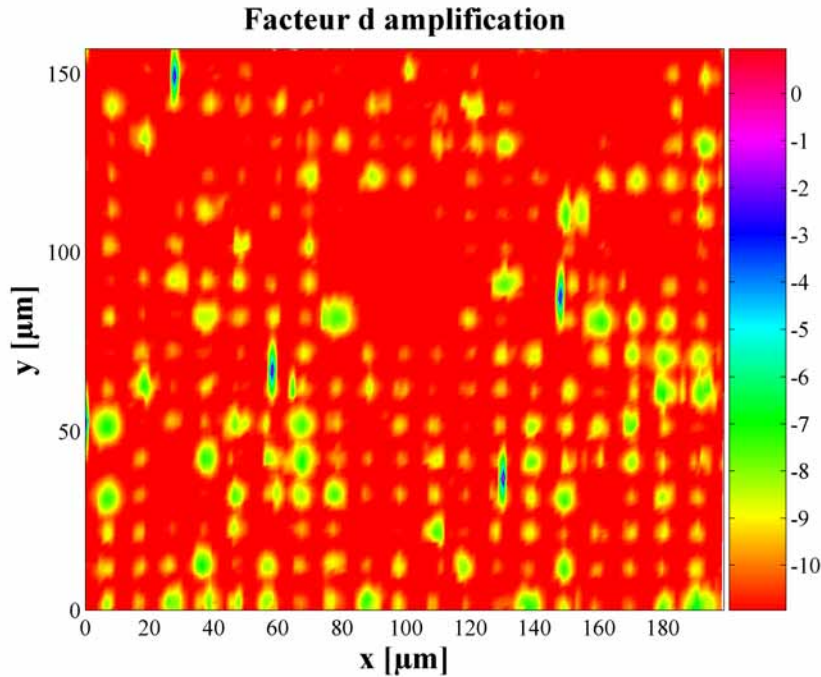


Figure 3-22: Données de la Figure 3-19 après conversion en $I(x,y)$ à champ appliqué constant (en utilisant l'équation de Fowler-Nordheim Équation 3-4).

On a ainsi représenté le courant émis pour un champ appliqué de $30\text{V}.\mu\text{m}^{-1}$ et l'on voit que l'émission n'est pas uniforme du tout (l'échelle est logarithmique). Une variation de 15% sur le facteur d'amplification induit une variation de courant de 100%. On comprend ainsi que la distribution des facteurs d'amplification de la Figure 3-21 induisent une grande variation du courant émis d'un émetteur à l'autre.

3.3.3. Conclusions

Deux conclusions peuvent être tirées de cette partie:

- D'une part, le SAFEM est un outil performant qui permet la mesure précise du facteur d'amplification d'un ou d'une collection d'émetteurs et de remonter à la distribution en facteur d'amplification des émetteurs dans un réseau (valeur moyenne et écart type).
- D'autre part, la relation établie entre le facteur d'amplification et le rapport d'aspect nous indique qu'il est possible de prédéterminer complètement le facteur d'amplification des émetteurs dans un réseau en fixant la taille des plots de catalyseur réalisés par lithographie (et donc le rayon des nanotubes) et le temps de croissance (et donc la longueur des nanotubes).

Le SAFEM permet de mesurer précisément le facteur d'amplification du champ électrique d'émetteurs individuels.

3.4. Densité d'émetteurs

3.4.1. Introduction

Dans le chapitre 2 (paragraphe 2.2.3), nous avons établi une relation, basée sur des simulations, entre le facteur d'amplification d'un nanotube dans un réseau et le pas entre les nanotubes (Équation 2-4). C'est cette relation qui nous a permis de conclure sur le fait que le pas optimum entre les nanotubes d'un réseau est 2 fois leur hauteur. Nous avons voulu vérifier cette formule de manière expérimentale grâce au SAFEM.

3.4.2. Les mesures

La possibilité de mesurer la distribution $N(\beta)$ sur un film d'émetteurs nous permet de vérifier expérimentalement les résultats obtenus par simulation de l'influence du rapport pas/longueur sur le facteur d'amplification d'un émetteur lorsqu'il est dans un réseau. Pour cela, nous avons ainsi fabriqué 5 réseaux d'émetteurs sur un même substrat (échantillon "*Spacing – TiN lift – 2''*"). Ces réseaux sont constitués d'émetteurs identiques de hauteur $5.5\mu\text{m}$ et possèdent un diamètre au sommet d'environ 25nm . La seule différence étant le pas entre ces émetteurs avec des pas de 1, 2, 6, 8 et $10\mu\text{m}$, voir Figure 3-23(a). La cartographie en β de l'échantillon est présentée sur la Figure 3-23(b).

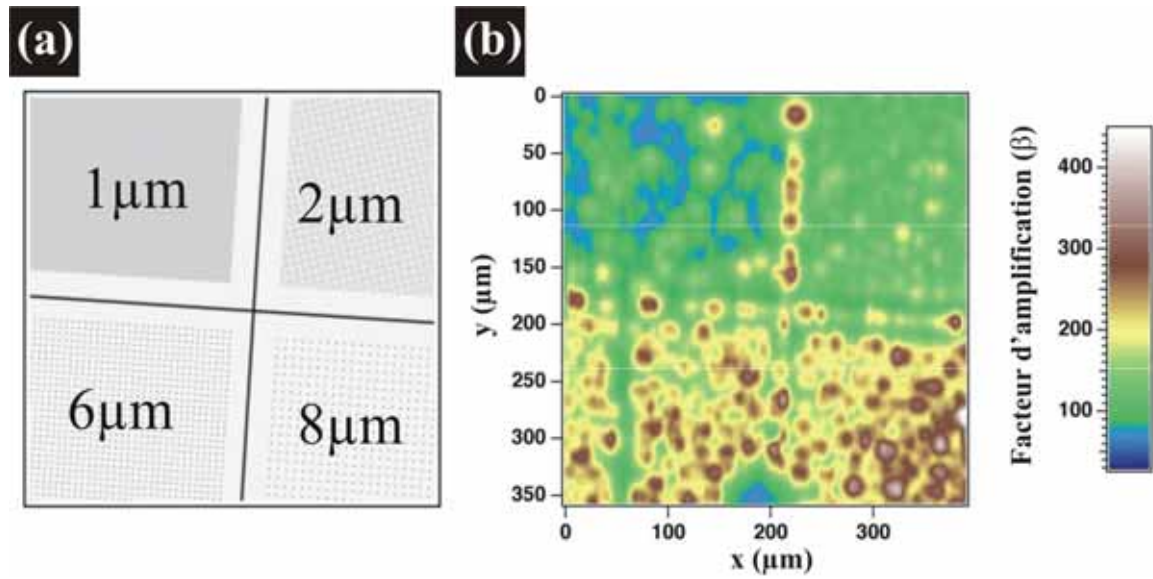


Figure 3-23: (a) 4 réseaux avec des pas différents. (b) Cartographie $\beta_{\text{SAFEM}}(x,y)$ sur 4 réseaux de nanotubes de carbone tous identiques mais possédant des pas différents.

3.4.3. Résultats

On a ainsi pu en déduire la distribution $N(\beta)$ sur ces différents réseaux, et nous avons tracé ces résultats expérimentaux sur la Figure 3-24 (carrés rouges). On a également tracé sur ce graphe une barre d'erreur qui correspond à l'écart type des mesures. La ligne continue représente l'approximation linéaire déduite des simulations (Équation 2-4). On constate un assez bon accord entre les points expérimentaux et la courbe théorique.

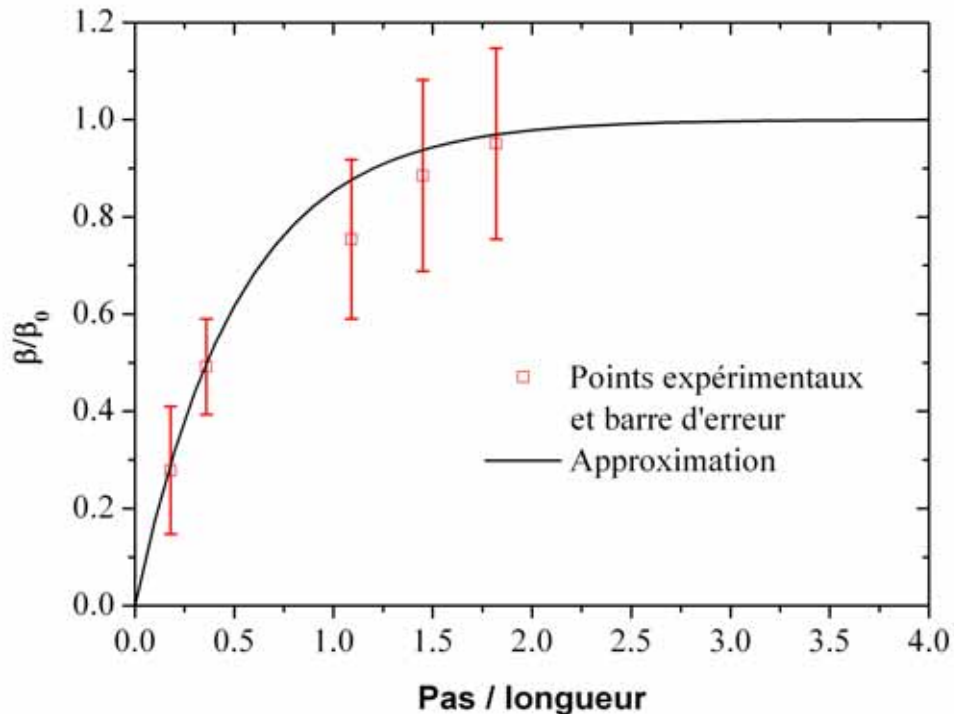


Figure 3-24: Rapport du facteur d'amplification mesuré dans le réseau et du facteur d'amplification déduit des observations MEB en fonction du rapport pas sur longueur dans le réseau.

3.4.4. Conclusion

Ces mesures et leur bon accord avec l'expression issue des simulations nous confirment le fait que pour un rapport pas/longueur supérieur à 2, le facteur d'amplification d'un nanotube dans le réseau est à peu près égal à celui s'il était isolé. En revanche, celui-ci diminue rapidement pour un rapport inférieur à 2.

Cela est encore confirmé sur la Figure 3-25 qui représente 5 cartographies $I(x,y)$ réalisées à 5 champs électriques appliqués de 14, 17, 20, 23 et 26 V. μm^{-1} . Plus le pas est important et plus le facteur d'amplification est élevé (peu ou pas d'écrantage).

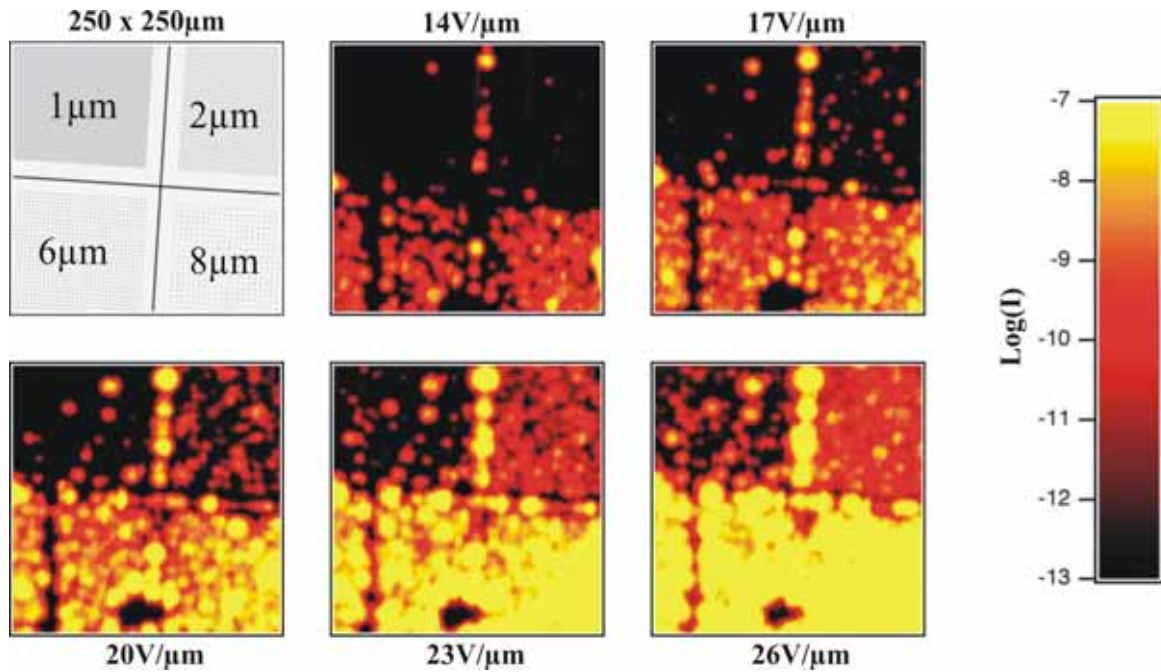


Figure 3-25: 5 cartographies $I(x,y)$ réalisées pour 5 champs électriques appliqués de 14, 17, 20, 23 et 26 V. μm^{-1} .

Cela confirme que le pas optimal entre deux nanotubes dans un réseau doit être égal à deux fois leur longueur [39].

Après avoir déduit de ces mesures individuelles, des caractéristiques globales sur le comportement d'un émetteur lorsqu'il est dans un réseau, il nous reste à étudier le comportement plus qualitatif d'un émetteur individuel et notamment son comportement à forts courants émis.

3.5. Courant maximum et mécanismes de dégradation

3.5.1. Introduction

Les mesures présentées ici ont été réalisées sur l'échantillon "*dots – TiN lift – 50 μm – 4''*" qui n'a subi aucun post-traitement après croissance. La longueur des nanotubes sur cet échantillon est d'environ 5 μm et le diamètre au sommet moyen est de 50nm.

A faibles tensions appliquées (c'est à dire faibles champs appliqués) et faibles courants émis, les points expérimentaux peuvent être approchés parfaitement par la formule de Fowler-Nordheim (Équation 3-3) comme le montre la Figure 3-26.

En revanche pour des tensions appliquées plus fortes et pour des courants supérieurs à 0.1 μA , on observe une saturation du courant émis. Plus on augmente la tension et donc le

courant émis, et plus le courant s'écarte de la caractéristique de Fowler-Nordheim (voir Figure 3-26).

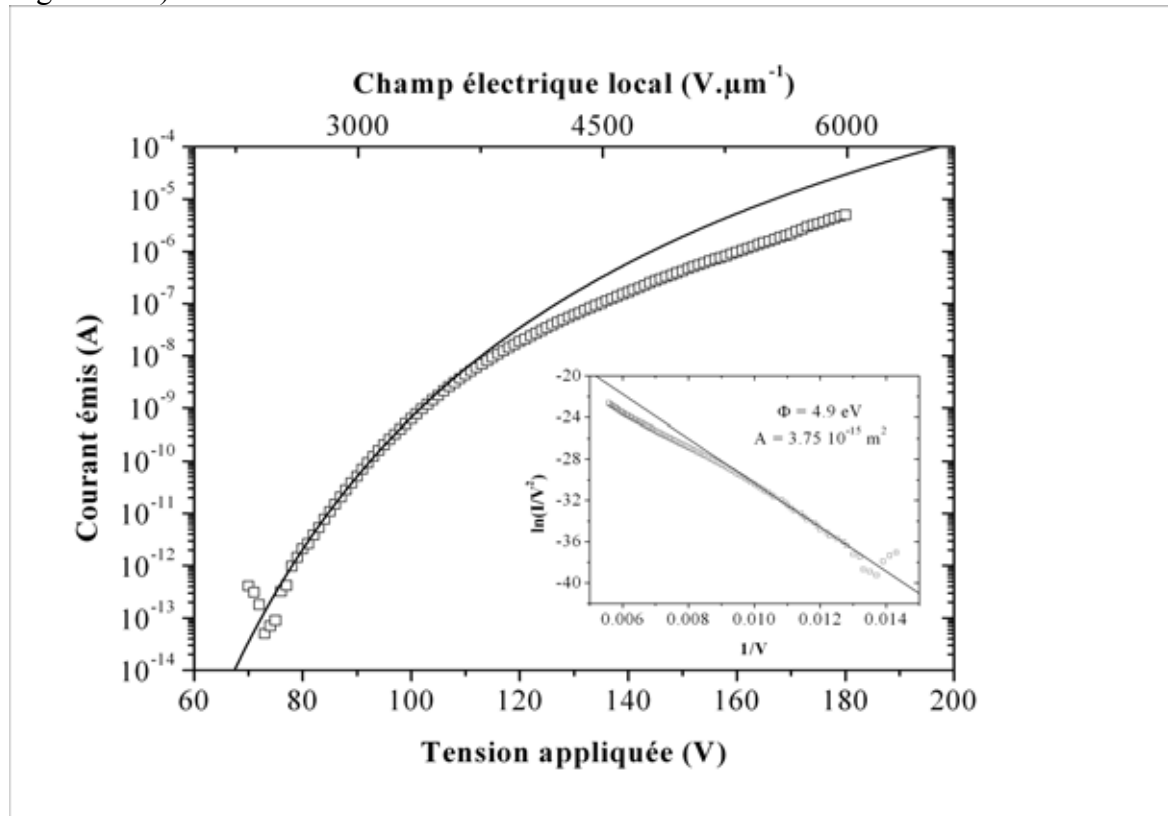


Figure 3-26: Caractéristique I-V et I- E_{local} avec un courant maximal de $8\mu\text{A}$.

Comme nous l'avons vu dans l'état de l'art réalisé au chapitre 2 (2.2.3), ce phénomène est largement observé aussi bien sur des émetteurs individuels que sur des films d'émetteurs. Cette saturation du courant émis peut limiter le courant maximum que peut émettre un nanotube de carbone si elle est due à une chute de potentiel. En effet, le passage d'un courant trop important dans un nanotube lié à une chute de potentiel implique une dissipation de chaleur (par effet Joule) et donc une élévation de température qui peut le détruire.

Dans cette partie, nous nous proposons tout d'abord d'étudier la saturation du courant émis pour comprendre son origine et ses effets sur le courant maximum que peut émettre un nanotube. Les mécanismes de destruction seront également évoqués.

3.5.2. Les mesures

Conditionnement

La saturation du courant émis, observée largement dans la littérature à la fois sur des nanotubes de carbone individuels et sur des films de nanotubes de carbone, est souvent attribuée à la présence d'adsorbats [40, 41]. La présence d'un adsorbat à l'extrémité du nanotube favorise en effet l'émission à faible champ appliqué (voir partie théorique en début de ce chapitre: effet tunnel résonant). Mais à fort champ appliqué, ces adsorbats sont éliminés [41, 40], on perd alors le "bénéfice" de leur présence, et la courbe apparaît comme étant saturée. De plus, la présence de ceux-ci rend le courant instable et non reproductible.

On applique ce conditionnement jusqu'à obtenir une caractéristique $I - V$ reproductible. [41].

Nous illustrons ce traitement sur la Figure 3-27 sur laquelle on a représenté 9 courbes successives $I - E_{appl}$ (désormais nous tracerons systématiquement le courant en fonction du champ électrique appliqué) mesurées sur un même nanotube. Les 4 premières courbes (en noir) ont été obtenues en augmentant progressivement la tension jusqu'à l'obtention d'un courant de 1 puis 5 μA . Ces courbes sont instables avec un seuil et une caractéristique qui varient à chaque mesure. Cela est caractéristique de la présence d'adsorbats au sommet du nanotube. En revanche, la 5^e courbe (en rouge) est plus régulière et l'on constate que les 4 courbes suivantes (en rouge) se superposent quasi-parfaitement et sont parfaitement stables.

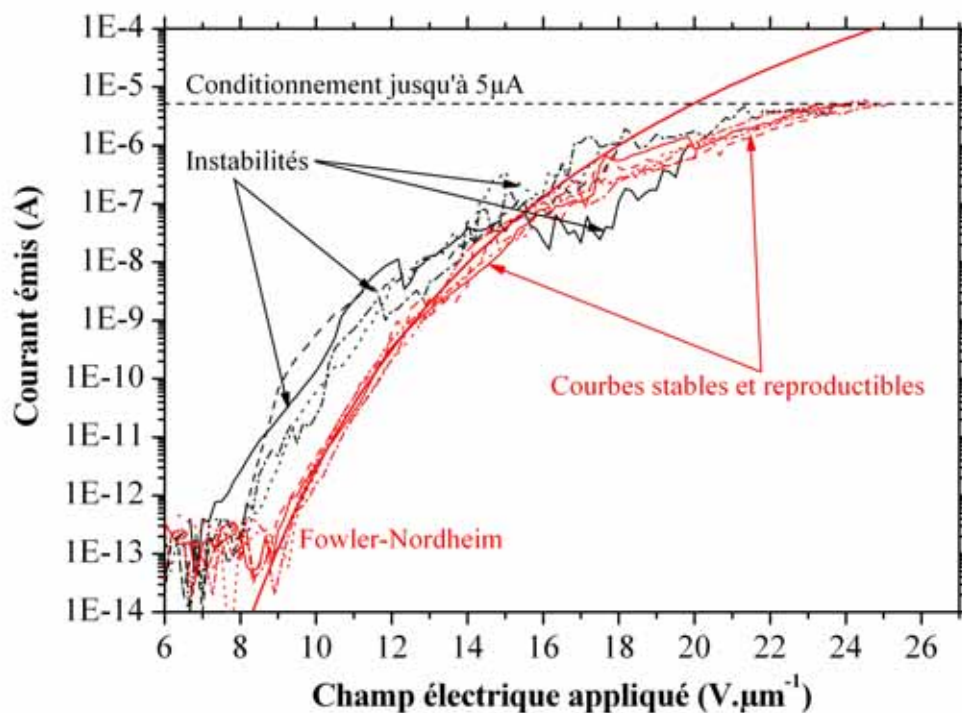


Figure 3-27: 9 courbes successives réalisées sur un même nanotube de carbone. Après conditionnement jusqu'à 5 μA , on mesure des caractéristiques stables et reproductibles.

Ce conditionnement nous assure qu'il n'y a plus d'adsorbats à la surface du nanotube de carbone. Cependant, les caractéristiques $I - E_{appl}$ obtenues après ce traitement présentent clairement une saturation du courant émis qui est parfaitement reproductible et met donc en jeu un autre phénomène.

Saturation du courant émis

Comme nous venons de le voir, les courbes d'émission après conditionnement sont parfaitement stables et reproductibles mais elles présentent une saturation du courant émis pour des courants supérieurs à 0.1 μA . Nous avons mesuré cette saturation du courant émis sur plusieurs nanotubes d'un même réseau (voir Figure 3-28). Cette saturation est d'ailleurs bien reproductible sur des cycles successifs.

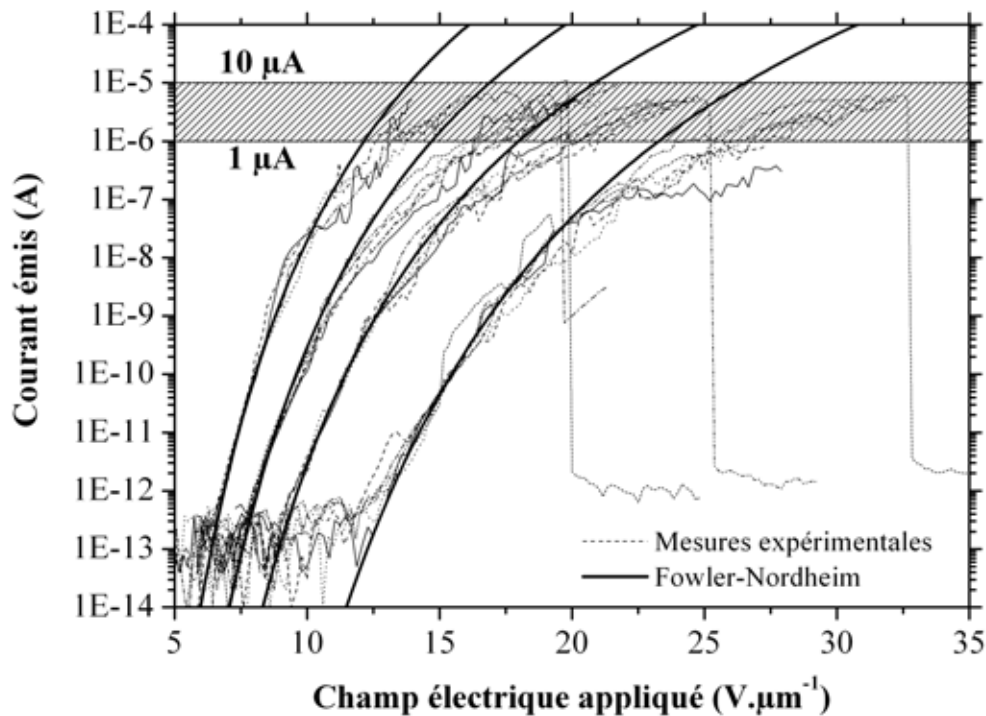


Figure 3-28: Courbes expérimentales $I-E_{\text{appl}}$ mesurées sur différents émetteurs du même réseau et approximations Fowler-Nordheim. On voit que ces courbes saturent toutes à partir de ~ 10 - 100 nA et que le courant maximal est compris entre 1 et $10 \mu\text{A}$.

D'autre part, nous avons constaté que le courant maximum que pouvait émettre ces nanotubes avant leur dégradation était compris entre 1 et $10 \mu\text{A}$. Cette dégradation est abrupte et irréversible.

Remarque: On voit de plus sur la Figure 3-28, qu'après destruction du nanotube, le courant chute à ~ 1 pA ce qui correspond au niveau de bruit et ce qui justifie que l'on mesure un seul et unique nanotube.

Hypothèses

La saturation du courant est induite par une chute de potentiel qui fait qu'à forts courants émis, le nanotube se charge et ne bénéficie plus d'une amplification maximale du champ électrique. Une explication de l'existence de cette chute de potentiel, avancée dans la littérature, est la présence d'une résistance en série avec l'émetteur induite par exemple par un mauvais contact électrique entre le nanotube et le substrat [42].

Une autre explication est que cette chute de potentiel ait lieu tout au long du nanotube. En effet, une mauvaise conductivité (les nanotubes multi-parois déposés par PECVD sont en effet pleins de défauts) pourrait créer également une chute de potentiel.

Pour quantifier l'effet de ces 2 chutes de potentiel, nous avons effectué des simulations numériques avec donc comme hypothèses de départ: la chute de potentiel peut apparaître à deux endroits : (1) soit au niveau du contact entre le nanotube et le substrat (barrière de diffusion TiN), (2) soit le long du nanotube de carbone (mauvaise conductivité du nanotube).

Simulations

Pour étudier l'effet de ces deux chutes de potentiel, nous avons ainsi effectué des simulations avec le logiciel CPO de ces différents cas. Nous avons ainsi simulé le système

constitué d'un nanotube et d'une anode dans trois configurations : (a) tout d'abord sans aucune chute de potentiel, (b) avec une chute de potentiel localisée au niveau du contact nanotube/substrat, (c) avec une chute de potentiel le long du nanotube. Les résultats (tracé des lignes équipotentiels) se trouvent sur la Figure 3-29. Dans le premier cas (a), on constate qu'il y a tassement des équipotentiels qui passent toutes au dessus du nanotube, il en résulte une amplification du champ par un facteur β_0 (facteur d'amplification, voir chapitre 2). Dans le cas (b) où on introduit une chute de potentiel ΔV au pied du nanotube, on constate que seulement les équipotentiels supérieures à ΔV passent au dessus du nanotube. Cette situation est équivalente au cas d'un nanotube dont la longueur effective serait plus petite. Ainsi, le facteur d'amplification est réduit comparé au cas (a) et vaut $\beta_{\Delta V}$.

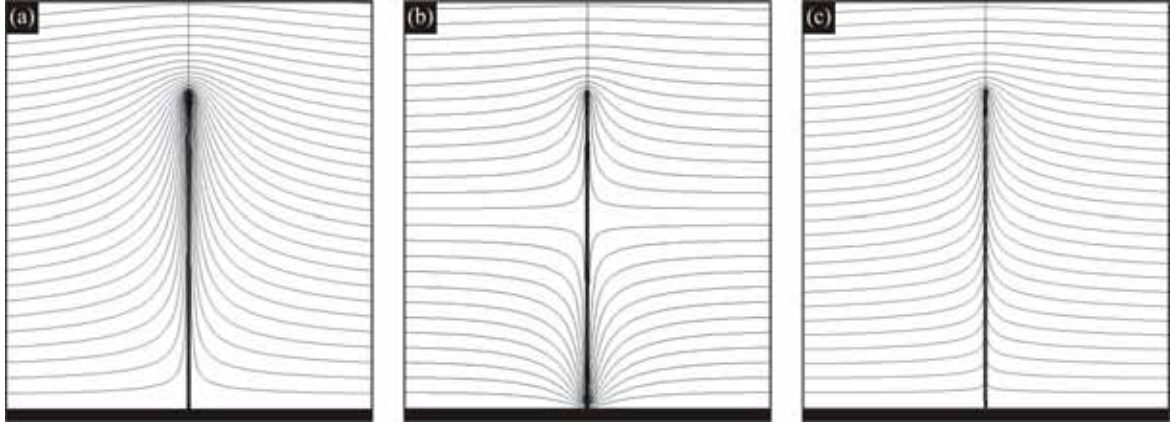


Figure 3-29: Tracés des lignes équipotentiels (a) sans chute de potentiel, (b) avec une chute de potentiel au pied du nanotube, (c) avec une chute de potentiel tout au long du nanotube.

On a déterminé $\beta_{\Delta V}$ pour différentes valeurs de ΔV et nous avons trouvé une dépendance linéaire (Figure 3-30). En étudiant différentes géométries du système, nous en avons déduit la relation suivante:

$$\frac{\beta_{\Delta V}}{\beta_0} = 1 - \alpha \frac{\Delta V}{l E_{appl}}$$

Équation 3-11: Evolution du facteur d'amplification en fonction de la chute de potentiel.

Où ΔV est la chute de potentielle (en V), l la longueur du nanotube (en μm), E_{appl} le champ électrique appliqué (en $\text{V} \cdot \mu\text{m}^{-1}$) et α une constante qui vaut 0.92. Dans le cas (c) où la chute de potentielle est répartie sur la longueur du nanotube, on voit que des équipotentiels passent à travers la nanotube, le facteur d'amplification est également réduit et nous avons trouvé la même dépendance linéaire (Figure 3-30) mais avec α qui vaut 1.

On constate ainsi qu'une chute de potentiel au niveau du contact nanotube/substrat ou le long du nanotube a quasiment le même effet sur le facteur d'amplification et donc sur la caractéristique $I - E_{appl}$ d'émission de champ.

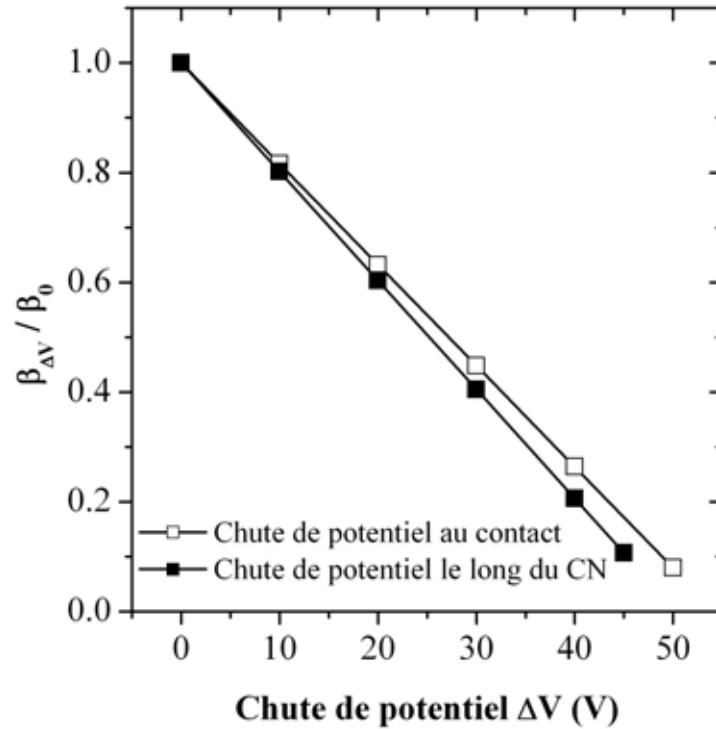
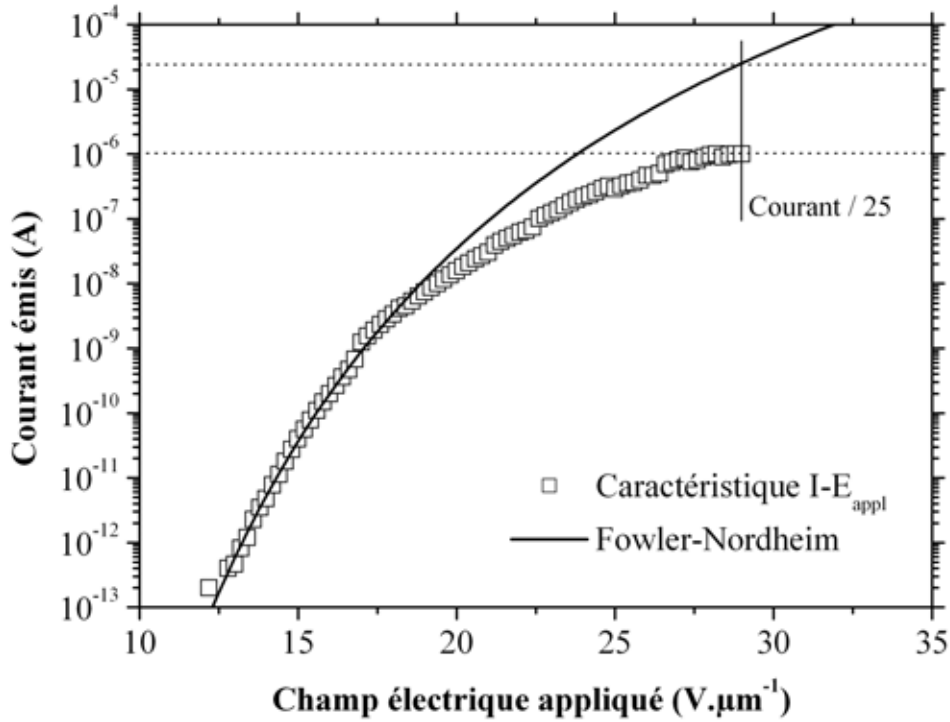


Figure 3-30: Evolution du facteur d'amplification en fonction de la chute de potentiel et de sa localisation.

Application et validité du modèle

Il est donc possible en utilisant l'équation de Fowler-Nordheim (Équation 3-4) et cette dernière équation donnant le facteur d'amplification en fonction de la chute de potentiel (Équation 3-11) de calculer à partir de la courbe expérimentale, la chute de potentiel existant dans le nanotube. Pour valider le modèle, il faut ensuite vérifier que cette chute de potentiel existe effectivement au bout du nanotube en la mesurant (par contact direct avec le nanotube).

Pour faire cela, nous avons mesuré tout d'abord la caractéristique d'émission de champ sur un émetteur jusqu'à une valeur de $1\mu A$ (pour ne pas détruire ou dégrader l'émetteur) après l'avoir conditionné pour obtenir une courbe bien reproductible, voir Figure 3-31. Sur cette courbe $I_{mesure}(E_{appl})$, on observe bien la saturation à partir d'un courant d'environ $10nA$ et ce jusqu'à $1\mu A$. On voit également que sans cette saturation, le courant émis à champ égal devrait être multiplié par 25 (par rapport à la courbe de Fowler-Nordheim).


 Figure 3-31: Caractéristique I- E_{appl} sur un nanotube de carbone.

On a tracé également sur cette figure, l'approximation par la formule de Fowler-Nordheim $I_{F-N}(E_{appl})$ qui nous donne à faibles champs électriques appliqués, un facteur d'amplification de 132. Le rapport d'aspect déduit de cette mesure est donc de 197 ce qui est en bon accord avec les dimensions des nanotubes de ce réseau (5 μm de long et 50nm de diamètre). Pour calculer la chute de potentiel, il suffit alors de résoudre le système suivant:

$$\begin{cases} I_{mesure}(E_{appl}) \\ I_{F-N}(E_{appl}) \\ \beta(\Delta V) \end{cases}$$

C'est à dire qu'on déduit tout d'abord les paramètres de Fowler-Nordheim des mesures à bas champs appliqués et faibles courants émis. Ensuite, on calcule en utilisant l'Équation 3-11, la chute de potentiel qui doit exister dans le nanotube (c'est à dire qu'on calcule le facteur d'amplification réduit) pour obtenir le courant émis par le nanotube (qui est plus faible que celui prévu par Fowler-Nordheim).

Les résultats se trouvent sur la Figure 3-32 (avec $\alpha = 1$). On a calculé que la chute de potentiel varie entre 0 et 4.5V (chute de potentiel le long du nanotube, $\alpha = 1$) ou entre 0 et 5V (chute de potentiel au niveau du contact, $\alpha = 0$) quand le courant varie entre 10^{-10} et 10^{-6} A.

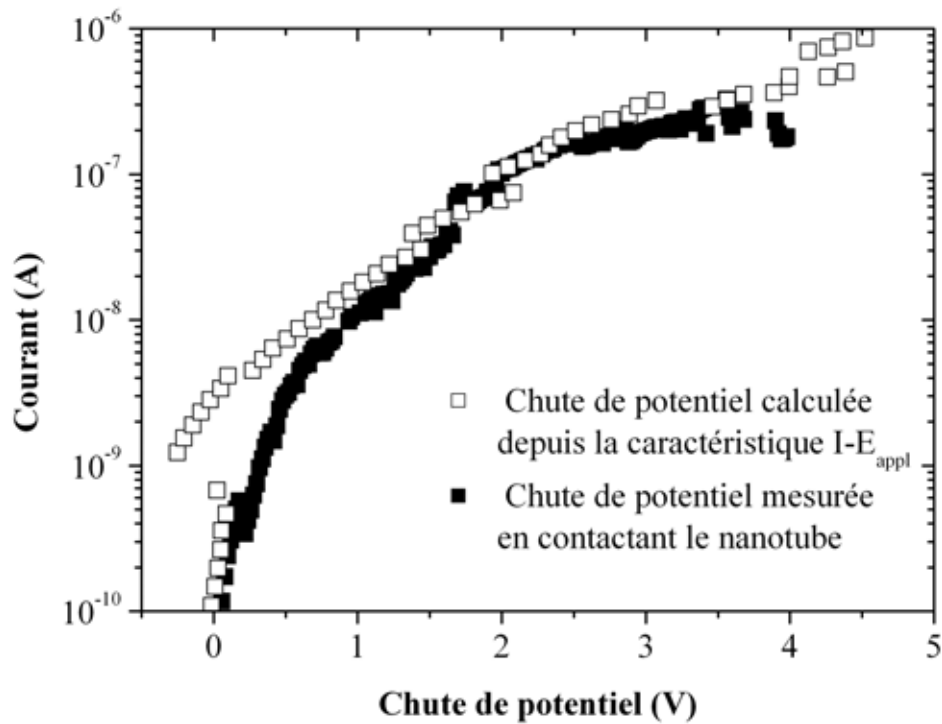


Figure 3-32: Courant traversant le nanotube en fonction de la chute de potentiel.

Pour vérifier la validité de l'Équation 3-11, nous avons alors approché pas à pas l'anode de la surface de l'échantillon jusqu'à établir un contact avec le nanotube, Figure 3-33. Sur la Figure 3-33(a), est représenté le cas où l'on établit un contact vraiment à la verticale du nanotube (en descendant petit à petit et en se recentrant à chaque fois) mais ce contact s'avère assez instable et on perd le contact assez vite. Sur la Figure 3-33(b), est représenté le cas que l'on a appliqué en général d'un contact légèrement sur le côté du nanotube ce qui permet en général de rester plus longtemps en contact pour faire la mesure.

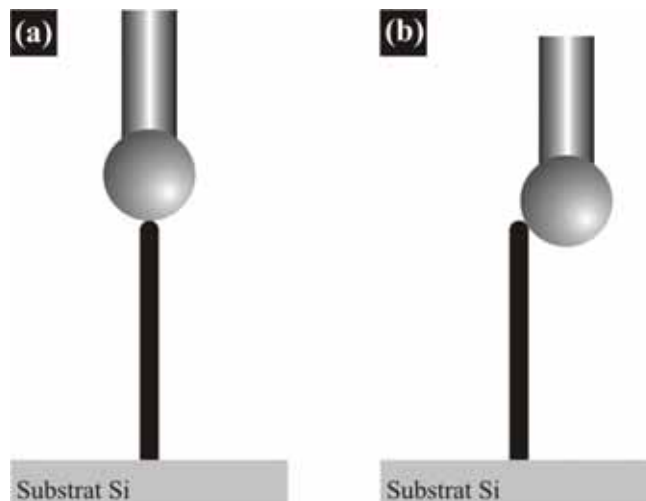


Figure 3-33: (a) Contact avec l'extrémité du nanotube. (b) Contact sur le côté.

De cette façon, il nous a été possible de mesurer directement la caractéristique de conduction I-V sur ce même nanotube de carbone, reportée également sur la Figure 3-32. La chute de potentiel mesurée est en bonne approximation avec la chute de potentiel

déduite de la caractéristique d'émission de champ ce qui prouve la validité de notre modèle.

Analyse des résultats avant post-traitement

L'effet est ici particulièrement important car la chute de potentiel, quelques V pour quelques μA de courant d'émission, à travers un nanotube de quelques μm de long, génère un champ électrique "inhibiteur" du même ordre de grandeur que le champ électrique appliqué (quelques $\text{V}/\mu\text{m}$). D'après les nombreuses courbes d'émission de champ mesurées sur des nanotubes de carbone, nous en avons déduit que pour un courant d'émission de $10\mu\text{A}$, la chute de potentiel est d'environ 10V.

D'après ces mesures en contact, on en déduit que la résistance totale entre le substrat et l'extrémité du nanotube est de $\sim 100\text{M}\Omega$ à 1V soit la conductivité du nanotube est d'environ $0.3\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$. Si les nanotubes étaient parfaitement cristallisés après croissance par PECVD, il devrait avoir une conductivité proche de celle du graphite ($10^{-4}\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$) et une résistance d'environ $\sim 3\text{k}\Omega$. Une telle résistance ne générerait qu'une très faible chute de potentiel ($\sim \text{mV}$) pour des courants émis de l'ordre du μA .

Cela voudrait donc dire que la chute de potentiel que nous mesurons survient uniquement à l'interface nanotube/substrat. Cependant, une telle chute de potentiel semble importante pour se développer seulement à l'interface entre 8nm de TiN et le nanotube. Ainsi, il semble que la chute de potentiel se développe à la fois au contact et le long du nanotube.

Cette chute de potentiel élevée peut provoquer une élévation de température qui peut détruire le nanotube (voir paragraphe suivant), donc pour améliorer les propriétés d'émission de champ, nous avons voulu supprimer ou diminuer cette chute de potentiel. Pour améliorer à la fois le contact et la cristallinité des tubes, nous avons choisi d'étudier l'effet d'un recuit sous vide.

Suppression de la saturation par un recuit sous vide

Pour améliorer les performances d'émission de champ des nanotubes de carbone, nous avons appliqué un traitement post-croissance à ces nanotubes qui consiste en un recuit sous vide (10^{-6}mbar) à haute température (850°C). De nombreuses conditions de recuit ont été testées, tout d'abord pour ne pas dégrader les nanotubes mais aussi pour qu'il y ait un effet quantifiable sur les propriétés d'émission de champ. On présente ici les résultats obtenus sur un échantillon traité par le recuit qui a montré les meilleurs résultats.

Nous avons donc mesuré les caractéristiques d'émission de champ de ces nanotubes. Des mesures obtenues sur 4 nanotubes sont présentées sur la Figure 3-34. On peut tirer deux conclusions de celles-ci.

Tout d'abord, les courbes saturent uniquement pour des courants supérieurs à quelques $0.1\text{-}1\mu\text{A}$ et la saturation est moins prononcée.

De plus le courant maximal que peut émettre les nanotubes après recuit se situe entre 10 et $100\mu\text{A}$ (on a mesuré $120\mu\text{A}$ sur un émetteur ce qui correspond à une densité de courant de $6.10^6\text{A}.\text{cm}^{-2}$ pour un nanotube de diamètre 50nm!). Le courant maximal a ainsi été amélioré d'un facteur 10 ce qui est énorme.

A ce jour, notre technologie de croissance et de recuit à haute température est la seule qui permet de fabriquer des réseaux d'émetteurs individuels, chacun étant capable d'émettre un courant de $100\mu\text{A}$.

Ce résultat laisse entrevoir la possibilité de fabriquer des cathodes pouvant émettre jusqu'à $100\text{A}.\text{cm}^{-2}$ (en considérant un réseau de $500\times 500\mu\text{m}^2$ de nanotubes de $5\mu\text{m}$ de long et donc espacés de $10\mu\text{m}$ soit 2500 émetteurs).

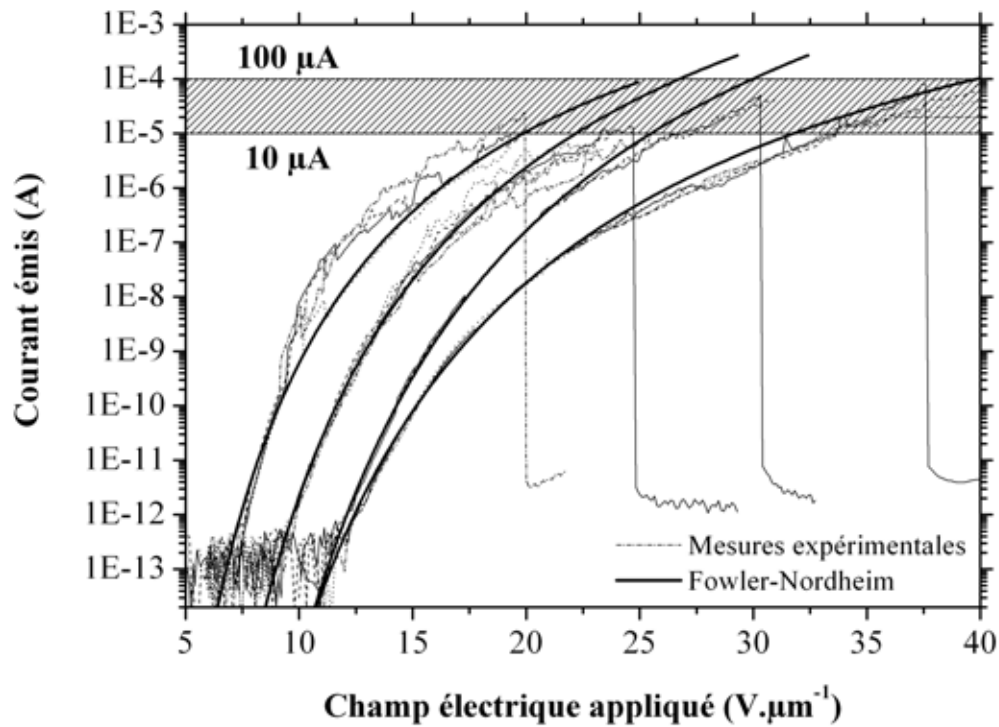


Figure 3-34: Courbes expérimentales $I-E_{\text{appl}}$ mesurées sur différents émetteurs du même réseau et approximations Fowler-Nordheim. On voit que ces courbes saturent légèrement à partir de $\sim 0.1-1 \mu\text{A}$ et que le courant maximal est compris entre 10 et $100 \mu\text{A}$

Pour quantifier la chute de potentiel dans les nanotubes après recuit, nous avons réalisé la même expérimentation que précédemment, c'est à dire émission de champ puis mesure en contact.

Comme on peut le voir sur la Figure 3-35, la caractéristique d'émission de champ (mesurée jusqu'à $40 \mu\text{A}$ pour ne pas dégrader l'émetteur) ne sature quasiment pas jusqu'à $10 \mu\text{A}$ puis elle sature légèrement entre 10 et $50 \mu\text{A}$. Il est ainsi possible d'approcher la courbe expérimentale par Fowler-Nordheim sur 8 ordres de grandeur.

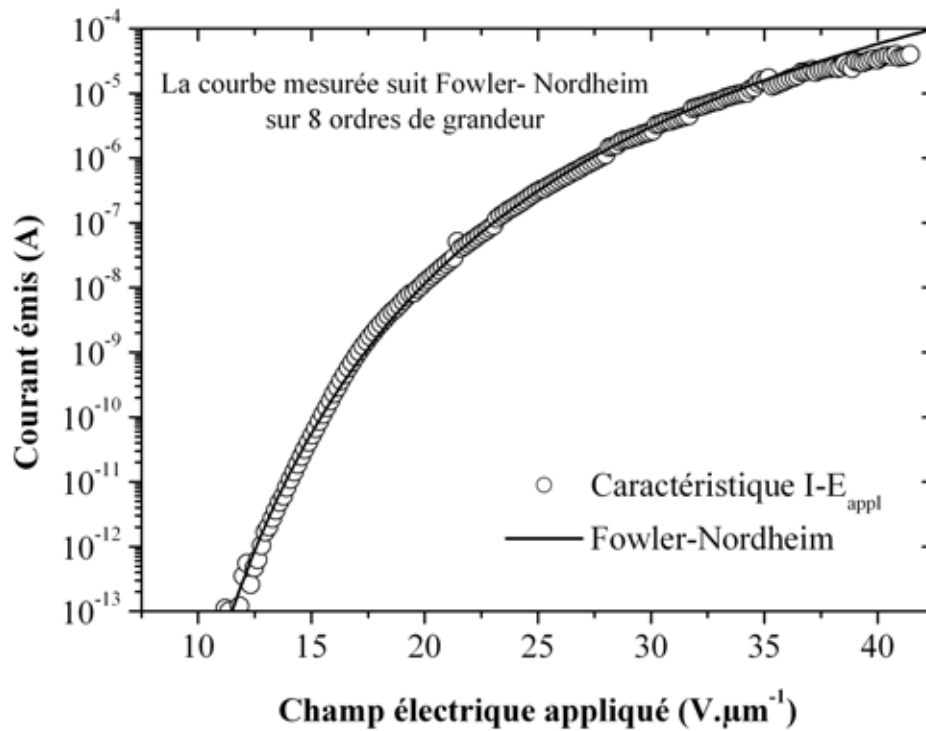


Figure 3-35 : Caractéristique d'émission de champ I-E_{appl} mesurée sur un nanotube de carbone individuel après recuit sous vide à 850°C.

De cette mesure en émission de champ, nous en avons déterminé la chute de potentiel en fonction du courant émis, voir Figure 3-36.

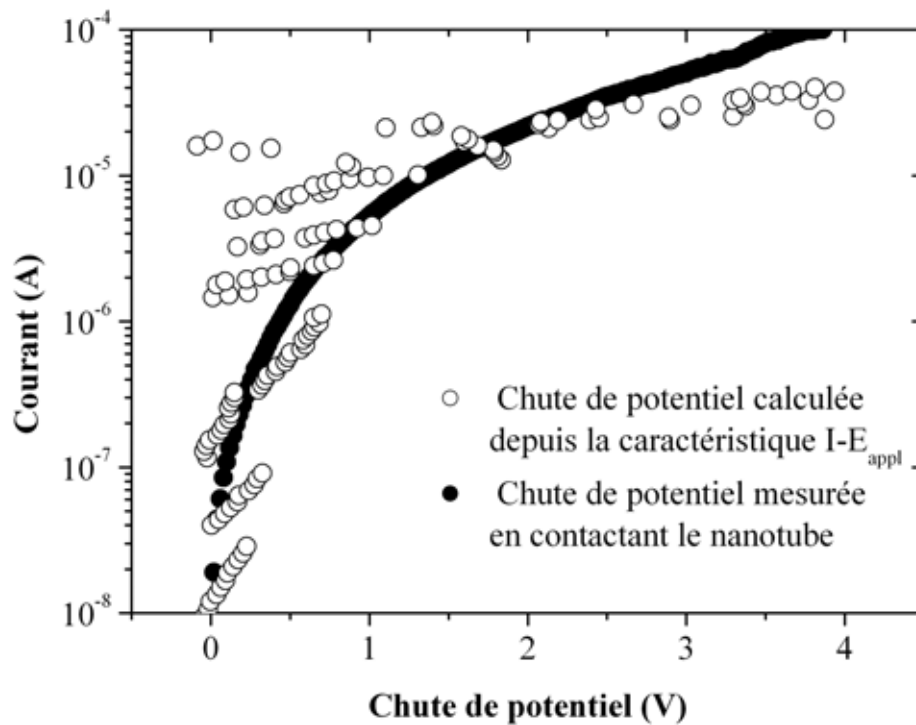


Figure 3-36: Courant traversant le nanotube en fonction de la chute de potentiel.

Les valeurs calculées sont une fois de plus en parfait accord avec les valeurs mesurées directement en contact, voir Figure 3-36.

Analyse des résultats après post-traitement

Cette chute de potentiel varie entre 0 et 4V pour des courants entre 10^{-8} et $5 \cdot 10^{-5}$ A. On constate que pour une même tension, le courant traversant un nanotube recuit est trois ordres de grandeur plus grand que celui traversant un nanotube n'ayant pas subi ce post-traitement. La résistance totale entre le substrat et l'extrémité du nanotube est de $100\text{k}\Omega$ à 1V et donc la conductivité est de $3 \cdot 10^2 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Cette amélioration passe par un meilleur contact nanotube/substrat après recuit mais également par une amélioration certaine (Figure 3-37) de la qualité cristalline des nanotubes et donc de leur conductivité électrique.

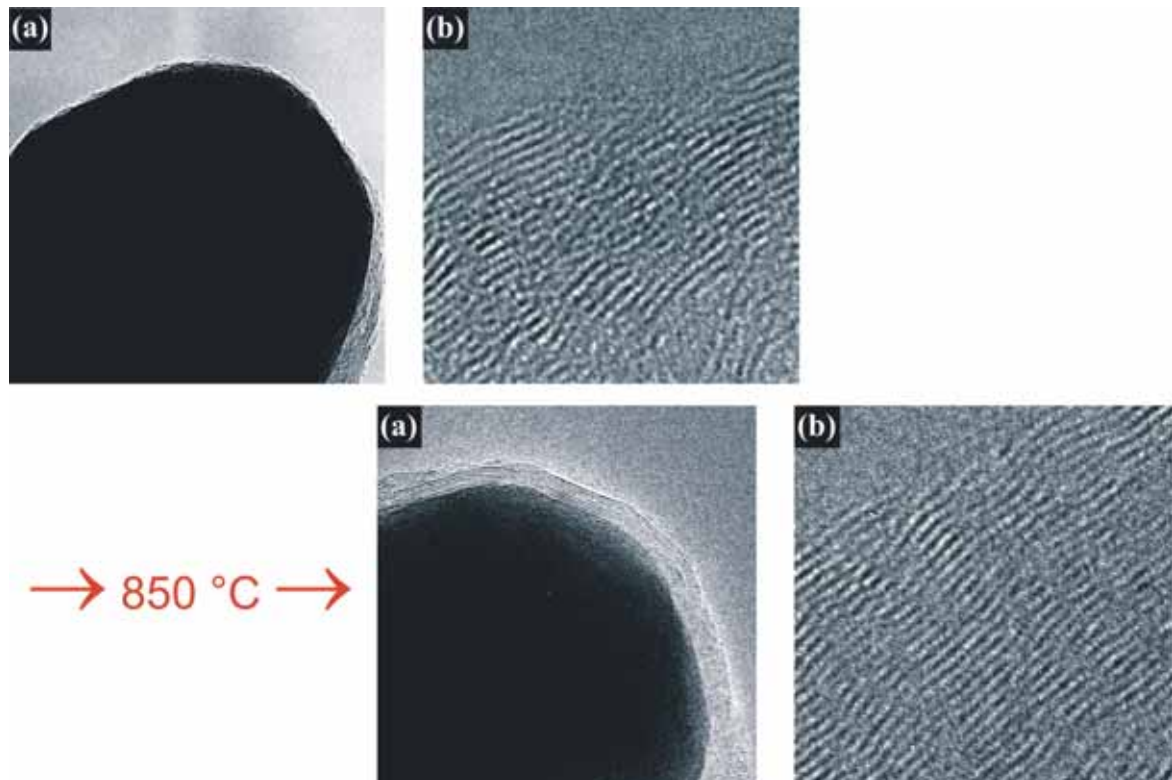


Figure 3-37: Effet du recuit sur la cristallinité des nanotubes.

Nous n'avons pas encore quantifié l'effet du recuit sur le contact mais une étude au TEM du contact nanotube/substrat avant et après recuit est en cours.

3.5.3. Mécanismes de dégradation

Plusieurs mécanismes de dégradation des nanotubes de carbone ont été évoqués dans la littérature comme le raccourcissement progressif du nanotube au cours du temps [43] ou la dégradation feuillet après feuillet dû au passage de courants trop élevés [44]. Mais ces mécanismes sont graduels alors que dans notre cas, la destruction est toujours abrupte. Des mécanismes de dégradations abruptes ont également été évoqués tels que l'arrachement mécanique (au niveau du pied) dû aux forces électrostatiques s'exerçant sur la nanotube [45], à l'augmentation de la température au niveau du contact nanotube/substrat qui peut dépasser la température de fusion du substrat [45], ou encore à un arc électrique [46, 47] provoqué par l'évaporation assistée par champ électrique du

nanotube de carbone (ce qui crée un chemin de conduction entre le nanotube et l'anode et provoque le déclenchement de l'arc).

Dans notre situation où la destruction est abrupte, nous avons voulu savoir quel mécanisme était en jeu.

Arrachement mécanique

Pour vérifier quelle pouvait être la cause de la dégradation de nos émetteurs, nous avons tout d'abord vérifié leur résistance à l'arrachement mécanique. Pour dissocier ce mécanisme de dégradation de celui du passage d'un fort courant, nous avons inversé la polarité de l'anode de façon à exercer la même force qu'en polarité positive mais sans émission de courant par le nanotube (la force est proportionnelle au carré du champ électrique). Les résultats sont présentés sur la Figure 3-38.

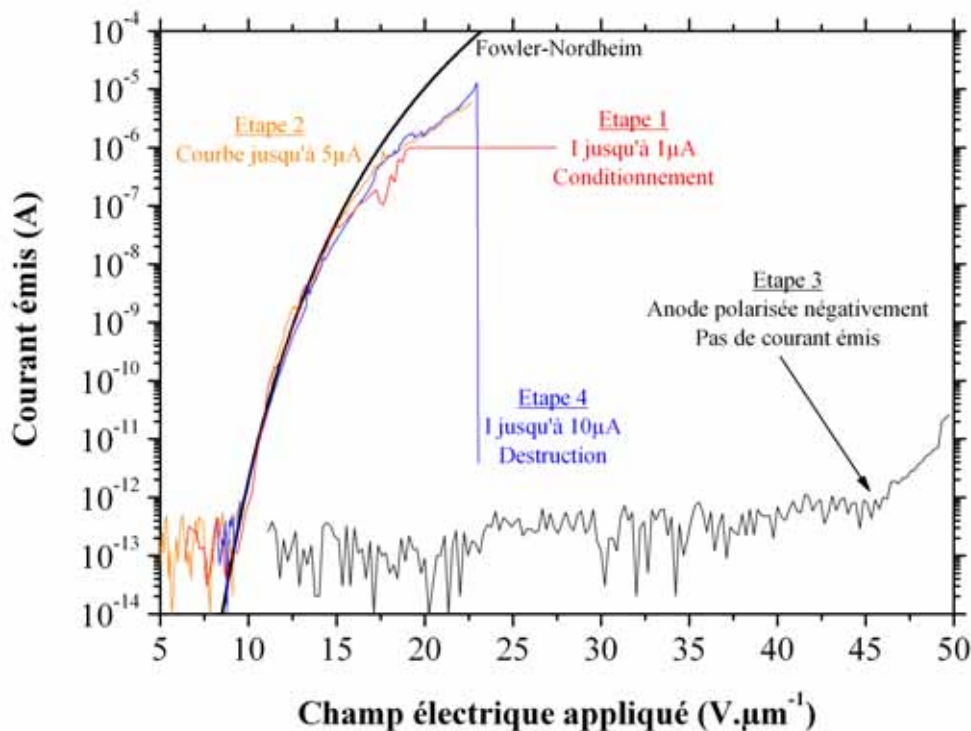


Figure 3-38: Résistance du nanotube à la force électrostatique.

Après une première étape de conditionnement (en rouge) du nanotube réalisée en appliquant des cycles successifs de tension et en limitant le courant d'émission à $1\mu\text{A}$, nous avons dans une deuxième étape mesuré la caractéristique d'émission de champ de ce nanotube jusqu'à $5\mu\text{A}$ (en jaune) pour ne pas le dégrader. La troisième étape a alors consisté à inverser la polarité de l'anode et à appliquer un champ électrique jusqu'à $50\text{V}.\mu\text{m}^{-1}$ (en noir). Enfin, dans la quatrième et dernière étape, nous avons mesuré à nouveau la caractéristique d'émission de champ de ce même nanotube (en bleu).

Comme on peut le voir, les caractéristiques avant et après sont identiques ce qui montre que ces nanotubes ont résisté à la force mécanique (électrostatique).

Observation des nanotubes après destruction

Après avoir effectué des mesures forts courants sur cet échantillon (non recuit), nous l'avons observé au microscope électronique pour analyser la zone autour des nanotubes détruits. Sur la Figure 3-39(a), on a représenté la cartographie $\beta(x,y)$ des émetteurs du

réseau ainsi que les emplacements où on eut lieu les décharges et les destructions suite aux mesures. Ces nanotubes sont espacés de $50\mu\text{m}$ et on peut voir dans le coin en haut à droite une zone plus dense de nanotubes. La Figure 3-39(b) est l'image MEB de cette même zone après les mesures en émission de champ. On retrouve bien nos émetteurs tels que représentés dans le scanning, les zones noircies correspondant aux destructions. La Figure 3-39(c) montre un agrandissement d'une zone après destruction du nanotube. On constate la présence d'un cratère circulaire de $10\mu\text{m}$ de diamètre où le silicium est fondu et ce au niveau de l'emplacement initial des nanotubes. Cela semble indiquer que la dégradation est due à une élévation importante de la température.

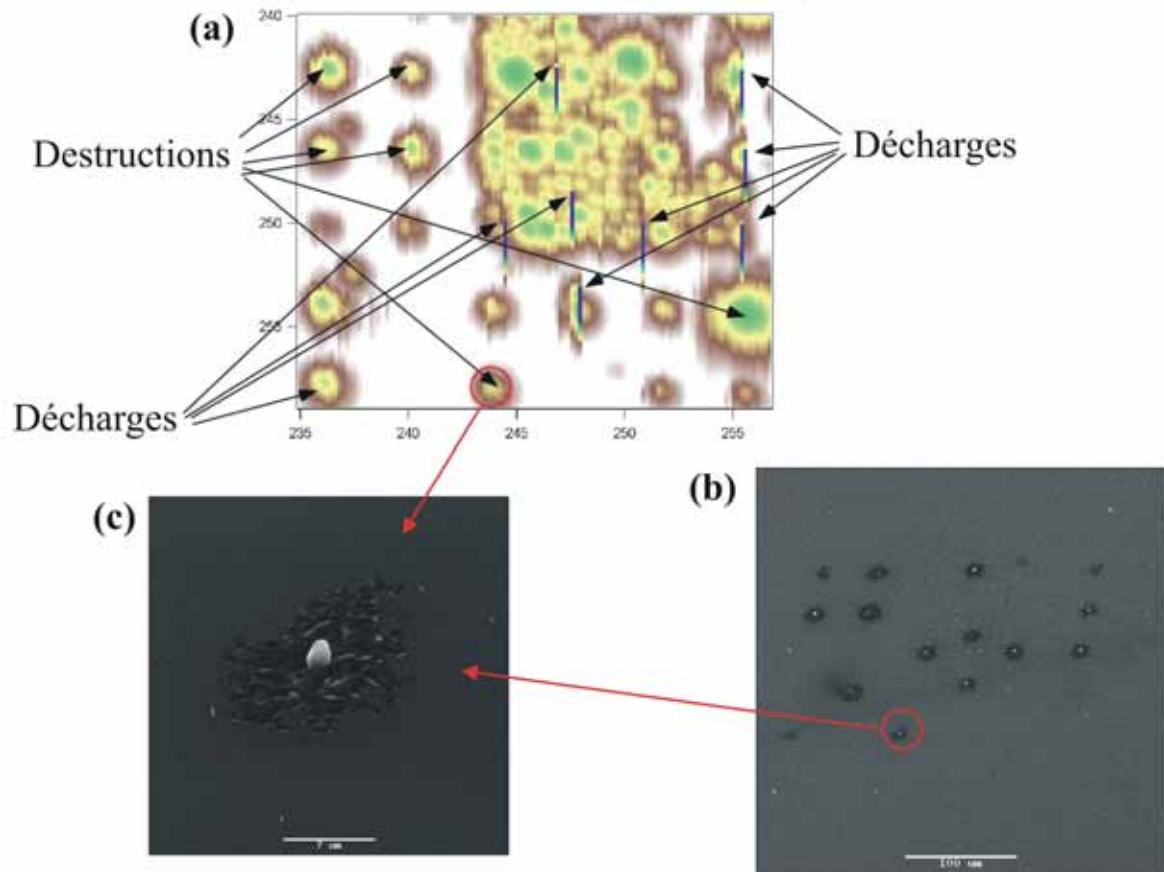


Figure 3-39: Observation des nanotubes après destruction.

Limitation thermique

Un nanotube de carbone, parcouru par un courant I , va voir sa température augmenter à cause de la dissipation thermique par effet Joule [37,48]. Cependant, comme on peut le voir sur la Figure 3-39(c), après destruction d'un nanotube on observe une zone étendue ($\sim 10\mu\text{m}$ de diamètre) dans laquelle le substrat en silicium est fondu. Le substrat pouvant être considéré comme un réservoir à la température ambiante $T_{\text{substrat}} = 300\text{K}$, il semble peu probable que la température de celui-ci puisse s'élever suffisamment, même localement à cause d'un mauvais contact électrique, pour atteindre la température de fusion du silicium $T_{\text{fusion}}(\text{Si}) = 1687\text{K}$.

En revanche, le nanotube qui peut être considéré comme un conducteur unidimensionnel voit sa température augmenter avec le courant qui le traverse (sa température augmente avec la position sur l'axe et le maximum est au niveau de son extrémité). En utilisant l'équation de la chaleur à une dimension (on considère la conduction thermique le long du

nanotube, le chauffage par effet Joule et la radiation), il est facile d'exprimer la température au niveau de l'extrémité du nanotube $T_{\text{extrémité}}$ en fonction de la température du substrat T_{substrat} :

$$T_{\text{extrémité}} = T_{\text{substrat}} + \frac{lP_{\text{dissipée}}}{2\kappa S}$$

Équation 3-12: Température à l'extrémité du nanotube en fonction de la température du substrat.

Dans cette équation, l est la longueur du nanotube (en m), $P_{\text{dissipée}}$ est la puissance dissipée dans le nanotube (en W), κ est la conductivité thermique du nanotube (en $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), et $S = \pi r^2$ est la section du nanotube (en m^2) avec r le rayon du nanotube. Si l'on prend une longueur de nanotube de $l = 5\mu\text{m}$ et un rayon de $r = 25\text{nm}$, on peut tracer l'évolution de la température de l'extrémité du nanotube en fonction de la puissance dissipée et ce pour différentes valeurs de la conductivité thermique. La conductivité thermique des nanotubes de carbone a été évaluée de manière expérimentale et l'on trouve différentes valeurs dans la littérature comprise entre $\kappa = 25\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [49] et $\kappa = 200\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ [50]. Les résultats sont présentées sur la Figure 3-40 pour 3 valeurs de la conductivité thermique $\kappa = 25, 100, \text{et } 200\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$. La valeur de $\kappa = 100\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ semble la plus probable pour les nanotubes MWNTs. On a aussi représenté sur ce graphe la température de fusion du carbone qui est de $T_{\text{fusion}}(\text{C}) = 4100\text{K}$.

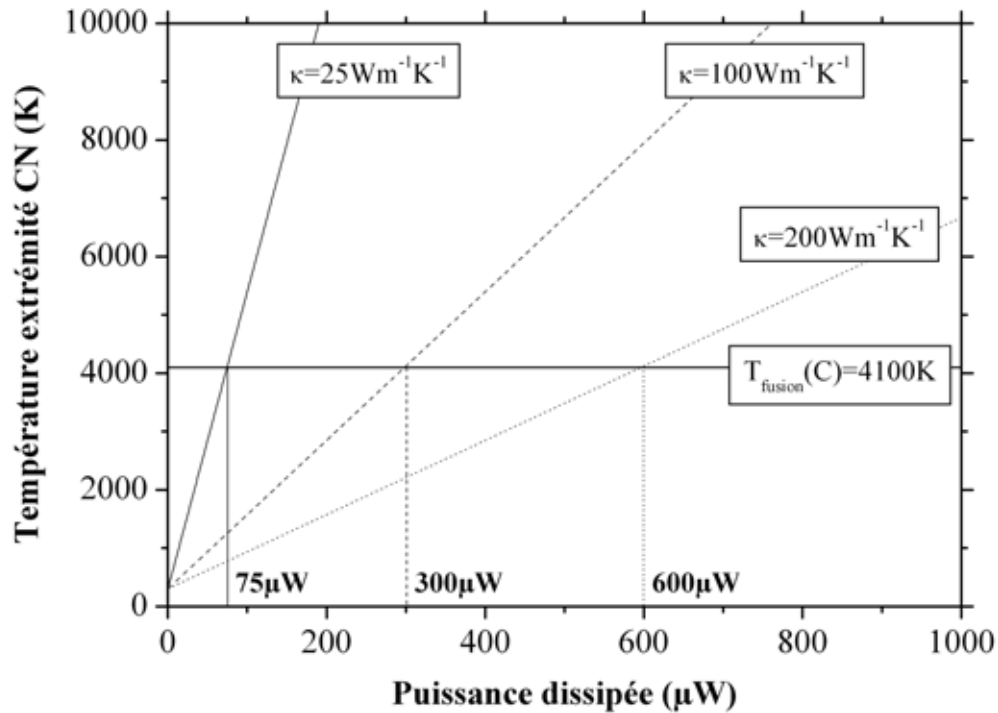


Figure 3-40: Température de l'extrémité d'un nanotube en fonction de la puissance dissipée.

On voit ainsi qu'il est possible, pour des puissances dissipées suffisantes, de dépasser la température de fusion du carbone ou du moins d'atteindre des températures très élevées. Avec des courants émis élevés, des chutes de potentiel élevées et avec les champs appliqués qui sont également très élevés, on peut avoir une forte augmentation de la température. Il a été montré que la résistance d'un nanotube multi-paroi diminuait au

premier ordre avec la température [Erreur ! Signet non défini.] mais celle-ci augmente au second ordre [47] avec la température ce qui peut créer un phénomène d'emballement jusqu'au claquage, c'est à dire formation d'un canal de conduction entre la cathode et l'anode et formation d'un arc électrique qui peut détruire l'émetteur et provoquer ainsi les cratères que l'on observe.

Nous avons constaté la dégradation des émetteurs avant recuit pour des courants compris entre 1 et 10 μA avec des chutes de potentiel le long du nanotube qui peuvent atteindre entre 5 et 10V soit des puissances dissipées entre 10 et 100 μW .

Pour les nanotubes après recuit, le courant maximal est compris entre 10 et 100 μA avec des chutes de potentiel entre 1 et 5V soit des puissances dissipées entre 50 et 500 μW .

On comprend mieux ici l'impact du recuit sur le courant maximal. Le mécanisme de dégradation est clairement dans notre cas dû à une élévation de température et un claquage. Ainsi à courant émis constant, une diminution de la chute de potentiel implique une diminution de la puissance dissipée et donc de la température. Les courants de dégradations sont ainsi supérieurs.

3.5.4. Cartographies à forts courants

Echantillon 1

Cette mesure a été réalisée sur l'échantillon "*dots – TiN lift – 10 μm – 4*". Cet échantillon n'a pas été recuit après croissance

Protocole de mesure

Cette mesure a consisté à tester une portion du réseau en fort courant. La méthode de mesure était de balayer une zone de 180x180 μm^2 en mode de courant constant avec la succession de courants suivante:

(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	(f)
20nA	2 μA	20nA	5 μA	20nA	20nA

Le but étant de voir le nombre d'émetteurs détruits après émission d'un certain courant.

Résultats expérimentaux

Les résultats sont présentés sur la Figure 3-41. Sur le balayage (a) effectué en mode de courant constant à 20nA, on peut voir que la plupart des nanotubes sont actifs et émettent. Des sites émetteurs ne sont pas actifs soit parce qu'il n'y a pas de nanotube (problème de lithographie ou de croissance) soit parce qu'ils ont été détruits par un phénomène de décharge électrique qui survient sur environ 5% des émetteurs en mode balayage et qui les détruit à la première émission.

Le balayage (b) montre que des nanotubes sont détruits après un certain temps d'émission à 2 μA et le balayage (c) effectué à 20nA le confirme en montrant la disparition de nombreux sites émetteurs.

Après le balayage (d) à 5 μA , les dégradations sont évidentes et nombreuses et l'on voit sur le balayage (e) qu'après émission d'un courant de 5 μA , seuls 15% des émetteurs sont encore actifs.

Un dernier balayage à 20nA (f) en se décalant légèrement de la zone initialement mesurée nous montre bien que de nombreuses destructions sont survenues dans la zone balayée mais le reste du réseau est intact.

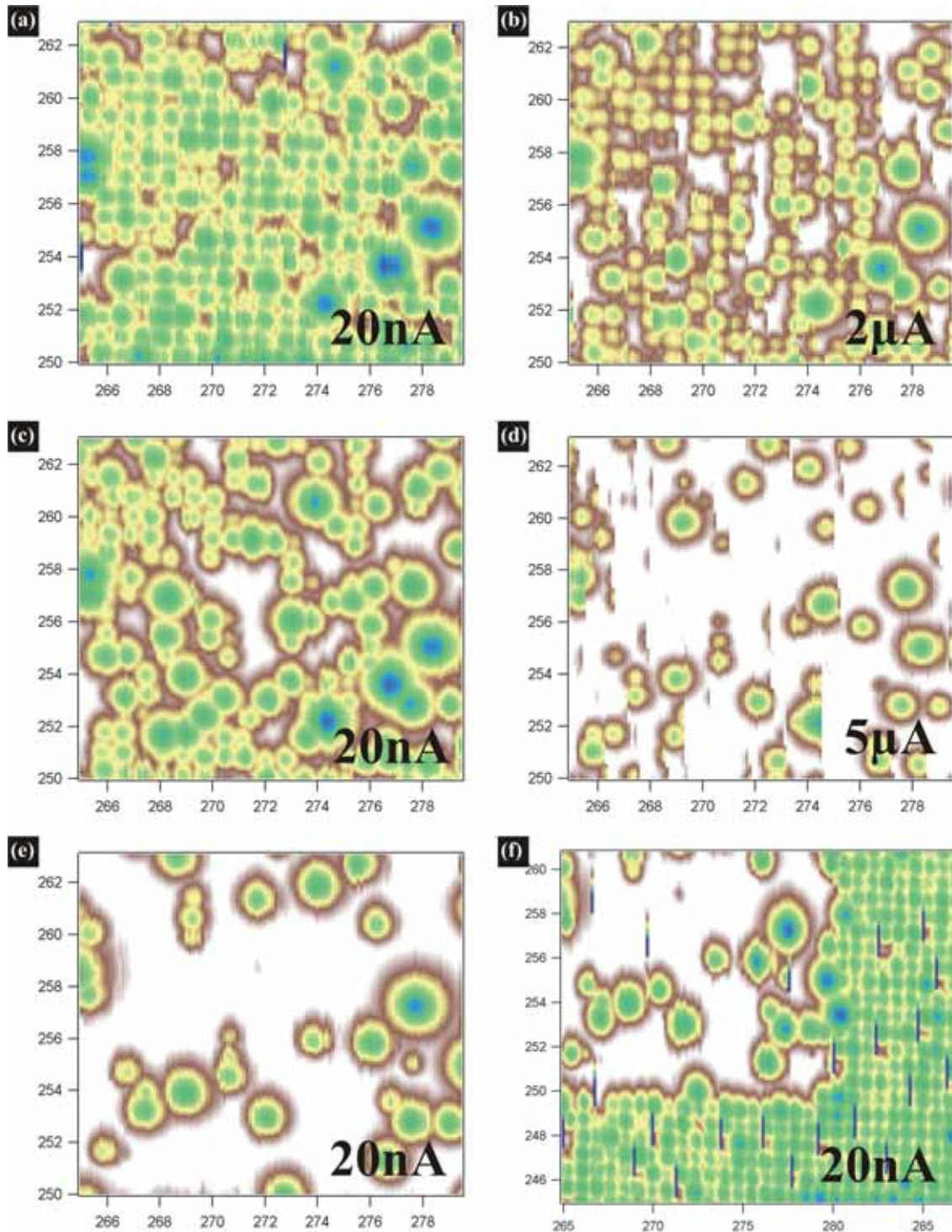


Figure 3-41: Résultats des balayages à forts courants.

Ces balayages à forts courants nous confirment que le courant de destruction des nanotubes de carbone avant recuit se situe entre 1 et 10μA avec à priori un courant moyen de destruction sur l'ensemble des émetteurs de 2-5μA.

Echantillon 2

Cette mesure a été réalisée sur un réseau de l'échantillon "dots – TiN lift – $10\mu\text{m}$ – 7" sur lequel ont été fabriqués 8 réseaux de $500 \times 500\mu\text{m}^2$ de nanotubes de carbone. Cet échantillon n'a pas été recuit non plus après croissance des nanotubes de carbone.

Cependant, il est à noter que cet échantillon a été obtenu avec des conditions de croissance différentes (nouvelle enceinte de croissance) et présente des nanotubes beaucoup plus robustes malgré l'absence de recuit. Cela est d'ailleurs attribué à une meilleure cristallinité après croissance.

Protocole de mesure

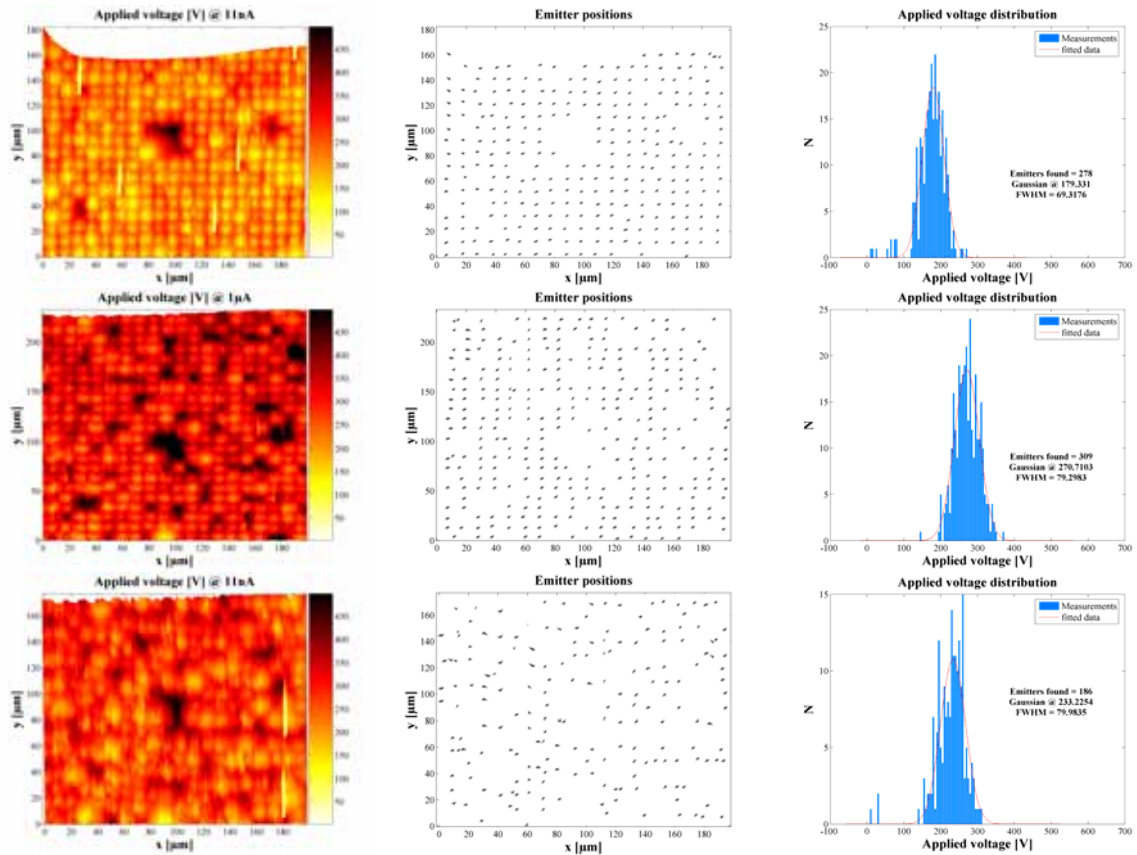
Cette mesure a consisté à tester une portion du réseau en fort courant. La méthode de mesure était de scanner une zone de $200 \times 180\mu\text{m}^2$ en mode de courant constant avec la succession de courants suivante:

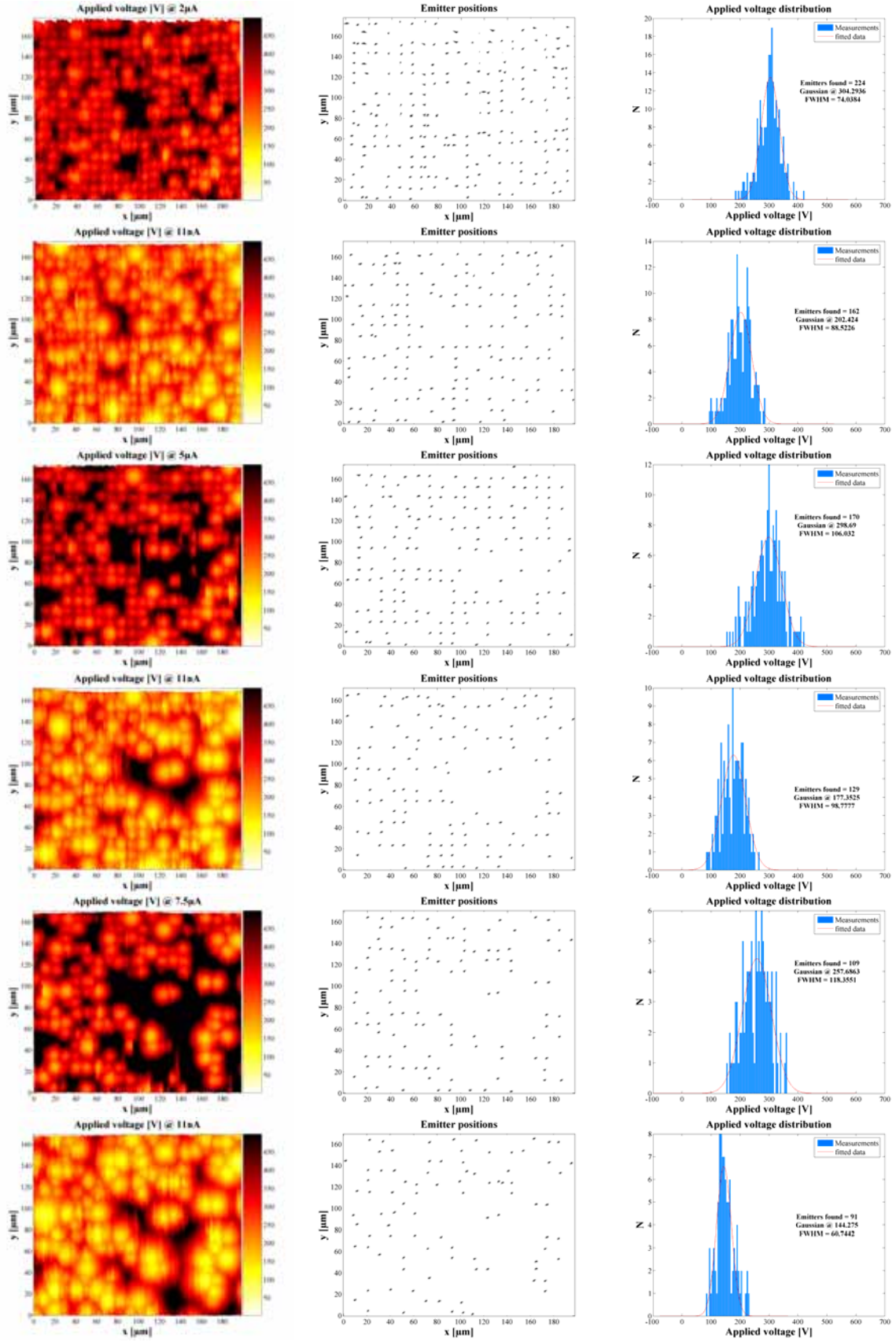
11nA	1 μ A	11nA	2 μ A	11nA	5 μ A	11nA	7.5 μ A	11nA	10 μ A	11nA	20 μ A	11nA
------	-----------	------	-----------	------	-----------	------	-------------	------	------------	------	------------	------

Le but étant de voir le nombre d'émetteurs détruits après émission d'un certain courant et l'évolution du facteur d'amplification.

Résultats expérimentaux

Les résultats sont présentés dans la Table 3-1. Dans la première colonne figurent les résultats du scanning $V(x,y)$ sur la portion du réseau testée. Dans la deuxième colonne le résultat après traitement d'image et application du programme de détection de minima locaux (mis au point dans cette étude). Enfin dans la troisième l'histogramme des valeurs issues du traitement.







- Le facteur d'amplification moyen mesuré vaut environ 180 sur les 3 premières mesures (jusqu'à 5 μA). Cette valeur un peu élevée est due à la présence d'adsorbats durant les premières mesures (qui correspondent à la phase de conditionnement) qui donnent un facteur d'amplification plus élevé.
- Ensuite le facteur d'amplification moyen est d'environ 140-150 et correspond bien au facteur d'amplification moyen issu des mesures au microscope électronique.
- Concernant le nombre d'émetteurs actifs, il est de plus de 90% à la première mesure. Sur la première figure de la Table 3-1, on peut en effet voir qu'il manque des émetteurs dans 3 zones distinctes (pas de nanotubes à ces endroits là). Les autres émetteurs manquant pouvant être dus à un phénomène de décharge qui se produit sur 5-7% des émetteurs lorsque l'on balaye un réseau et qui les détruits.
- Le nombre d'émetteurs décroît ensuite progressivement.
- Ainsi après émission d'un courant de 1 μA (courant émis x 100), il ne reste que 60% des émetteurs indiquant de nombreuses destructions après émission de ce courant.
- Après émission d'un courant de 20 μA , encore 20% des émetteurs sont actifs.
- A priori sur ce réseau le courant moyen de destruction sur l'ensemble des émetteurs se situe autour de 10-20 μA . Les nanotubes sont en effet plus robustes dans ce cas que pour les échantillons précédent.

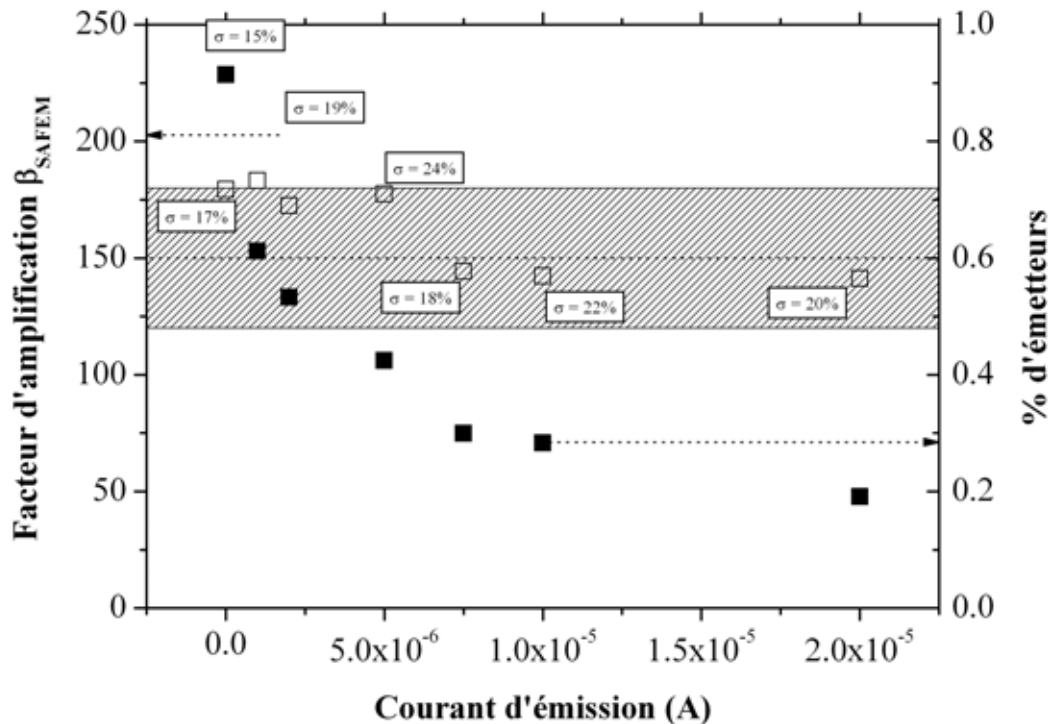


Figure 3-42: Résultats des balayages à forts courants.

Il serait intéressant de faire cette mesure sur les mêmes réseaux après recuit à 850°C pour quantifier les effets de ce recuit de façon plus statistique sur un grand nombre d'émetteurs.

3.6. Durée de vie à forts courants

N'ayant pas effectué de balayages à forts courants sur des réseaux de nanotubes après recuit, nous avons tout de même essayé de connaître qu'elle était le courant moyen de destruction et quelle était la durée de vie de ces émetteurs à forts courants.

L'échantillon utilisé est "*dots – TiN lift – 50 μ m – 4''*", celui sur lequel nous avons mesuré des courants de destruction entre 10 et 100 μ A avec un maximum mesuré de 120 μ A (paragraphe 3.4).

Nous pouvons constater sur la Figure 3-43 que la dégradation dépend fortement du courant émis par le nanotube de carbone. Cette figure représente la tension à appliquer pour que le nanotube de carbone émette un courant donné et ce en fonction du temps. A 5, 10 et 20 μ A le nanotube est relativement stable (résolution de 50ms) et on n'observe aucune dégradation sur la durée de la mesure (5 minutes). En revanche, à 40 μ A le nanotube est détruit immédiatement, c'est à dire en moins de 50ms.

Il semble donc qu'un nanotube de carbone possède un courant critique au dessus duquel il est détruit presque instantanément et en dessous duquel il peut émettre un courant stable sur de longues durées de temps.

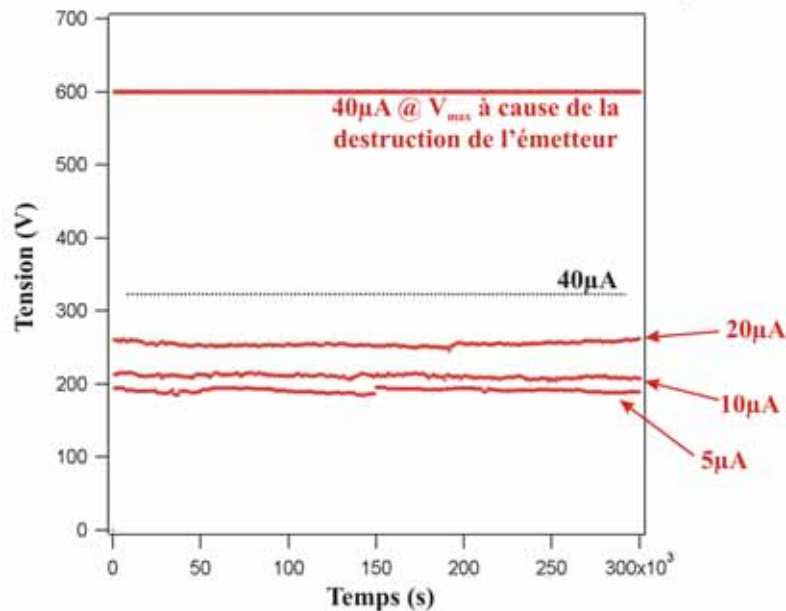


Figure 3-43: $V(t)$ @ courant constant pour un nanotube de carbone individuel.

On illustre à nouveau cette notion de courant critique sur la Figure 3-44.

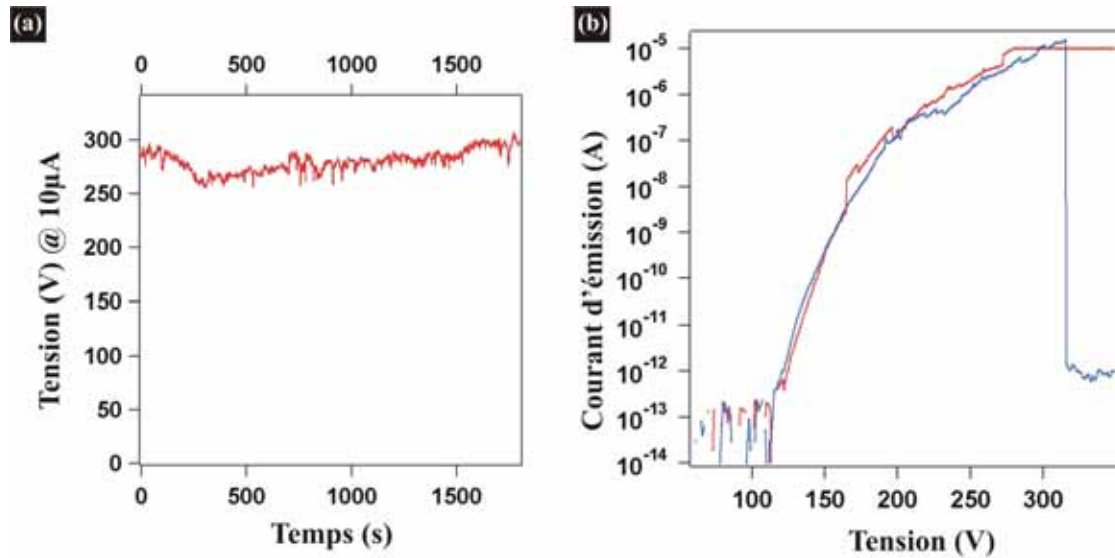


Figure 3-44: (a) $V(t)$ @ $10\mu\text{A}$. (b) Caractéristique I-V avant la mesure $V(t)$ du (a) avec une limitation à $10\mu\text{A}$.

La courbe rouge de la Figure 3-44(b) représente la caractéristique I-V d'un émetteur avec une limitation du courant émis à $10\mu\text{A}$. La Figure 3-44(a) représente la tension appliquée en fonction du temps pour avoir émission d'un courant de $10\mu\text{A}$. Le courant émis est stable sur 30 minutes et on n'observe aucune dégradation. En revanche lorsque l'on mesure à nouveau la caractéristique I-V en bleue sur la Figure 3-44(b), et bien le nanotube est détruit pour un courant d'émission de $13\mu\text{A}$.

La notion du durée de vie semble donc être très liée à ce courant critique I_c . Il semble ainsi que le temps avant destruction d'un émetteur peut être extrêmement long si le nanotube émet un courant inférieur à I_c et extrêmement court s'il le dépasse. Nous avons mesuré sur plusieurs émetteurs, le temps τ avant dégradation en fonction du courant émis. Les résultats sont résumés sur la Table 3-2.

Emetteur	Emission stable	Dégradation
1	$I = 40\mu\text{A}$, $\tau > 5\text{ min}$	$I = 80\mu\text{A}$, $\tau = 14.7\text{ sec}$
2	$I = 40\mu\text{A}$, $\tau > 5\text{ min}$	$I = 80\mu\text{A}$, $\tau = 7\text{ sec}$
3	$I = 80\mu\text{A}$, $\tau > 5\text{ min}$	$I = 120\mu\text{A}$, $\tau = 50\text{ msec}$
4	$I = 20\mu\text{A}$, $\tau > 5\text{ min}$	$I = 40\mu\text{A}$, $\tau = 50\text{ msec}$
5	$I = 40\mu\text{A}$, $\tau > 5\text{ min}$	$I = 80\mu\text{A}$, $\tau = 50\text{ msec}$
6	$I = 80\mu\text{A}$, $\tau > 5\text{ min}$	$I = 120\mu\text{A}$, $\tau = 35.9\text{ sec}$

Table 3-2: Durée de vie des émetteurs après recuit.

Le protocole expérimental était le suivant. On mesurait tout d'abord la tension en fonction du temps pour un certain courant donné (pendant 5 minutes) et si l'émetteur n'était pas détruit on augmentait le courant progressivement jusqu'à ce qu'il soit détruit. Le temps τ représentant le temps avant destruction. Les courant successifs émis étaient 1, 2, 5, 10, 20, 40, 80, 120 μA .

Il semble d'après les résultats de la Table 3-2 qu'en effet au dessus d'un courant critique, le nanotube soit détruit assez rapidement. Ainsi une légère instabilité qui provoque une augmentation du courant émis par le nanotube risque de le détruire.

Pour obtenir de longues durées de vie, il faut donc opérer ces nanotubes à un courant bien inférieur à ce courant critique pour ne pas risquer de les détruire.

Ces mesures à forts courants nous montrent que le courant de destruction des nanotubes de carbone après recuit se situe entre 10 et 120 μA avec à priori un courant moyen de destruction sur l'ensemble des émetteurs de 50 μA .

3.7. Mesures sur nanotubes avec contact électrique renforcé

Ici nous avons mesuré sur un réseau deux types de nanotubes de carbone. Les uns tels que déposés après croissance et les autres après avoir été renforcés à leur base par un dépôt de Pt réalisé à la FIB (voir chapitre 2). Ces mesures sont destinées à voir si la chute de potentiel a lieu préférentiellement au contact nanotube/substrat ou le long du nanotube. En effet, en déposant du Pt au pied du nanotube, on réalise un très bon contact électrique. La présence d'une saturation provient donc d'une chute de potentiel le long du nanotube.

Préparation de l'échantillon

Cette mesure a été réalisée sur un autre réseau de l'échantillon "Dots – TiN lift – 10 μm – 7". C'est à dire un réseau de nanotubes de longueur 5 μm , de diamètre 50 nm et distants de 10 μm . Cet échantillon n'a pas été recuit (puisque l'on cherche à savoir où se développe la chute de potentiel).

Résultats des mesures

Tout d'abord nous avons reporté sur la Figure 3-45 les mesures réalisées sur 4 nanotubes de carbone. Les facteurs d'amplification sont en accord avec la géométrie des nanotubes. On observe bien comme attendu une forte saturation du courant émis avec des chutes de potentiel (calculées d'après l'Équation 3-11) de l'ordre de $\sim 10\text{V}$ pour des courants émis de 10 μA .

Remarque: Cet échantillon est celui qui présente des nanotubes plus robustes ce qui est confirmé ici avec des courants d'émission maximum entre 10 et 20 μA .

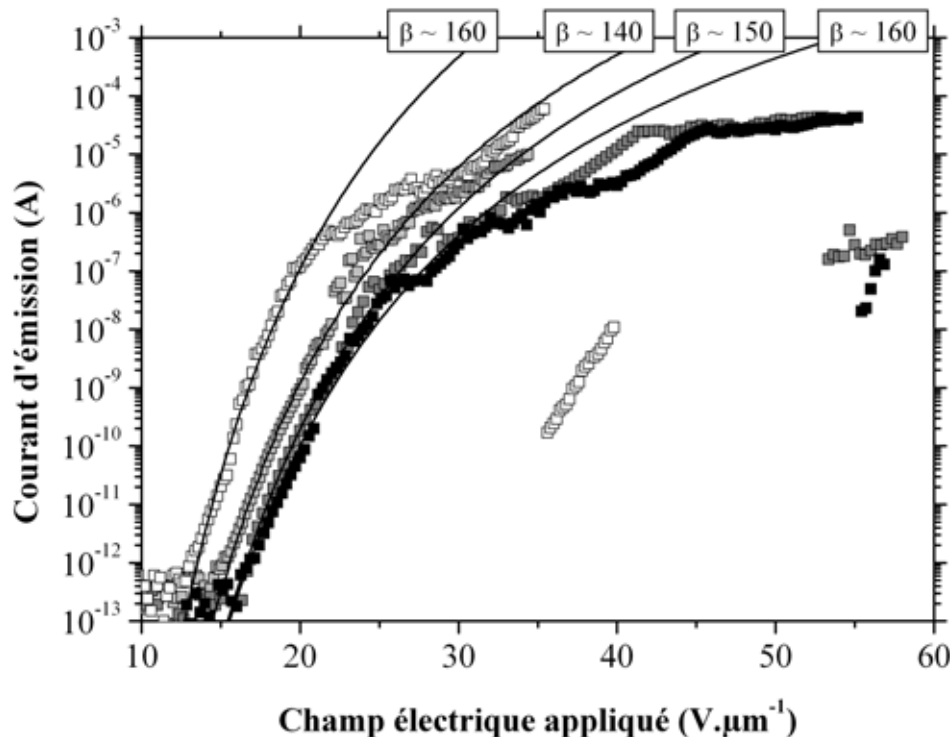


Figure 3-45: Mesures d'émission de champ sur 4 nanotubes du réseau.

Ensuite nous avons mesuré les propriétés d'émission de champ des nanotubes de carbone avec un contact électrique renforcé avec le substrat. Les résultats se trouvent sur la Figure 3-46.

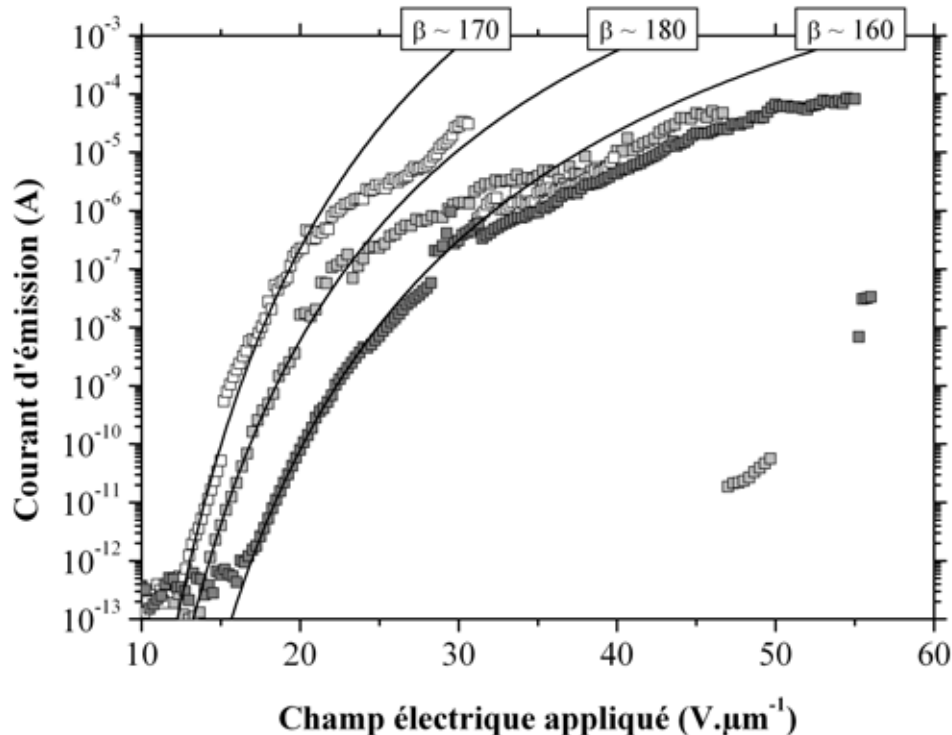


Figure 3-46: Mesures d'émission de champ sur 3 nanotubes du réseau avec un contact électrique renforcé.

On observe toujours une forte saturation du courant émis avec également des chutes de potentiel de l'ordre de $\sim 10V$ pour des courants d'émission de $10\mu A$.

Il semblerait donc d'après ces résultats que la chute de potentiel soit localisée préférentiellement le long du nanotube.

Il est cependant assez difficile de quantifier vraiment où se situe la chute de potentiel. Il est toutefois certain qu'une mauvaise cristallinité et donc une mauvaise conductivité du nanotube peut provoquer une saturation du courant émis et limiter le courant maximum qu'il peut émettre.

Conclusions

Il faut cependant être prudent avec ces mesures sur un faible nombre d'émetteurs. Des mesures complémentaires sont en cours.

3.8. Références

- [1] A. Sommerfeld, Zur Elektronentheorie der metalle auf grund der Fermischen Statistik Z Phys. **47**, 1 (1928).
- [2] R. H. Fowler and L. W. Nordheim, Proc. R. Soc. London, Ser. A. **119**, 173 (1928).
- [3] L. W. Nordheim, Proc. R. Soc. London, Ser. A **119**, 173 (1928).
- [4] E. L. Murphy and R. H. Good, Phys. Rev **102**, 1464 (1956).

- [5] A. Modinos, "Field, thermionic, and secondary electron emission spectroscopy", Plenum Publishing corporation, N. Y. (1984).
- [6] A. Modinos, *Solid-State Electronics* **45**, 809 (2001).
- [7] J. W. Gadzuk and E. W. Plummer, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 485 (1973).
- [8] I. Brodie and C. Spindt, *Adv. Electron. Electron Phys.* **83**, 1 (1992).
- [9] J.-M. Bonard, cours sur l'émission de champ, Ecole Thématique "Nanotubes : Sciences et Applications", Aussois 2003, organisée par le GDR "nanotubes mono et multi-éléments".
- [10] L. Swanson and A. Bell, in "Advances in Electronics and Electron Physics", L. Marton (Ed.), Academic Press, New York **32**, 193 (1973).
- [11] R. D. Young, *Phys. Rev.* **113**, 110 (1959).
- [12] J. W. Gadzuk *et al.*, *Rev. Mod. Phys.* **45**, 487 (1973).
- [13] W. P. Dyke *et al.*, *Adv. Electron. Phys.* **8**, 89 (1956).
- [14] N. de Jonge *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1607 (2004).
- [15] O. Gröning *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 665 (2000).
- [16] R. Gao *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1757 (2001).
- [17] W. A. de Heer *et al.*, *Adv. Mater.* **9**, 79 (1997).
- [18] M. J. Fransen *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **146**, 312 (1999).
- [19] N. de Jonge *et al.*, *Ultramicroscopy* **95**, 85 (2003).
- [20] K. Hata *et al.*, *Surf. Sci.* **490**, 296 (2001).
- [21] J.-M. Bonard *et al.*, *Appl. Phys. A* **69**, 245 (1999).
- [22] K. A. Dean *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2773 (1999).
- [23] Vu Thien Binh *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2527 (1992).
- [24] S. T. Purcell *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 436 (1995).
- [25] K. A. Dean *et al.*, *J. Appl. Phys.* **85**, 3832 (1999).
- [26] D. L. Carroll *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 2811 (1997).
- [27] P. Kim *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1225 (1999).
- [28] R. Tamura *et al.*, *Phys. Rev. B* **52**, 6015 (1995).
- [29] A. de Vita *et al.*, *Appl. Phys. A* **68**, 283 (1999).
- [30] K. A. Dean *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **17**, 1959 (1999).
- [31] C. J. Edgcombe *et al.*, *Solid State Electron.* **45**, 857 (2001).
- [32] C. J. Edgcombe *et al.*, *J. Microsc.* **203**, 188 (2001).
- [33] G. C. Kokkorakis *et al.*, *J. Appl. Phys.* **91**, 4580 (2002).
- [34] O. Groening *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18**, 665 (2000).
- [35] L. Nilsson *et al.*, *J. Appl. Phys.* **90**, 768 (2001).

- [36] L. Nilsson *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 326 (2001).
- [37] S. T. Purcell *et al.*, Phys. Rev. Lett. **88**, 105502 (2002).
- [38] P. R. Schwoebel *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B **21**, 433 (2003).
- [39] O. Groening, E. Minoux *et al.*, In preparation for Advanced Materials.
- [40] K. A. Dean *et al.*, Appl. Phys. Lett. **76**, 375 (2000).
- [41] V. Semet *et al.*, Appl. Phys. Lett. **81**, 343 (2002).
- [42] J.-M. Bonard *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 115406 (2003)
- [43] Y. Y. Wei *et al.*, , Appl. Phys. Lett. **79**, 4527 (2001).
- [44] Z. L. Wang *et al.*, Appl. Phys. Lett. **80**, 856 (2002).
- [45] J.-M. Bonard *et al.*, Phys. Rev. B **67**, 115406 (2003).
- [46] J. C. She *et al.*, Appl. Phys. Lett. **83**, 2671 (2003).
- [47] N. Y. Huang *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 75501 (2004).
- [48] P. Vincent *et al.*, Phys. Rev. B **66**, 75406 (2002).
- [49] W. Yi *et al.*, Phys. Rev. B **59**, 9015 (1999).
- [50] P. G. Collins *et al.*, Phys. Rev. Lett. **86**, 3128 (2001).

Chapitre 4

4. Propriétés d'émission de champ des cathodes à nanotubes de carbone

Dans ce chapitre, on décrit les mesures réalisées sur différents films de nanotube de carbone. On présente tout d'abord le banc de mesure utilisé qui est une triode contrairement au simple montage diode plus généralement utilisé. Puis sont donnés les résultats d'émission de champ obtenus sur différentes cathodes ainsi que les conclusions auxquels ils nous ont mené. Enfin un modèle, qui s'appuie sur les résultats d'émission de champ sur nanotubes individuels, qui permet de prédire le comportement global des cathodes est proposé et vérifié.

4.1. Banc de mesure

Le banc de mesure choisi pour caractériser en émission de champ les cathodes est une triode, c'est à dire un ensemble constitué par une cathode, une grille d'extraction et une anode. Le système utilisé usuellement que l'on trouve le plus souvent dans la littérature est une simple diode c'est à dire d'une anode positionnée en regard d'une cathode.

Dans ce travail, ce dispositif a été choisi pour se placer dans la même situation expérimentale que le dispositif de l'application envisagée c'est à dire la triode hyperfréquence.

4.1.1. La triode

Le schéma du banc de mesure est représenté sur la Figure 4-1. Un premier sous-ensemble est constitué par la cathode, la cale d'épaisseur et la grille d'extraction. Ces éléments sont montés tout d'abord sur un support en Macor que l'on place ensuite dans un sas d'introduction. Après pompage de ce sas (10^{-8} mbar), on transfère le support dans la chambre ultra vide (10^{-9} - 10^{-10} mbar) grâce à une canne de transfert. Ainsi, on ne casse pas le vide à chaque changement d'échantillon. Le deuxième sous-ensemble est lui monté directement dans l'enceinte.

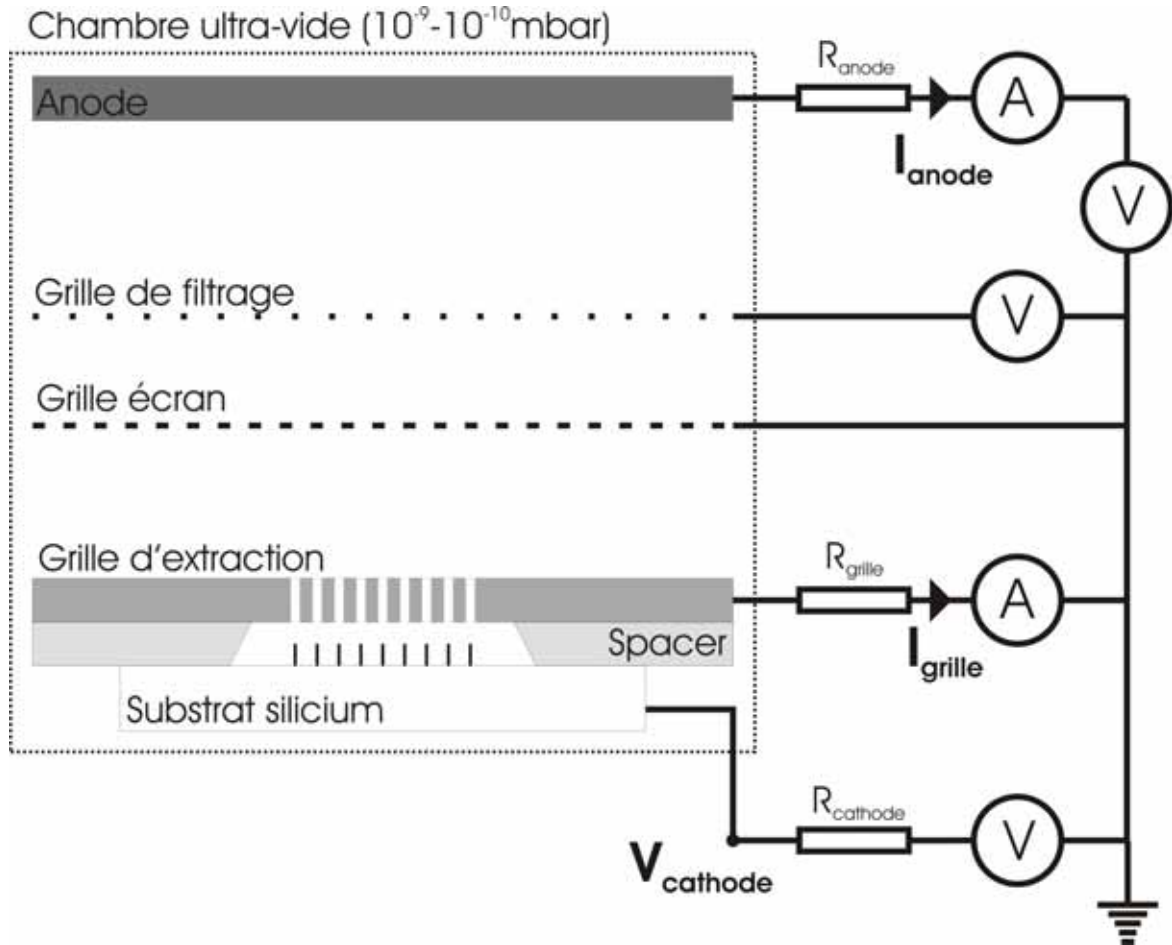


Figure 4-1: Banc de mesure pour les mesures d'émission de champ réalisées en DC (et en LF).

Espace cathode-grille

Cet ensemble est représenté sur la Figure 4-2. La grille d'extraction est placée à une distance d'environ $d_{\text{cathode-grille}} \approx 100\mu\text{m}$ de la cathode via une cale d'épaisseur en silice suprasil qui est posée directement sur la cathode et qui est munie d'un trou légèrement conique de diamètre 5mm (pour augmenter le chemin de fuite).



Figure 4-2: Montage hybride cathode grille.

La cathode est polarisée négativement via une source de tension que l'on protège (en cas de claquage) par une résistance $R_{\text{cathode}} = 100\text{k}\Omega$. On mesure la tension appliquée $V_{\text{appliquée}}/1000$ à l'aide d'un pont diviseur de tension. La grille d'extraction est reliée à la masse et l'on mesure le courant de grille I_{grille} grâce à un ampèremètre protégé également par une résistance $R_{\text{grille}} = 50\text{k}\Omega$.

Espace grille-anode

Viennent ensuite deux grilles: la première dite grille écran est à la masse pour créer une zone de champ nul entre celle-ci et la grille d'extraction. La deuxième grille est polarisée légèrement négativement (typiquement -50V) pour filtrer les électrons secondaires de faibles énergies provoqués par le choc d'électrons primaires avec la grille d'extraction. Enfin l'anode polarisée positivement ($+100\text{V}$) récupère les électrons émis et permet la mesure du courant d'anode I_{anode} à l'aide d'un pico ampèremètre protégé par une résistance $R_{anode} = 10\text{k}\Omega$.

Paramètres

Le champ appliqué peut donc se déduire par:

$$E_{appliqué} = \frac{V_{appliquée} - R_{grille} I_{grille}}{d_{cathode-grille}}$$

Équation 4-1: Expression du champ appliqué.

Le courant total émis par la cathode étant égal à:

$$I_{émis} = I_{grille} + I_{anode}$$

Équation 4-2: Expression du courant total émis.

Cette dernière équation n'est valable que si le rapport entre le courant d'anode et le courant de grille est constant. On est ainsi sûr que la somme correspond au courant total émis par la cathode. On peut d'ailleurs définir la transparence électrique de la grille comme étant:

$$Transparence = \frac{I_{grille}}{I_{grille} + I_{anode}}$$

Équation 4-3: Expression de la transparence électrique de la grille.

4.1.2. Les appareils de mesure

Sources de tension

On a utilisé plusieurs sources de tensions:

- Une source continue BERTAN 205A-10R avec une tension de sortie entre 0 et $\pm 10\text{kV}$ et un courant de sortie entre 0 et 2.5mA .
- Une source continue BERTAN 205A-10P avec une tension de sortie entre 0 et $\pm 3\text{kV}$ et un courant de sortie entre 0 et 10mA .
- Une source pulsée constituée d'un générateur de fonction HP 3314A et d'un amplificateur de puissance TREK 5/80 qui permet d'appliquer des tensions entre 0 et $\pm 5\text{kV}$ (valeur pic) et des courants entre 0 et $\pm 80\text{mA}$. Les temps de montée sont supérieurs à $1000\text{V}/\mu\text{s}$. Cet équipement nous permet de travailler à une fréquence de 1kHz avec des duty cycles de 5% sans distorsion de la forme du pic de tension.

Appareils de mesure

- Un Keithley 2000, qui permet des mesures des différences de potentiel entre $0.1\mu\text{V}$ et 1000V , pour mesurer $V_{appliquée}/1000$ via le pont diviseur de tension.
- Un Keithley 617, qui permet la mesure de courants entre 2pA et 20mA , pour mesurer le courant d'anode.
- Un Keithley 2400, qui permet la mesure de courants entre 10pA et 1A , pour mesurer le courant de grille.

Pilotage du banc de test

Un programme LabView permet le pilotage de tous ces appareils et l'enregistrement de toutes les données issues des différents appareils.

4.1.3. La grille d'extraction

La grille d'extraction est une grille en silicium dopée n^+ d'épaisseur $100\mu\text{m}$, micro-usinée par gravure profonde par RIE (Reactive Ion Etching). Le procédé complet de fabrication est décrit sur la Figure 4-3. On part d'un substrat en silicium dopé d'épaisseur $100\mu\text{m}$ (étape 1) que l'on oxyde thermiquement sur une épaisseur de $\sim 1.5\mu\text{m}$ (étape 2). On réalise ensuite une étape de lithographie optique avec le motif de la grille, c'est à dire des ouvertures de $18\mu\text{m}$ au pas de $20\mu\text{m}$ (étape 3). Une première étape de RIE où l'on grave la silice (en utilisant la résine comme masque) permet de reproduire le motif dans la silice (étape 4). Une seconde étape de RIE profonde où l'on grave le silicium (en utilisant la silice comme masque) permet de reproduire le motif dans le substrat que l'on perce de part en part (étape 5). Enfin on désoxyde le substrat et on métallise (Ti/Au) l'une des faces pour assurer un bon contact électrique (étape 6).

La zone percée est une zone de diamètre 3mm au centre de la grille.

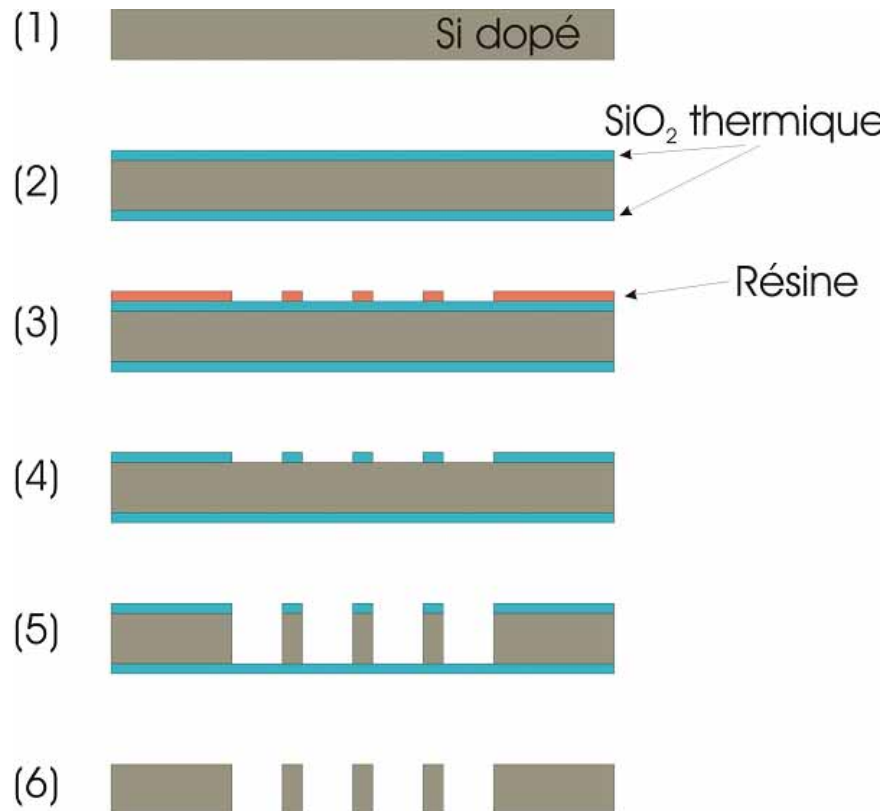


Figure 4-3: Procédé de fabrication des grilles d'extraction en silicium.

Une grille d'extraction est représentée sur la Figure 4-4. La transparence optique d'une telle grille est de 80% mais comme nous le verrons dans les paragraphes suivants, sa transparence électrique n'est que de 20% environ.

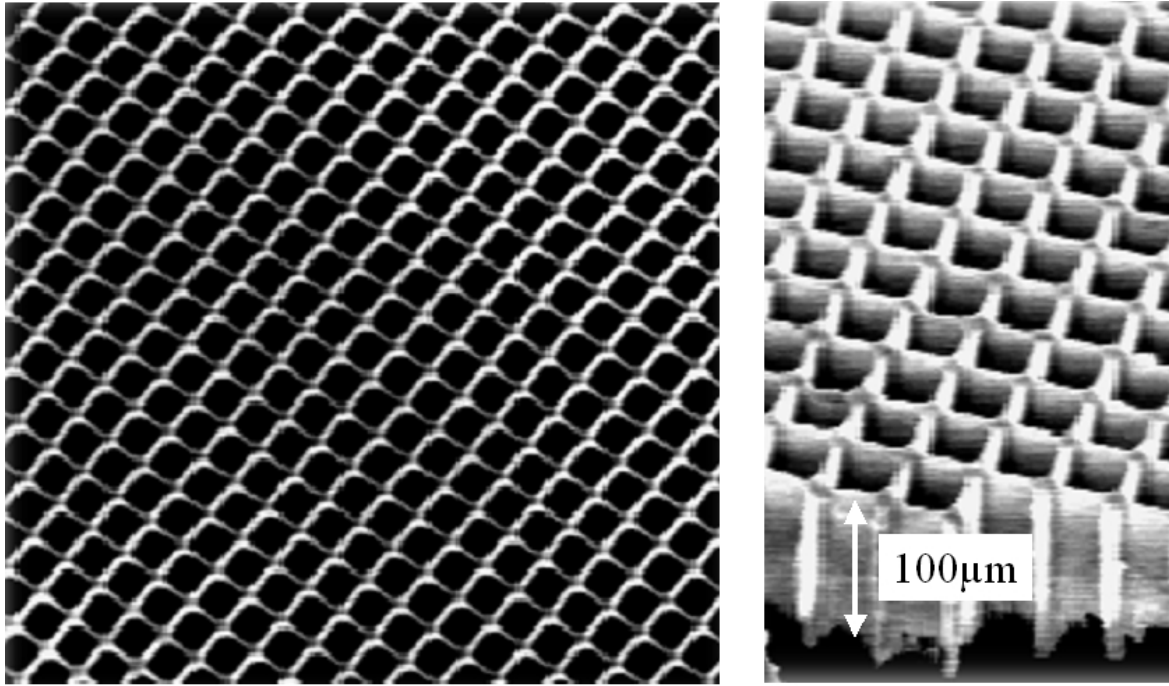


Figure 4-4: Grille d'extraction en silicium d'épaisseur 100µm avec des ouvertures de 18µm au pas de 20µm.

Cette grille a été optimisée depuis sa version initiale tant au niveau du design (avant, les ouvertures étaient de 15µm au pas de 20µm) qu'au niveau du procédé de fabrication. Des simulations avec le logiciel CPO nous ont permis de vérifier que malgré cette grande transparence optique, on applique bien un champ uniforme entre la grille et la cathode.

D'autre part cette grille est suffisamment robuste pour ne pas se courber sous l'effet des forces électrostatiques.

4.2. Protocole de mesure

On donne dans cette partie les principaux résultats d'émission de champ obtenus sur des cathodes à nanotubes de carbone. On détaille ici le mode opératoire pour réaliser ces mesures et les données issues de ces mesures : caractéristiques $I - E_{appl}$, facteur d'amplification global, courant maximum, densité de courant maximum, temps de vie, mécanismes de dégradation... Nous verrons ensuite comment relier ces données avec les mesures individuelles.

4.2.1. Conditionnement et dégazage

De la même façon que pour les mesures sur nanotubes individuels, les cathodes nécessitent une première étape de conditionnement avant d'obtenir des caractéristiques d'émission de champ stables et reproductibles. Sur la Figure 4-5, on a représenté le courant d'anode en fonction de la différence de potentiel entre la grille et la cathode. Pendant les premiers cycles de montée-descente en tension, le courant est instable et n'est pas reproductible d'une courbe à l'autre. En revanche, à partir d'un certain courant, les courbes montée-descente se superposent et sont reproductibles. Cela est dû également à la présence d'adsorbats à la surface des nanotubes de carbone qui font que l'émission se produit pour des champs plus faibles mais rendent instable l'émission. Le courant total émis à partir duquel l'émission devient stable est typiquement de 0.1mA.

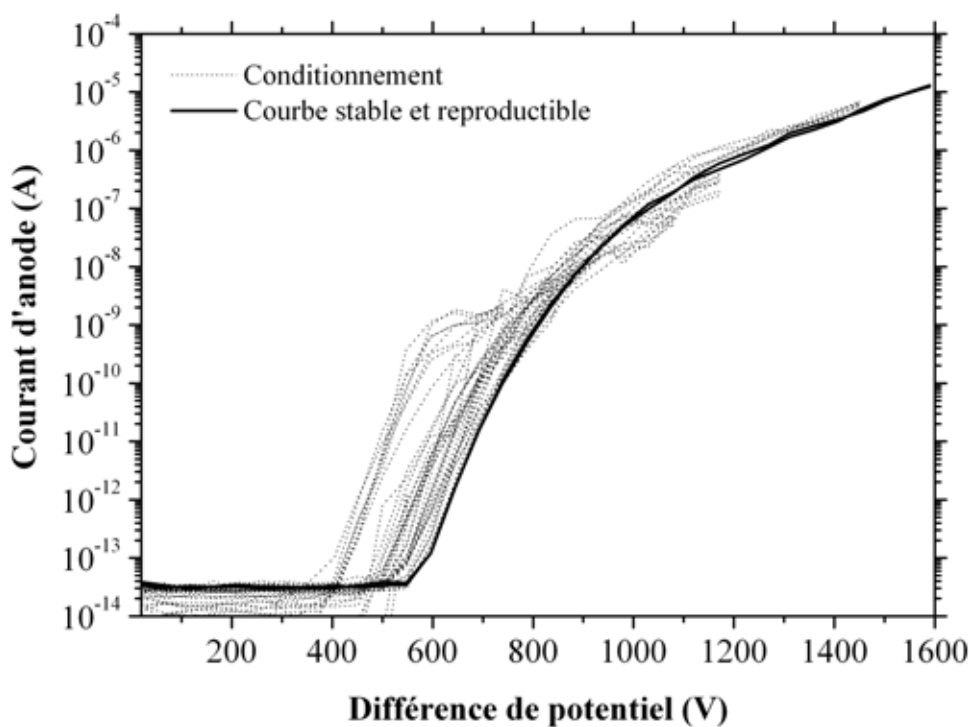


Figure 4-5: Conditionnement des cathodes.

On a représenté sur la Figure 4-6 un spectre de masse réalisé pendant l'émission, on voit nettement le dégazage, essentiellement d'hydrogène pendant l'émission. Après conditionnement, le spectre ne montre plus ces caractéristiques.

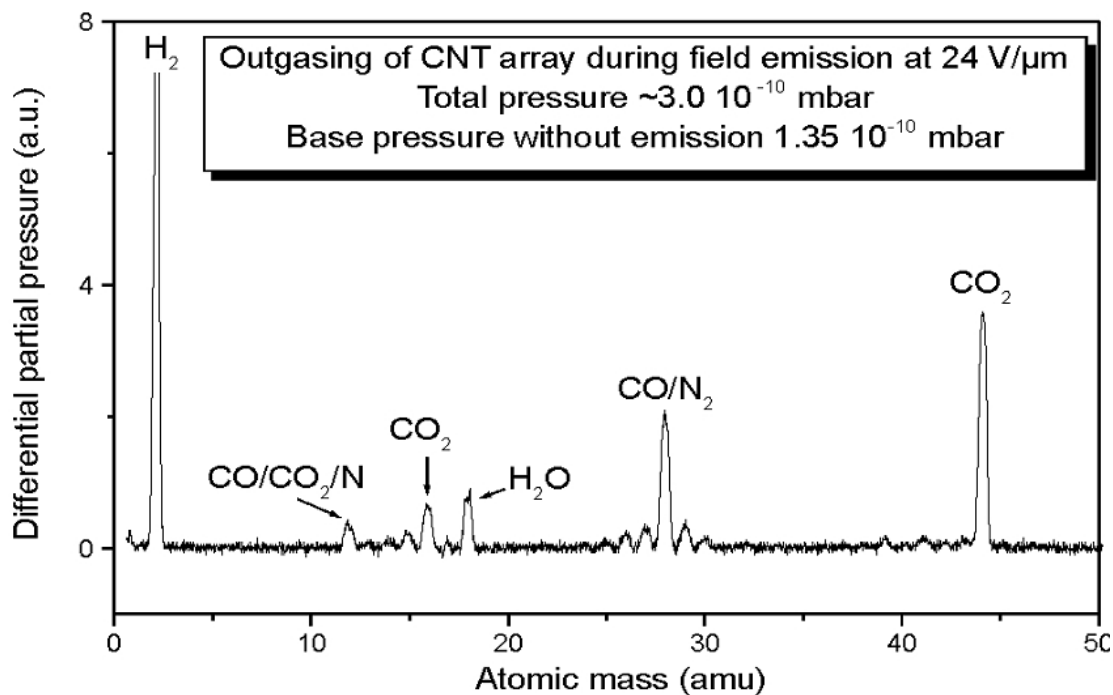


Figure 4-6: Spectre des espèces dégazées pendant les premières mesures en émission de champ.

4.2.2. Courants émis et transparence de la grille

Comme nous l'avons dit précédemment, nous mesurons l'évolution du courant de grille et d'anode en fonction soit de la différence de potentiel entre la grille et la cathode, soit du champ appliqué. On a représenté une telle mesure expérimentale sur la Figure 4-7.

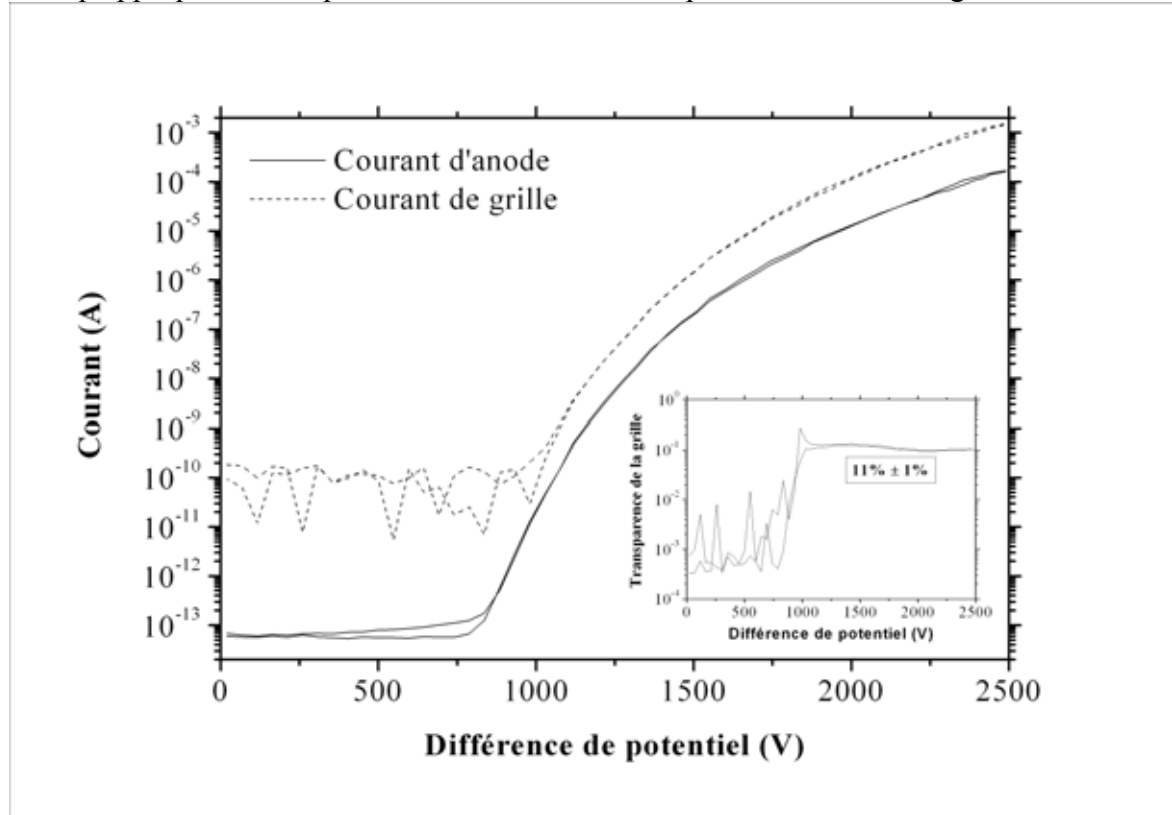


Figure 4-7: Courants d'anode et de grille en fonction de la différence de potentiel entre la grille et la cathode.

On a représenté sur la Figure 4-7 le courant d'anode et le courant de grille en fonction de la différence de potentiel entre la grille et la cathode. Comme on peut le voir, les deux courbes se suivent parfaitement et le rapport entre le courant d'anode et la somme des deux courants est constante sur 7 ordres de grandeurs de courant (à partir du moment où il y a émission). Ce rapport vaut $11\% \pm 1\%$ et correspond à la transparence électrique de la grille d'extraction. On peut ainsi dire que la somme du courant d'anode et du courant de grille correspond au courant total d'émission de la cathode. L'abscisse de la figure est la différence de potentiel entre la grille (polarisée à $R_{grille} \times I_{grille}$) et la cathode polarisée à $V_{cathode}$. Dans la suite, on tracera toujours le courant total émis par la cathode en fonction soit de la différence de potentiel soit du champ appliqué (c'est à dire la différence de potentiel divisée par l'épaisseur de la cale d'épaisseur).

Sur la Figure 4-8, on a ainsi représenté la caractéristique courant-tension, c'est à dire la somme des courbes de la Figure 4-7, et la même courbe en coordonnées Fowler-Nordheim dont on déduit un facteur d'amplification de 350.

On ne peut pas dire ici que tous les nanotubes ont un facteur d'amplification de 350 mais plutôt que l'on mesure seulement une minorité d'émetteurs qui ont ce facteur d'amplification moyen.

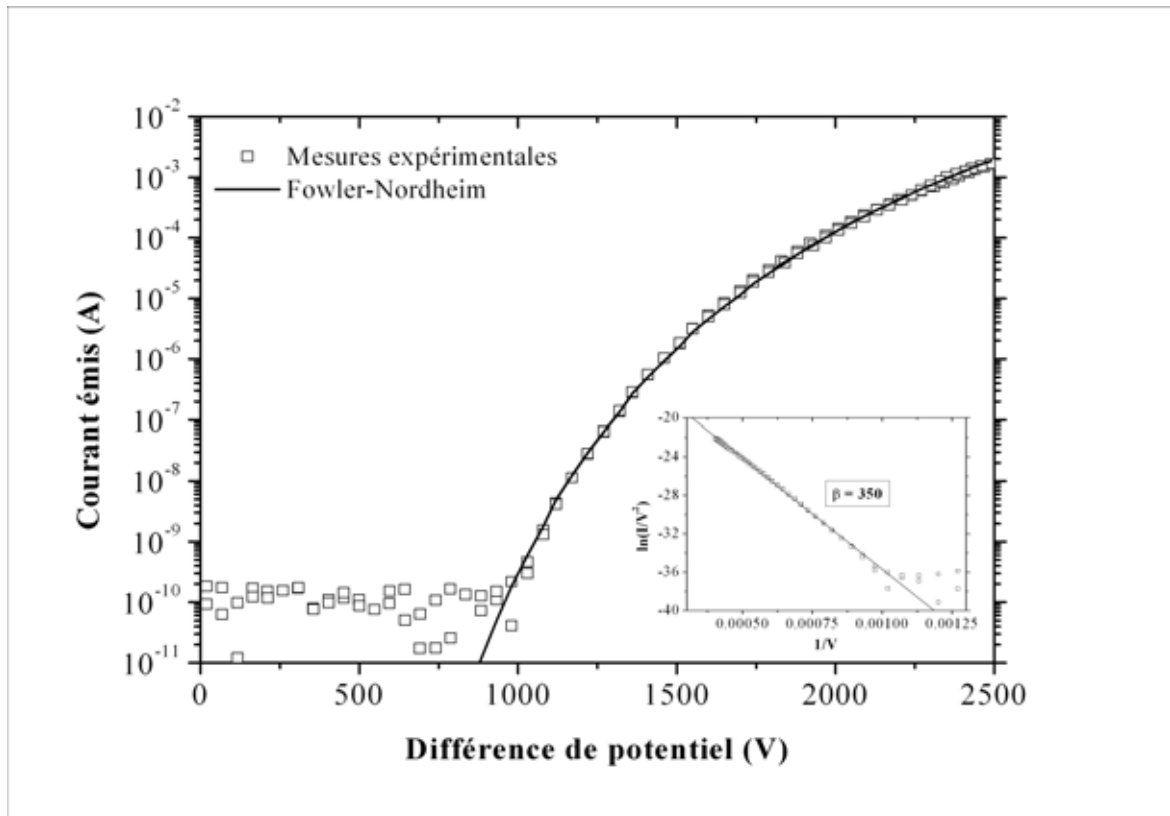


Figure 4-8: Caractéristique $I_{\text{émis}}$ en fonction de la différence de potentiel entre la grille d'extraction et la cathode.

4.3. Les principaux résultats d'émission de champ

On présente ici les principaux résultats obtenus sur plusieurs cathodes à nanotubes de carbone. On verra qu'en fonction de l'architecture du réseau ou du mode (continu ou pulsé) de mesure, les résultats nous renseignent sur le comportement global de la cathode. En s'appuyant sur les résultats des mesures individuelles réalisées avec le SAFEM (chapitre 3) et sur ces mesures "collectives", nous verrons qu'il est possible de prédire complètement le comportement d'une cathode.

4.3.1. Résultats sur échantillons avec des plots de $1\mu\text{m}$ au pas de $4\mu\text{m}$

Présentation des échantillons

Ces échantillons présentent un réseau carré de $600 \times 600 \mu\text{m}^2$ composé de plots de diamètre $1\mu\text{m}$ espacés les uns des autres de $4\mu\text{m}$. Trois types d'échantillons dont on peut avoir un aperçu sur la Figure 4-9 ont été mesurés:

- (a) TiN pleine plaque: on a déposé la couche barrière de diffusion en TiN en pleine plaque sur le substrat de silicium puis on a déposé les plots de Ni par lift-off.
- (b) TiN lift-off: on a déposé les plots de Ni/TiN par la méthode du lift-off.
- (c) TiN RIE: on a déposé la couche barrière de diffusion en TiN en pleine plaque sur le substrat de silicium puis on a déposé les plots de Ni par lift-off puis on a gravé le TiN en dehors des plots en utilisant le Ni comme masque (le substrat en silicium a également été légèrement gravé durant cette opération).

Les détails concernant ces différentes méthodes de dépôt de la barrière de diffusion sont dans le chapitre 2.

La croissance de nanotubes a été faite simultanément sur les 3 échantillons, en utilisant des conditions standards permettant d'obtenir des nanotubes d'environ 5µm de long. En plus des propriétés émissives des cathodes, il nous est ainsi possible d'étudier l'influence de la méthode de dépôt de la barrière de diffusion.

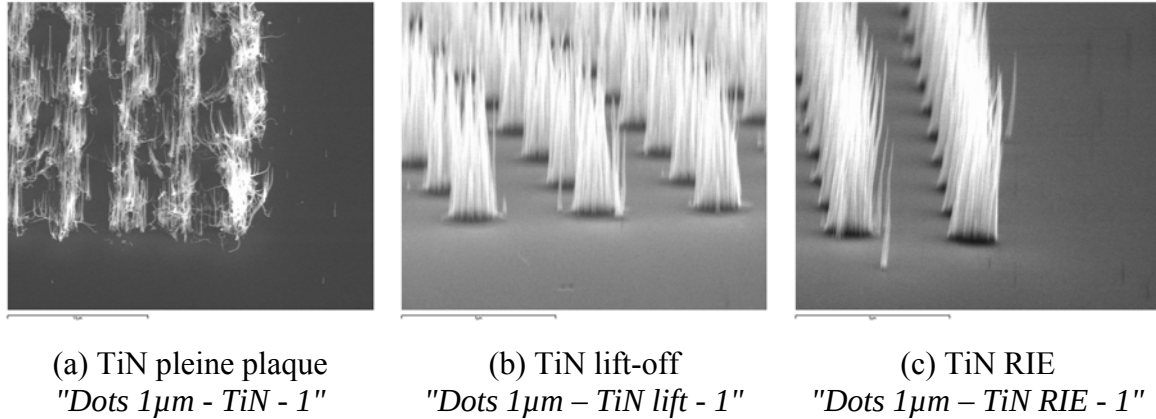


Figure 4-9: 3 cathodes réalisées avec une lithographie optique 1µm avec 3 procédés de dépôt de la barrière de diffusion en TiN.

Sur la Figure 4-9(a), on peut voir que la couche de TiN a "craqué". On a perdu la localisation des plots de catalyseur ce qui induit des croissances parasites entre les plots. En revanche, sur les Figure 4-9(b) et Figure 4-9(c), les croissances sont bien localisées et on peut ajouter que les nanotubes obtenus sont similaires sur ces deux échantillons.

Mesures d'émission de champ

Les résultats d'émission de champ sont présentés sur la Figure 4-10. Les courbes en coordonnées Fowler-Nordheim (c'est à dire $\ln(I/V^2)$ en fonction de $1/V$) sont également tracées.

On constate tout d'abord que ces trois échantillons présentent une saturation du courant émis à forts champs électriques appliqués par rapport aux courbes théoriques. Cela est provoqué, comme nous l'avons démontré au chapitre 3, par la mauvaise conductivité des nanotubes et par le mauvais contact électrique entre le substrat et le nanotube.

On a déduit de ces mesures les facteurs d'amplification pour ces 3 échantillons. L'échantillon (a) avec des croissances parasites a le plus petit facteur d'amplification (~330) comparé aux deux autres qui ont à peu près le même (~440). On peut attribuer cela à l'écrantage du champ électrique qui est plus important dans le cas où les nanotubes sont très rapprochés (d'après les simulations du chapitre 2). Les échantillons (b) et (c) sont ainsi de meilleures cathodes car à champ appliqué égal, elles émettent 10 fois plus de courant. D'autre part, on voit que les deux échantillons (b) et (c) présentent des caractéristiques identiques. Déposer le TiN au préalable puis le graver en utilisant le Ni comme masque n'influe pas sur les propriétés d'émission de champ. La fabrication de la cathode est néanmoins grandement facilitée par le lift-off d'une couche de métal au lieu de 2.

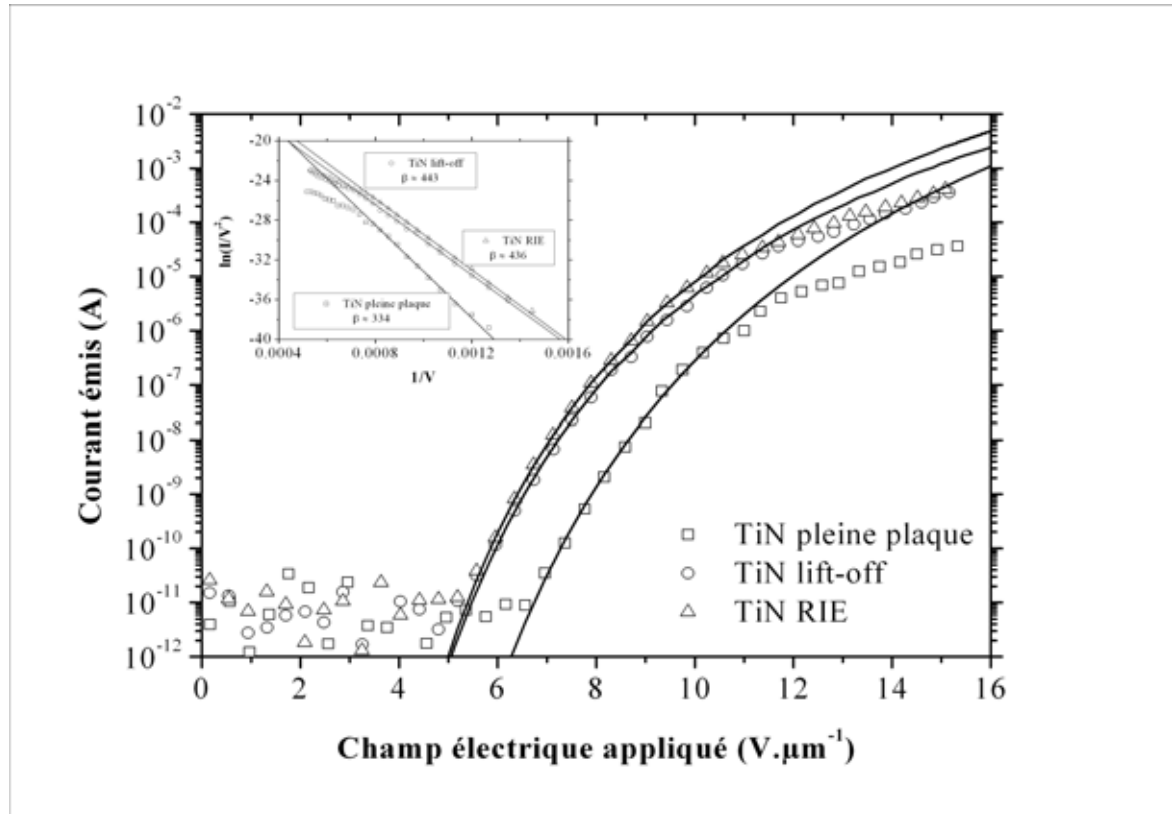
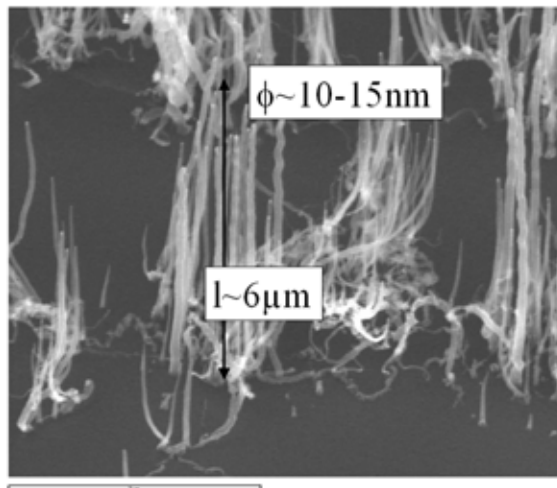
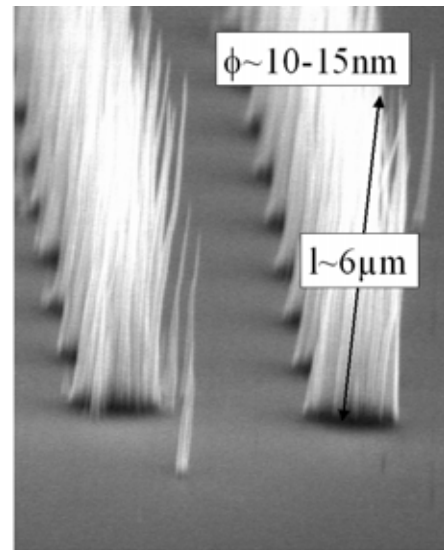


Figure 4-10: Mesures d'émission de champ sur les 3 cathodes de la Figure 4-9.

Les facteurs d'amplification mesurés sur ces 3 échantillons sont en accord avec les facteurs d'amplification que l'on peut déduire des mesures au microscope électronique à balayage, de l'Équation 2-3 et de l'Équation 2-4 (voir Figure 4-11).



Cathode (a)
Pas $\sim 2\mu\text{m}$
 $\beta_{FE} \sim 330$
 β_{MEB} entre 250 et 380
"Dots $1\mu\text{m} - \text{TiN} - 1$ "



Cathodes (b) et (c)
Pas $\sim 4\mu\text{m}$
 $\beta_{FE} \sim 440$
 β_{MEB} entre 390 et 580
"Dots $1\mu\text{m} - \text{TiN RIE} - 1$ "

Figure 4-11: Caractéristiques des 3 types de cathodes.

Mesures d'émission de champ après post-traitement

On a effectué le recuit thermique sous vide à 850°C simultanément sur les échantillons (b) et (c) et on a mesuré à nouveau les propriétés d'émission de champ. Comme on peut le constater, il n'y a plus de saturation du courant émis et les courbes suivent la loi de Fowler-Nordheim sur 8 ordres de grandeur. Les courants maximums émis sont de l'ordre de 2-3mA soit des densités de courant maximales de 0.56-0.83A.cm⁻² à comparer avec des valeurs de 0.08-0.11A.cm⁻² avant recuit pour les mêmes champs électriques appliqués.

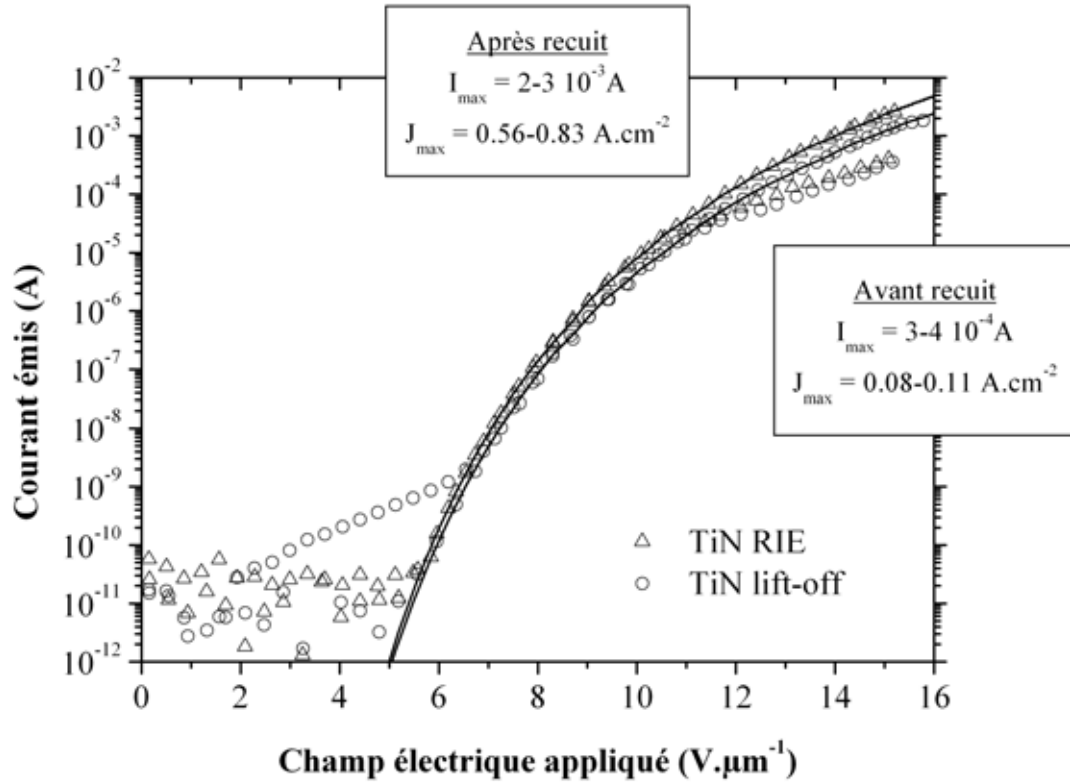


Figure 4-12: Mesures d'émission de champ sur les 2 cathodes (b) et (c) de la Figure 4-9 après post-traitement.

Courant maximum et mécanisme de dégradation d'une cathode

Nous avons ensuite réalisé sur une cathode identique à l'échantillon (c) (échantillon "Dots 1μm – TiN RIE - 2"), après recuit à 850°C, une série de mesures pour évaluer le courant maximum que peut émettre une telle cathode. Pour cela, nous avons appliqué des paliers de différences de potentiel (c'est à dire de champs électriques) d'une durée de 1 heure entre 1000V (~9V.μm⁻¹ avec une cale d'épaisseur 115μm) et 2900V (~25V.μm⁻¹) par pas de 100V (~1V.μm⁻¹). Les résultats sont présentés sur la Figure 4-13.

Sur le graphe inséré dans la Figure 4-13, les premiers paliers présentent quelques instabilités car ils correspondent au conditionnement de la cathode (élimination des adsorbats) mais ensuite les paliers de courant sont bien constants sur toute la durée de la mesure avec $I = I_{moyen} \pm 3\%$. Un résultat intéressant est que lorsque l'on trace le courant moyen sur le palier I_{moyen} en fonction du champ appliqué E_{appl} , le courant émis par la cathode augmente tout d'abord avec le champ, passe par un maximum ($I_{max} = 2.25mA$ soit $J_{max} = 0.63A.cm^{-2}$) puis décroît pour des champs appliqués de plus en plus élevés.

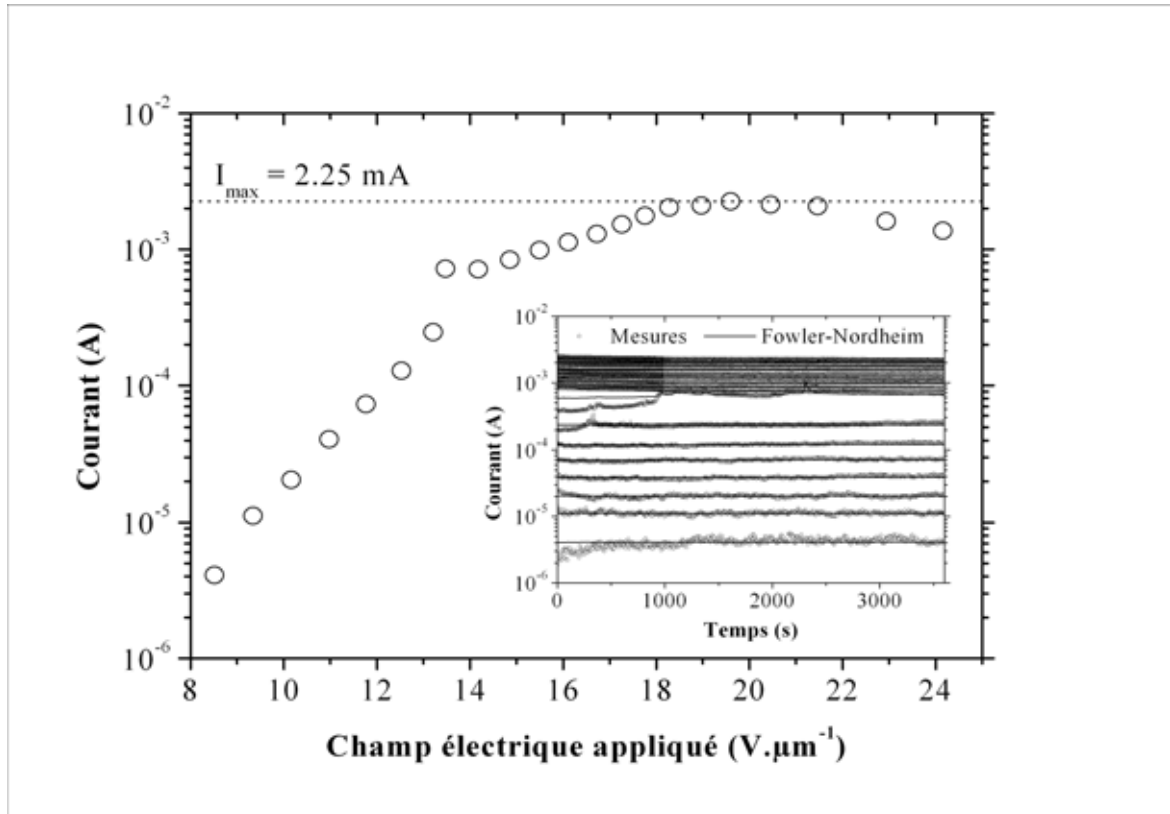


Figure 4-13: Maxima du courant émis à un champ électrique appliqué donné.

Cela démontre qu'une cathode possède également une valeur de courant "critique" qui représente le courant maximum qu'elle peut émettre et au delà duquel le courant qu'elle émet ne cesse de décroître. Même l'application de champs électriques plus élevés ne permettra pas d'obtenir des courants supérieurs.

En fait, le courant maximum que peut émettre une cathode n'est pas simplement le courant maximum que peut émettre un nanotube multiplié par le nombre de nanotubes dans le réseau. La situation réelle est plus compliquée. En effet, d'une part on a une distribution de facteurs d'amplification des nanotubes dans le réseau qui ne sont ainsi pas tous identiques. D'autre part, la dégradation d'un site émetteur dès qu'il dépasse son courant maximum peut également induire la destruction des sites alentours. Cela est visible sur la Figure 4-14 qui nous montre que la dégradation d'un site s'étend sur environ $15\text{-}20 \mu m$.

Ce comportement est en fait dû d'une part à l'existence d'un courant critique pour les nanotubes au dessus duquel ils sont détruits et d'autre part à une distribution de facteurs d'amplification dans le réseau dû à une "mauvaise" homogénéité des émetteurs.

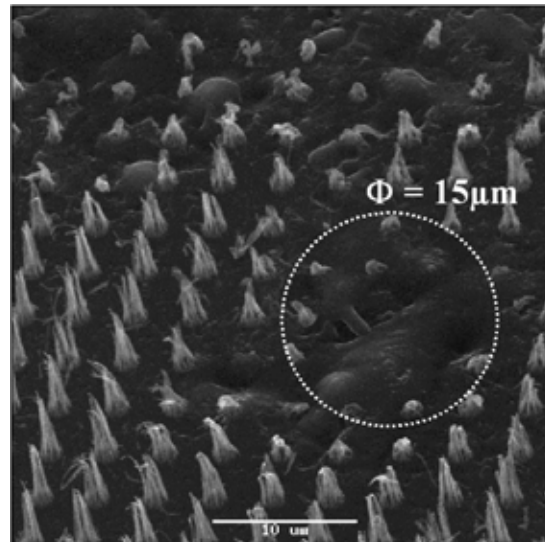


Figure 4-14: Destruction des émetteurs.

Simulation du comportement du réseau

Pour simuler le comportement de ce réseau, nous avons tout d'abord fixé un facteur d'amplification moyen de $\beta = 450$ qui correspond en fait au facteur d'amplification déduit de la courbe d'émission de champ de la Figure 4-12 (caractéristique I-V). Puis nous avons considéré plusieurs écarts types pour les gaussiennes représentant les distributions des facteurs d'amplification dans le réseau (Figure 4-15). Cette figure représente 3 gaussiennes avec 3 valeurs d'écarts types: $\sigma \sim 150, 200, 250$ soit de $\sigma \sim 30, 45, 60\%$.

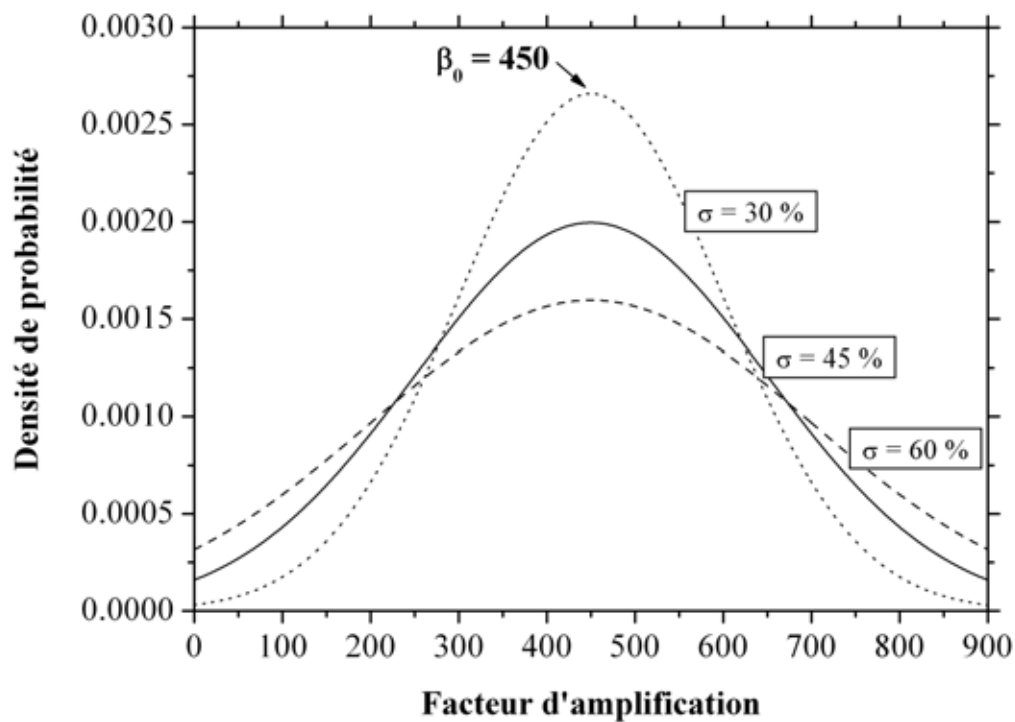


Figure 4-15: Distribution des facteurs d'amplification autour de 450 avec différents écarts types.

Ici les écarts types choisis sont très élevés et sont induits par le fait que sur un plot de $1\mu\text{m}$ de diamètre, on a croissance de plusieurs nanotubes qui sont inhomogènes en taille et en diamètre.

Un exemple de mesure plus précis est donné sur la Figure 4-16 qui nous montre une ligne de nanotube obtenue par lithographie électronique. Sur une telle ligne l'écart type est d'environ $\sigma \sim 30\%$. La raison de cela est que lorsque le film de Ni se scinde en plusieurs agrégats, les petits agrégats vont donner des nanotubes longs alors que les gros agrégats vont plutôt donner des nanotubes courts. D'où ces distributions très larges de facteurs d'amplification dans le cas de lithographie $1\mu\text{m}$.

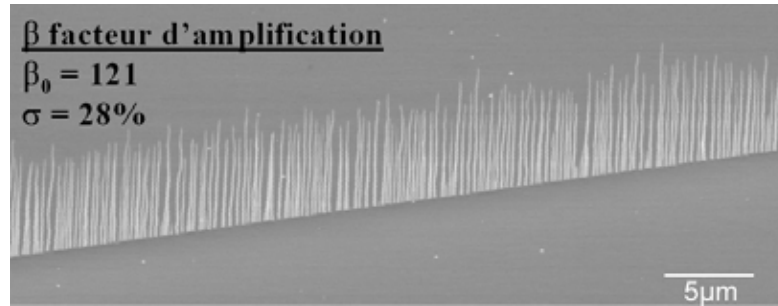


Figure 4-16: Distribution des facteurs d'amplification.

Effet de cette distribution en facteur d'amplification: Lorsque l'on commence à mesurer le courant émis par la cathode, on mesure tout d'abord les émetteurs qui possèdent le facteur d'amplification le plus élevé mais qui sont les moins nombreux. Si on augmente le champ appliqué, le courant augmente et ces émetteurs se trouvent détruits et on mesure alors des nanotubes qui ont un facteur d'amplification plus faible. La population mesurée étant de plus en plus grande, le courant maximum émis va progressivement augmenter jusqu'à ce que l'on passe par un maximum, qui correspond en fait au pic de la gaussienne, puis le courant maximum émis va diminuer avec la diminution progressive des émetteurs.

La simulation commence par la génération d'une matrice d'émetteurs ayant une certaine distribution des facteurs d'amplification. On calcule ensuite, pour un champ appliqué donné, le courant émis par chaque nanotube et on intègre cela sur l'ensemble de la cathode (c'est à dire de la matrice). On fixe ensuite un courant critique $I_{critique}$ pour les émetteurs individuels et lorsqu'un nanotube dépasse ce courant, on le considère comme étant détruit. Dans le cas présent où les différents plots de nanotubes sont espacés de $4\mu\text{m}$, nous avons ajouté l'hypothèse que lorsqu'un émetteur est détruit, les émetteurs dans une zone de diamètre $15\mu\text{m}$ autour de celui-ci le sont également.

Les résultats sont présentés sur la Figure 4-17. Nous voyons que la courbe qui s'approche le mieux des points expérimentaux est celle avec les paramètres suivant:

Paramètres	Valeurs
l (μm)	6
r (nm)	6.5
Pas (μm)	4
β (en tenant compte du pas)	450
σ	45%
$I_{critique}$ (μA)	10
$\phi_{dégradation}$ (μm)	15-20

Table 4-1: Paramètres utilisés dans la simulation.

A titre de comparaison, nous avons également fait figurer les courbes en gardant ces mêmes paramètres mais avec $I_{limite} = 1$ et $100 \mu A$ et également les courbes avec $\sigma = 30$ et 60% .

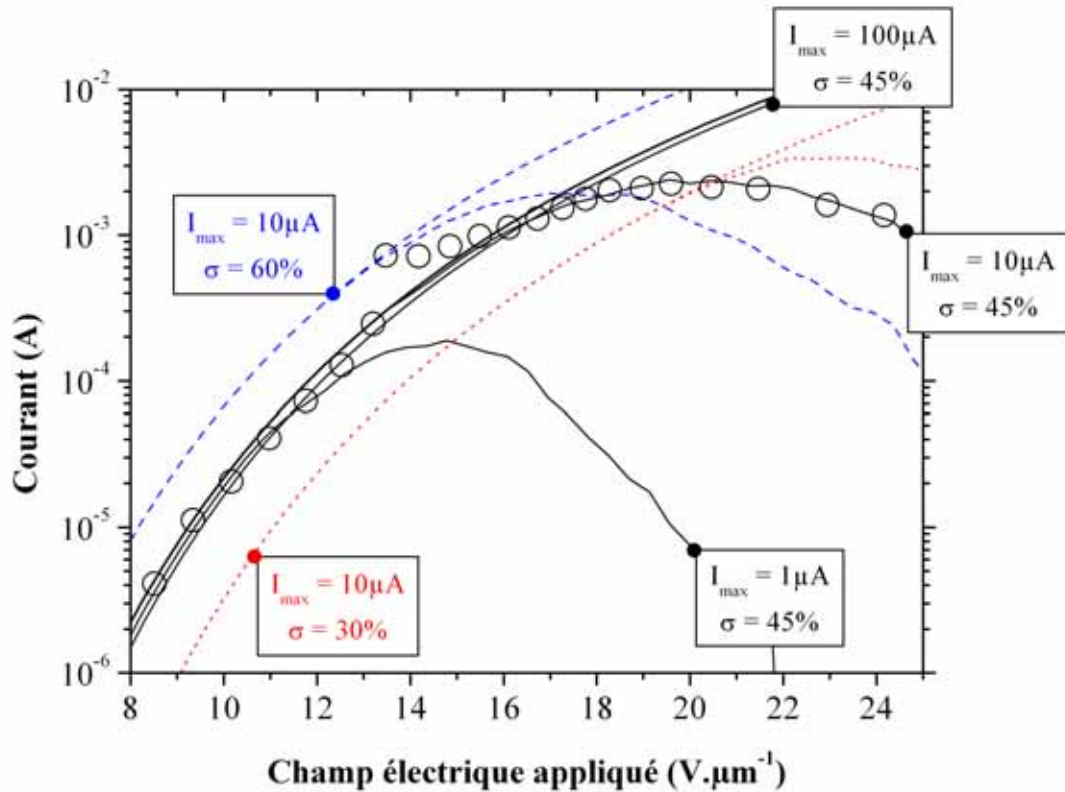


Figure 4-17: Simulations du comportement du réseau.

Le courant critique de $10 \mu A$ est ici plus faible que le courant maximum moyen de $50 \mu A$ mesuré dans le chapitre 3. Cela est dû au fait que le rayon des nanotubes au sommet est plus petit dans le cas de cet échantillon ($r \sim 9 nm$) et donc la température au sommet du nanotube qui est proportionnel à $1/r^2$ atteint plus vite sa valeur critique. Il semble que pour cet échantillon, le courant moyen critique soit ainsi de $10 \mu A$.

D'autre part, on voit que l'homogénéité est un paramètre essentiel puisque pour un écart type de 30% (ce qui reste élevé) au lieu de 45% , on double le courant maximum émis par la cathode.

Conclusions

Sur toutes les cathodes réalisées avec une lithographie $1 \mu m$, nous n'avons jamais dépassé ces valeurs de courant. L'homogénéité en terme de facteur d'amplification est en effet mauvaise à cause du manque de contrôle sur la morphologie des nanotubes déposés. Le courant critique est également plus faible pour ces échantillons car sur chaque plot, le nanotube qui émet est celui qui est le plus grand, donc le plus fin qui a un courant critique plus faible (à cause de son diamètre).

Pour réaliser des cathodes émettant de plus fortes densités de courant, nous sommes alors passé à la lithographie électronique pour avoir un meilleur contrôle sur ces deux paramètres.

Nous avons également simulé l'état du réseau après dégradation pour voir si notre modèle simulait correctement la dégradation des émetteurs. Le résultat se trouve sur la Figure 4-18.

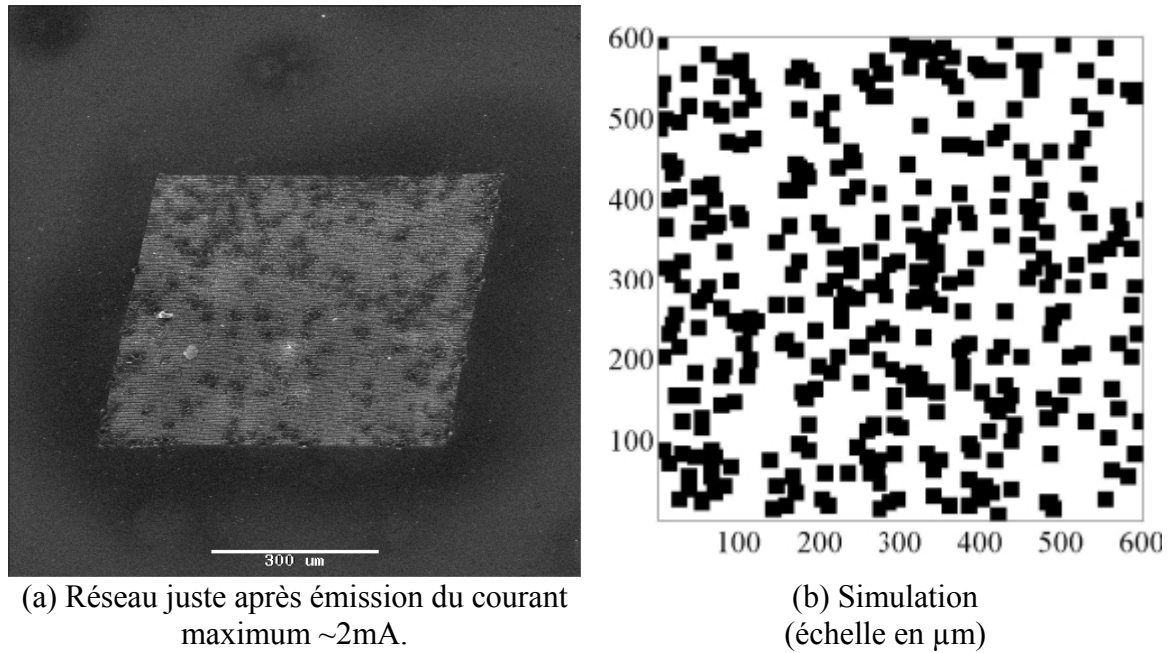


Figure 4-18: Simulation de la destruction des émetteurs.

La Figure 4-18(a) représente le même réseau après cette mesure. On voit les nombreuses dégradations (régions noircies sur l'image) subies par les nanotubes de carbone. Sur la Figure 4-18(b), on voit le résultat de la simulation avec en noir les endroits où les émetteurs sont détruits et en blanc les zones où il y a encore des émetteurs.

4.3.2. Résultats sur échantillons avec des plots de 100nm au pas de 10 μm

Après les mesures préliminaires réalisées sur des réseaux de plots 1 μm , nous avons fabriqué plusieurs échantillons comprenant un réseau de nanotubes individuels espacés de 10 μm . Ici sont présentés les résultats obtenus sur 2 de ces cathodes, la 1^{ère} mesurée en mode continu et la 2^e en mode pulsé.

Mesures en mode continu

Le premier échantillon ("*Dots 100nm – TiN lift - 8*") constitué d'un réseau 500x500 μm^2 de nanotubes de carbone individuels au pas de 10 μm est présenté sur la Figure 4-19. Comme on peut le constater, ce réseau présente une assez bonne homogénéité avec un facteur d'amplification moyen compris entre 290 et 430 (en tenant compte du pas de 10 μm). On a effectué un recuit sous vide à 850°C sur cet échantillon après avoir constaté sur les premières mesures une saturation du courant émis.

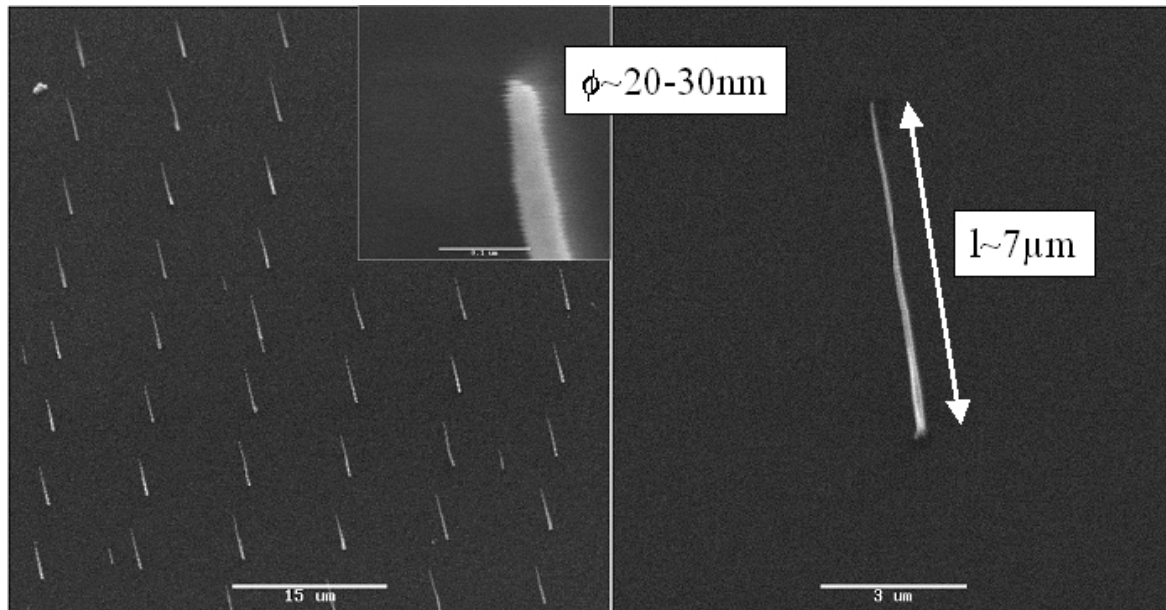


Figure 4-19: Géométrie des nanotubes de la cathode.

Les résultats des mesures en émission de champ sur cette cathode après recuit sont présentés sur la Figure 4-20. On voit que les points expérimentaux suivent parfaitement la loi de Fowler-Nordheim en prenant $\beta = 350$. Le courant maximum émis est de 2.5mA ce qui représente une densité de courant de 1 A.cm^{-2} .

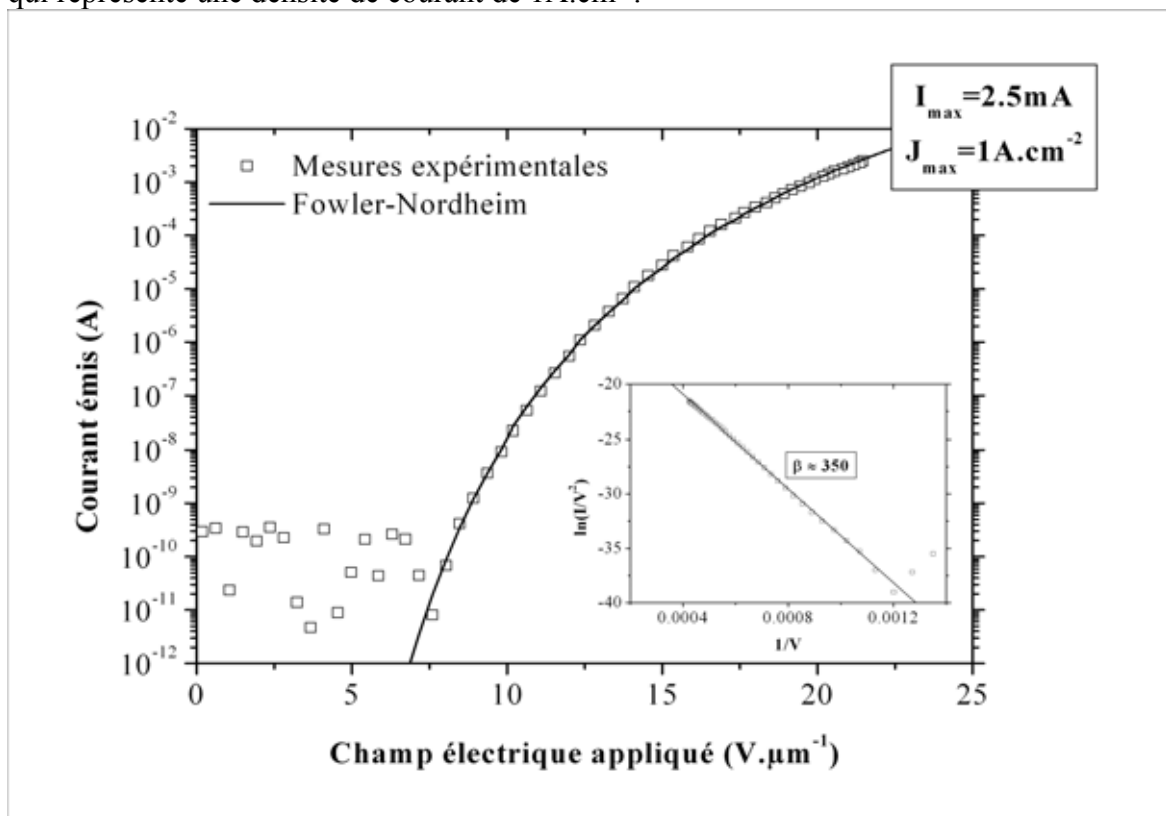


Figure 4-20: Mesures en émission de champ sur la cathode de la Figure 4-19.

Nous avons là encore simulé le comportement de cette cathode en utilisant notre modèle et les paramètres de la Table 4-2. Les paramètres géométriques sont ceux issus des observations MEB. L'écart type et le courant critique sont quant à eux issus des mesures individuels du chapitre 3.

Paramètres	Valeurs
l (μm)	7
r (nm)	12.5
Pas (μm)	10
β (en tenant compte du pas)	350
σ	100 (29%)
I_{limite} (μA)	30
$\phi_{\text{dégradation}}$ (μm)	15-20

Table 4-2: Paramètres utilisés pour la simulation.

Dans ce cas, nous considérons que la destruction d'un émetteur n'affecte pas les autres vu qu'ils se situent à une distance de $10\mu\text{m}$ les uns des autres. Cela est confirmé sur la Figure 4-21 où l'on voit bien que les destructions sont localisées et n'affecte que rarement des nanotubes voisins.

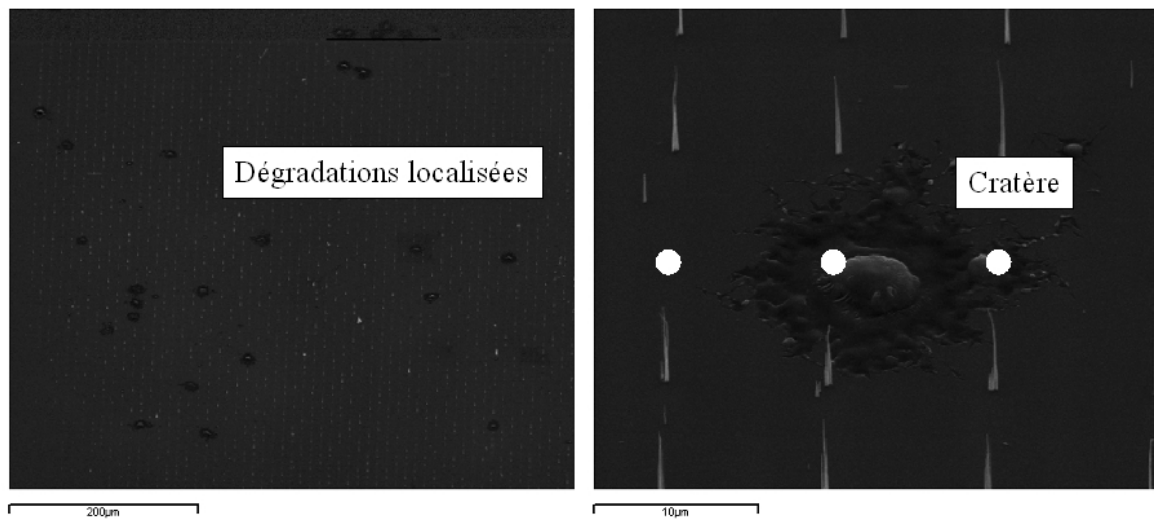


Figure 4-21: Dégradations localisées.

Les résultats de cette simulation se trouvent sur la Figure 4-22.

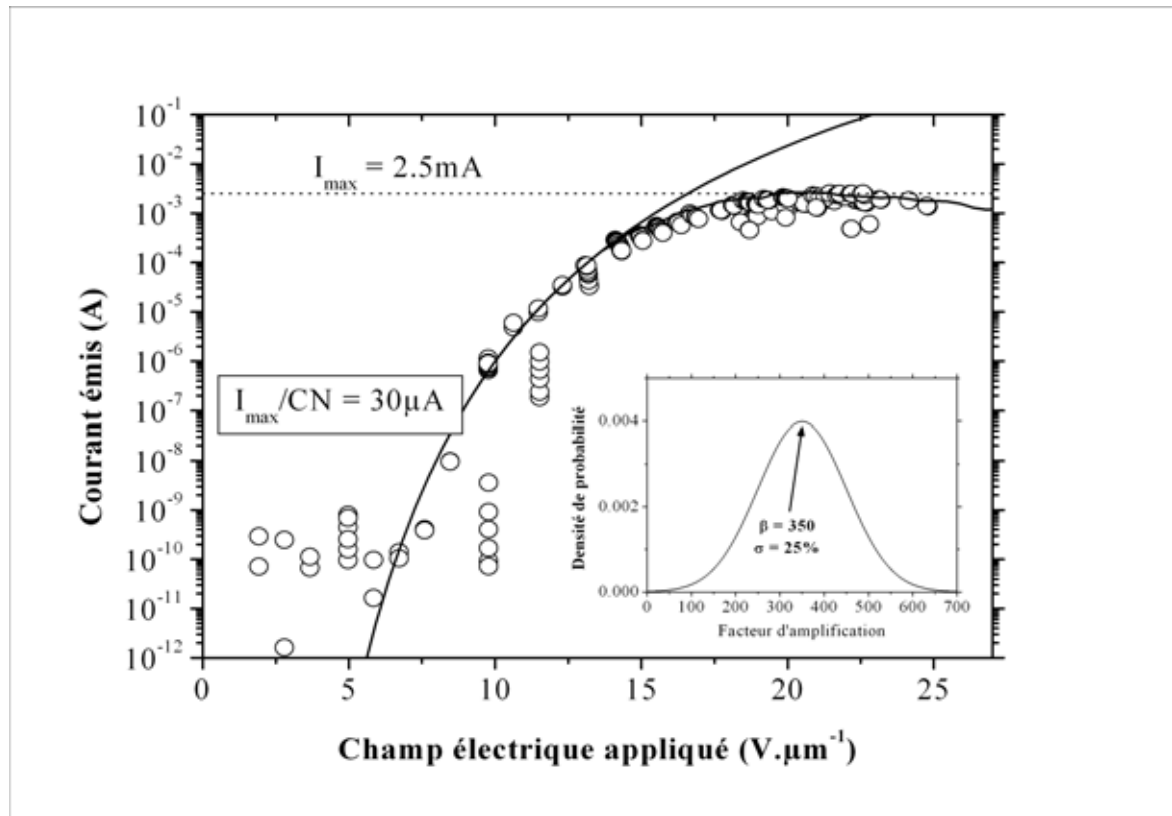


Figure 4-22: Résultats de la simulation.

Comme on peut le voir, le courant maximum par nanotube est ici plus élevé sans doute dû à un diamètre de nanotube plus grand. Il est ainsi en bon accord avec les mesures individuelles. De plus, malgré le fait qu'il y ait 10 fois moins d'émetteurs que sur la cathode précédente, la meilleure homogénéité et le courant maximum par nanotube plus élevé permettent l'émission d'une densité de courant supérieure. Cela confirme que ce sont les 2 paramètres les plus critiques à l'obtention d'une cathode qui émet à la fois un fort courant et une forte densité de courant.

Mesures en mode pulsé

Pour augmenter le courant maximum par nanotube, nous sommes passé aux mesures en mode pulsé. Ainsi, nous limitons la puissance dissipée dans le nanotube et améliorons les performances globales de la cathode.

L'échantillon utilisé pour ces mesures ("*Dots 100nm – TiN lift - 7*") est similaire à l'échantillon utilisé pour la mesure précédente et il est représenté sur la Figure 4-23. On l'a également recuit à 850°C.

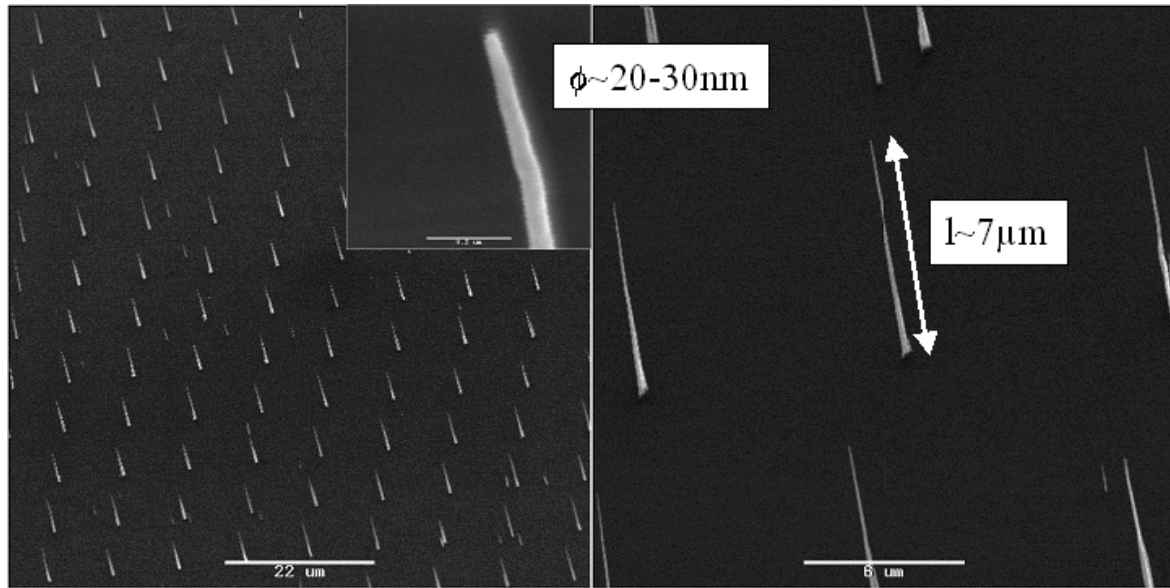


Figure 4-23: Dots 100nm – TiN lift - 7

Les résultats de la mesure en mode pulsé sont présentés sur la Figure 4-24. Comme on peut le constater, les points expérimentaux suivent à nouveau parfaitement la loi de Fowler-Nordheim. Le courant maximum émis est ici de 4.6mA soit une densité de courant de 1.8 A.cm^{-2} . On a ici doublé le courant émis par la cathode par rapport au mode continu. Il est à noter que le courant minimal de détection sur la grille est élevé (environ 10^{-5} A) à cause du courant capacitif imposé par le mode de mesure. Nous avons donc utilisé la courbe donnant le courant d'anode pour déduire le facteur d'amplification ici de ~ 400 .

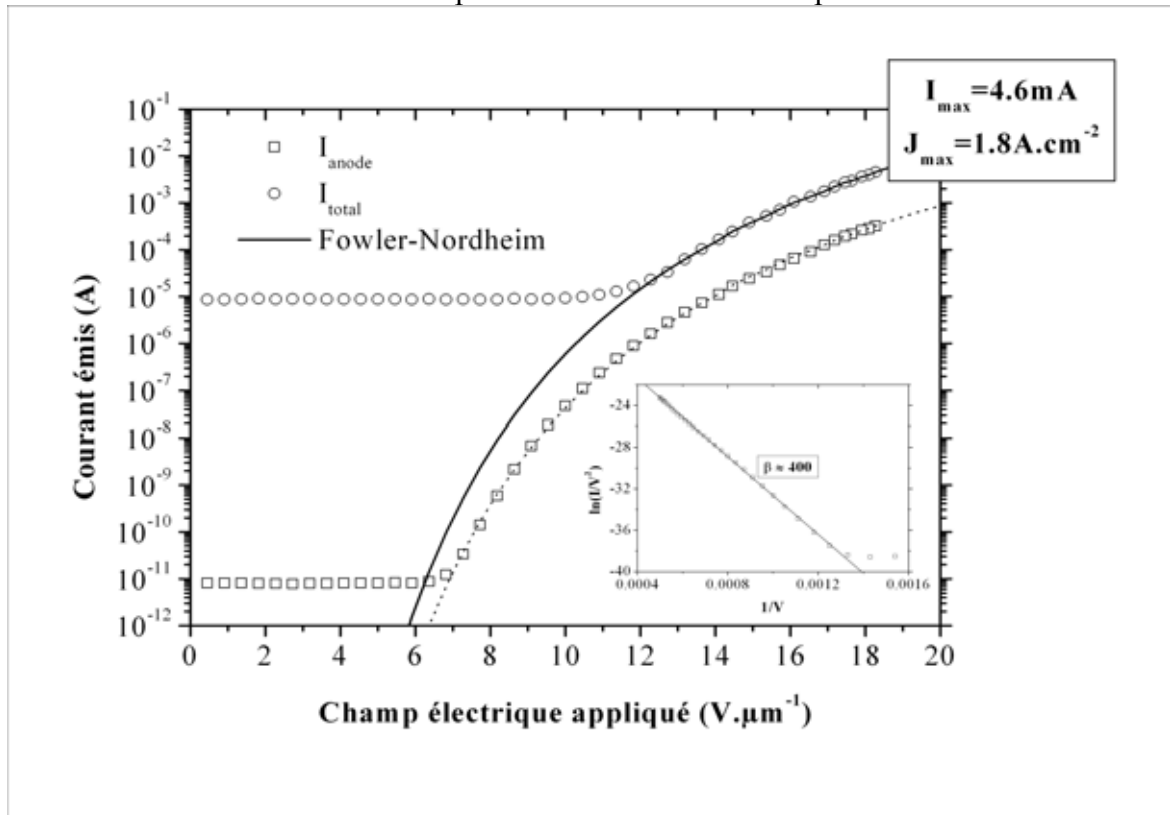


Figure 4-24: Mesures en émission de champ.

Nous avons là encore simulé le comportement de cette cathode en utilisant notre modèle et les paramètres de la Table 4-3.

Paramètres	Valeurs
l (μm)	7
r (nm)	11
Pas (μm)	10
β (en tenant compte du pas)	400
σ	100
I_{limite} (μA)	60
$\phi_{\text{dégradation}}$ (μm)	15-20

Table 4-3: Paramètres utilisés dans la simulation.

Les résultats de cette simulation se trouvent sur la Figure 4-25.

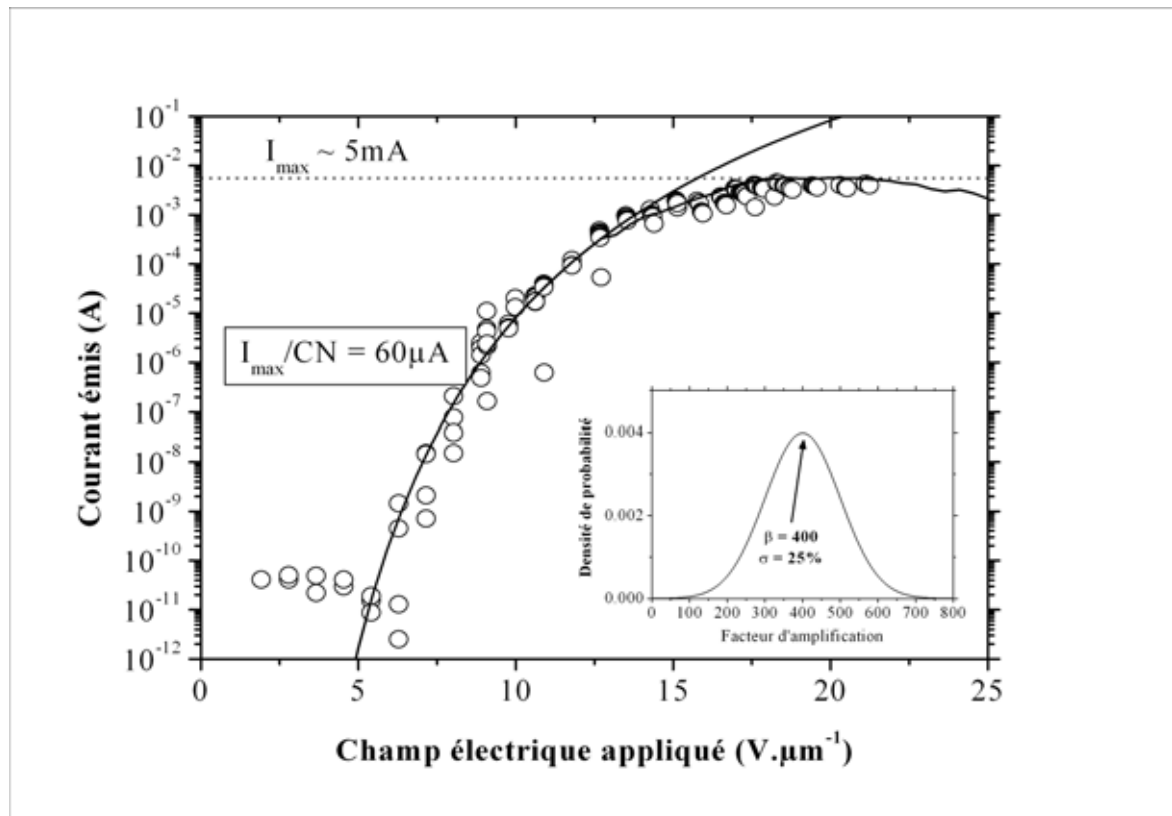


Figure 4-25: Résultats de la simulation.

Le fait de passer des mesures en mode continu aux mesures en mode pulsé nous a permis de multiplier par 2 le courant critique des nanotubes de carbone jusqu'à $60\mu\text{A}$.

Remarque: Il serait intéressant de modifier le SAFEM pour pouvoir réaliser des mesures en mode pulsé.

Vers une cathode idéale?

Il est important pour obtenir une cathode qui émette à la fois un fort courant et une forte densité de courant d'avoir des émetteurs qui émettent de forts courants et d'avoir une bonne homogénéité de ces émetteurs sur la cathode.

Nous avons réalisé quelques simulations pour obtenir des prévisions de courants sur des cathodes optimisées.

Amélioration de l'homogénéité

Tout d'abord, nous avons simulé l'impact d'une amélioration de l'homogénéité des nanotubes sur l'ensemble du réseau. Ainsi, si on passe d'un écart type sur le facteur d'amplification de 25% (valeur proche de celle mesurée au SAFEM sur des réseaux de nanotubes déposés sur une couche de TiN) à une valeur de 7% (valeur proche de celle mesurée sur des réseaux de nanotubes déposés sur une couche de SiO₂) alors nous pouvons espérer multiplier par 5 le courant émis par la cathode, voir Figure 4-26.

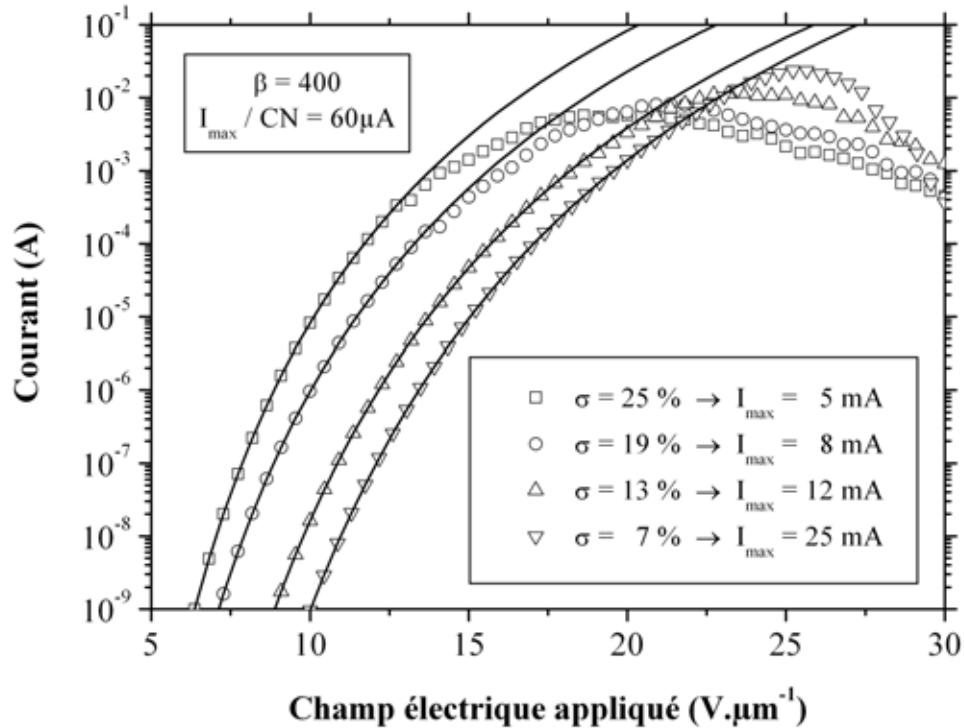


Figure 4-26: Simulations d'une amélioration de l'homogénéité.

Cette amélioration semble parfaitement réalisable si nous parvenons à mieux maîtriser le dépôt de plots de catalyseur de volume bien contrôlé. Nous avons d'ailleurs déposé un brevet sur un procédé technologique qui devrait nous permettre cette optimisation (voir chapitre 2).

Une autre façon d'améliorer l'homogénéité, inspirée des travaux réalisés sur les écrans plats à pointes à émission de champ est d'utiliser une résistance ballast sous chaque nanotube pour brider les meilleurs émetteurs et ainsi améliorer l'homogénéité de l'émission (voir chapitre 1). Le problème dans notre cas est l'application de ces cathodes comme sources électroniques dans des tubes amplificateurs hyperfréquence. Utiliser la technique de résistance ballast peut en effet améliorer l'homogénéité mais cela dégrade fortement la transconductance (voir annexe) ce qui n'est pas favorable en terme de gain de l'amplificateur.

Une autre possibilité, en utilisant des saturateurs de courant, sera détaillé dans les paragraphes suivant et dans l'annexe.

Amélioration du courant maximum par nanotube

Si, de plus, on parvient à augmenter le courant maximum par nanotube, on pourrait là encore améliorer la densité de courant maximale d'une telle cathode, Table 4-4.

$\beta = 400$		
$\sigma = 7\%$		
$I_{\max} / \text{CN} = 60\mu\text{A}$	$I_{\max} = 25\text{mA}$	$J_{\max} = 10\text{A.cm}^{-2}$
$I_{\max} / \text{CN} = 80\mu\text{A}$	$I_{\max} = 34\text{mA}$	$J_{\max} = 13.3\text{A.cm}^{-2}$
$I_{\max} / \text{CN} = 100\mu\text{A}$	$I_{\max} = 42\text{mA}$	$J_{\max} = 16.6\text{A.cm}^{-2}$
$I_{\max} / \text{CN} = 120\mu\text{A}$	$I_{\max} = 50\text{mA}$	$J_{\max} = 20\text{A.cm}^{-2}$

Table 4-4: Prévisions des performances.

Il est cependant ici difficile de dire jusqu'à quelle valeur nous pouvons faire émettre nos nanotubes.

Une idée que nous avons eue et qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet est d'intégrer sous chaque nanotube un dispositif saturateur de courant (basé sur la saturation de vitesse des porteurs dans les semi-conducteurs) qui, s'il est bien dimensionné, permettrait de brider tous les émetteurs à une valeur fixée. On pâli ainsi aux problèmes d'homogénéité et on peut faire émettre à chaque nanotube un courant élevé sans risque de dégradation (voir annexe pour plus de précisions).

En théorie, si on prend un courant maximum de $100\mu\text{A}$ par nanotube et une densité d'émetteurs de $10^6/\text{cm}^2$ (pas de $10\mu\text{m}$ entre les émetteurs), on pourrait espérer obtenir une densité de courant maximale de 250A.cm^{-2} . Cette valeur est théorique mais montre tout de même qu'il est possible d'améliorer notablement les propriétés émissives de nos cathodes.

Augmentation de la densité d'émetteurs

Une autre façon d'augmenter le courant et la densité de courant émise par les cathodes est de densifier les réseaux. C'est à dire pour la même surface de cathode, multiplier le nombre d'émetteurs. C'est ce qui est présenté dans la partie suivante.

4.3.3. Résultats sur échantillons avec des plots de 50nm au pas de 3 μm

L'idée est ici, en conservant le même facteur d'amplification et la même surface de cathode d'augmenter le nombre d'émetteurs. Plus d'émetteurs signifie un pas plus petit choisi ici égal à $3\mu\text{m}$. La longueur des nanotubes de carbone peut ainsi être de $1.5\mu\text{m}$ (pour respecter la règle d'écrantage). Et pour conserver le même facteur d'amplification, il faut diminuer le diamètre au sommet jusqu'à environ 10nm.

Pour obtenir de tels réseaux, nous sommes passés à une lithographie électronique 50nm.

Présentation de l'échantillon

L'échantillon ("*Dots 50nm – TiN lift - 3''*") constitué d'un réseau $500 \times 500\mu\text{m}^2$ de nanotubes de carbone individuels au pas de $3\mu\text{m}$ est présenté sur la Figure 4-27. Comme on peut le constater, ce réseau présente une homogénéité assez faible avec un facteur d'amplification moyen compris entre 290 et 670 (en tenant compte du pas de $3\mu\text{m}$). On a effectué un recuit sous vide à 850°C sur cet échantillon après avoir constaté sur les premières mesures une saturation du courant émis.

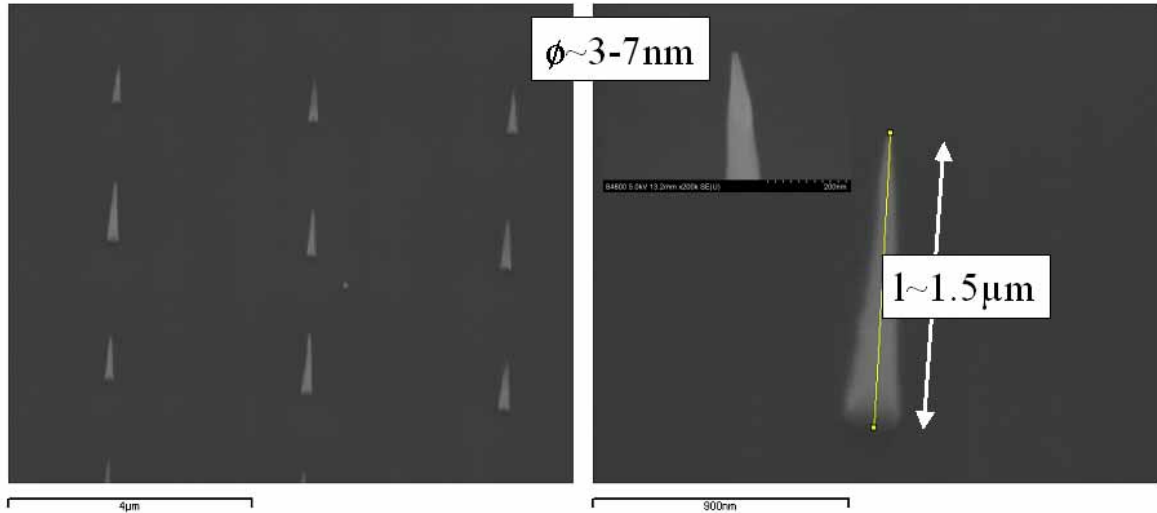


Figure 4-27: Dots 50nm – TiN lift – 3.

Mesures en mode pulsé

Les mesures en émission de champ ont été réalisées en mode pulsé et sont présentées sur la Figure 4-28. Le courant maximum émis est de 10mA pour une densité de courant de 4A.cm^{-2} . Le facteur d'amplification moyen déduit de ces mesures est d'environ 420 ce qui montre que l'on a gardé le même facteur d'amplification que sur les réseaux présentés précédemment. Mais dans ce cas la densité d'émetteurs est de $10^7/\text{cm}^2$.

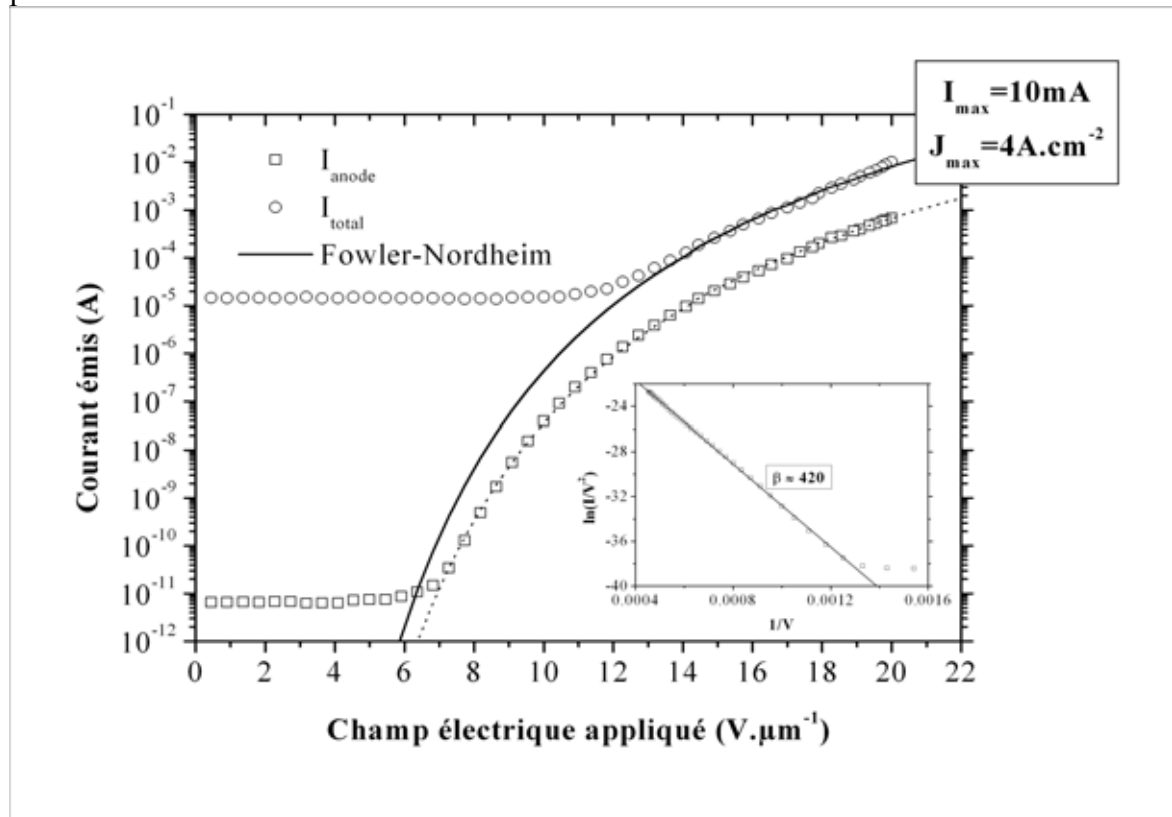


Figure 4-28: Mesures en mode pulsé sur l'échantillon Dots 50nm – TiN lift – 3.

Nous avons là encore simulé le comportement de cette cathode en utilisant notre modèle et les paramètres de la Table 4-5.

Paramètres	Valeurs
l (μm)	1.5
r (nm)	2.5
Pas (μm)	3
β (en tenant compte du pas)	420
σ	45%
I_{limite} (μA)	20
$\phi_{\text{dégradation}}$ (μm)	10

Table 4-5: Paramètres utilisés dans la simulation.

L'écart type sur la distribution du facteur d'amplification est ici assez élevé et résulte de la médiocre homogénéité observée sur ce réseau.

Les résultats de cette simulation se trouvent sur la Figure 4-29.

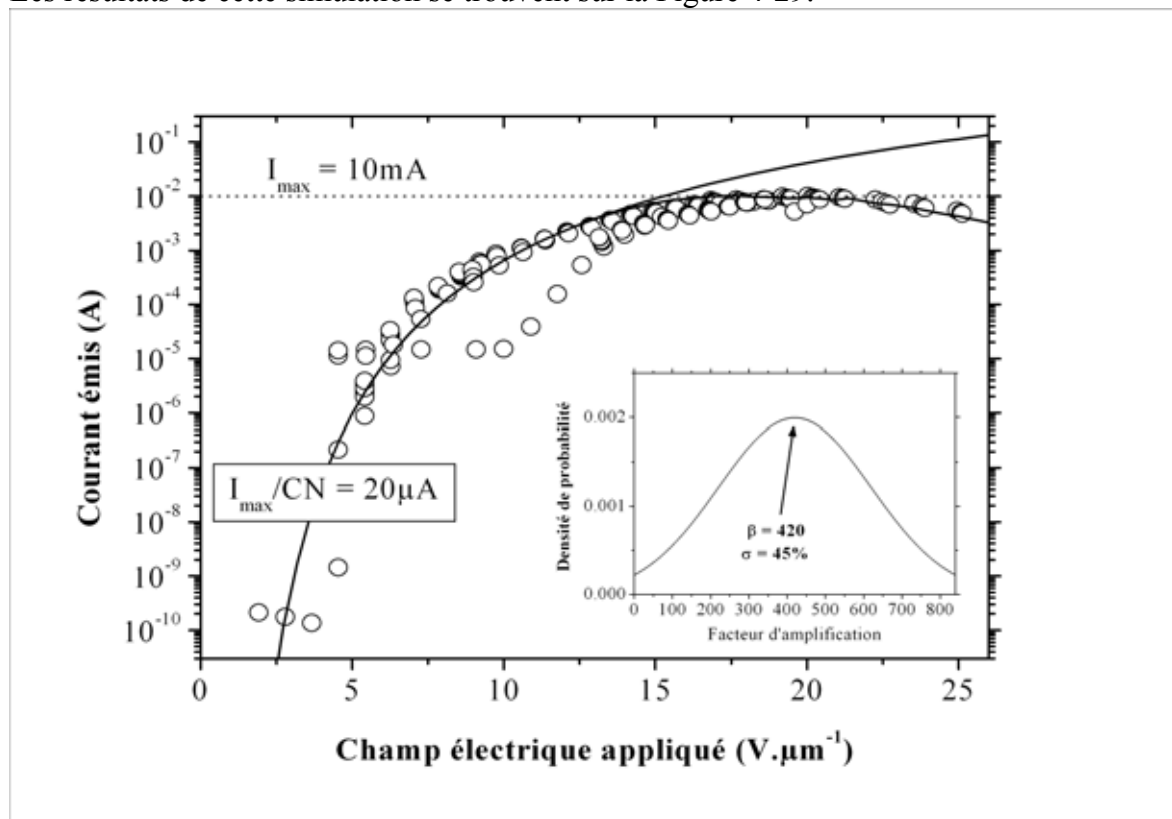


Figure 4-29: Simulations du comportement du réseau *Dots 50nm – TiN lift – 3*.

Le courant critique d'un nanotube individuel est dans ce cas plus faible car les nanotubes présentent de très petits diamètres. La température qui évolue en $1/r^2$ augmente ainsi plus rapidement et on peut dépasser le seuil critique pour des valeurs plus faibles de courants. Cependant, avec une densité 10 fois supérieure, nous avons tout de même mesuré un courant émis de 10mA et qui est 2 fois plus important que celui mesuré sur un réseau avec une densité d'émetteurs de $10^6/\text{cm}^2$.

4.3.4. Conclusions

Toutes ces mesures réalisées sur différentes cathodes en mode pulsé ou en mode continu nous ont permis de comprendre le comportement d'un réseau. Grâce aux mesures sur nanotubes individuels du chapitre 3, il nous a été permis de complètement modéliser le comportement de ces cathodes.

Les paramètres essentiels sont le courant maximum que peut émettre un nanotube et l'homogénéité des facteurs d'amplification des émetteurs dans le réseau.

Les résultats obtenus ici sont au niveau de l'état de l'art sur les cathodes à nanotubes de carbone. De nombreuses améliorations ont été proposées et sont en cours de validation dans notre laboratoire (cf. annexe).

4.4. Stabilité

Nous n'avons malheureusement pas réalisé de mesures de durée de vie sur nos cathodes mais nous avons tout de même pu constater la stabilité du courant émis en fonction du temps sur de longues périodes. La Figure 4-30 montre ainsi le courant émis (0.28mA soit environ 10 fois moins que son courant maximum) par une cathode identique à l'échantillon "*Dots 100nm – TiN lift – 8''*" pendant 120 heures. Le courant émis est très stable

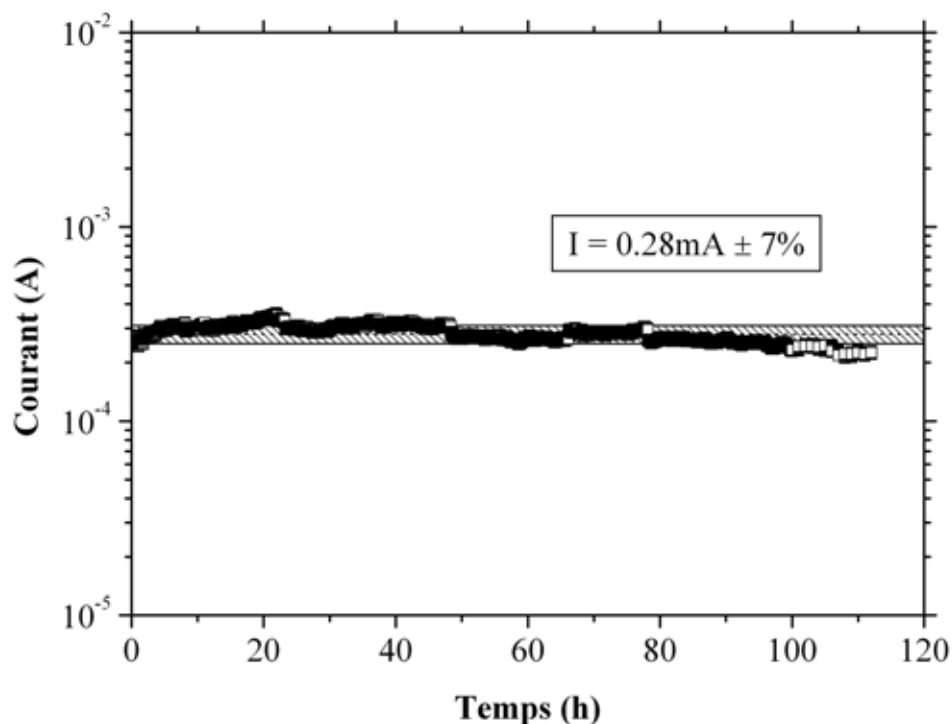


Figure 4-30: Mesure de stabilité sur une cathode à nanotubes de carbone.

Cette mesure nous montre qu'il est possible d'émettre des densités de courant élevées ($>0.1\text{A.cm}^{-2}$) avec une grande stabilité sur plusieurs dizaine d'heures.

Cependant cette mesure ne constitue en rien une mesure de durée de vie qu'il est nécessaire de faire sur nos cathodes pour pouvoir dire si elles peuvent être utilisées ou non dans des tubes hyperfréquence où la durée de vie est un paramètre significatif. Les performances de ces cathodes en terme d'émission de champ sont excellentes et semblent prometteuses mais une caractérisation de la durée de vie reste à réaliser.

Nous pouvons tout de même dire que l'idée du saturateur du courant (voir plus haut et annexe) peut être également une façon d'augmenter le temps de vie. Nous avons en effet vu au chapitre 3 qu'un nanotube peut émettre un courant très stable sans subir aucune dégradation tant que ce courant reste inférieur au courant critique. L'ajout d'un saturateur de courant à une

valeur bien choisie doit permettre d'augmenter considérablement le temps de vie d'une cathode. Même une instabilité ne pourra détruire un nanotube puisque le courant sera bridé.

Nous prévoyons tout de même d'étudier ce paramètre.

Chapitre 5

5. Mesures en émission de champ à 1.5GHz et à 32GHz.

Dans ce chapitre seront exposés les premières mesures en émission de champ réalisées en hyperfréquence. La première partie traitera de l'émission de champ dans un champ hyperfréquence, seront évoqués la validité du modèle de Fowler-Nordheim et ce que l'on s'attend à observer. Puis dans une deuxième partie seront présentées les mesures à 1.5GHz dans une diode, qui ont constituées une démonstration de concept, puis les mesures à 32GHz dans une triode cette fois-ci. Ces mesures font encore l'objet de nombreuses améliorations et sont actuellement en cours. Ici seront présentés uniquement les premiers résultats obtenus. Ceux-ci démontrent l'intérêt de l'utilisation des cathodes froides développées dans ce travail pour une nouvelle génération d'amplificateurs hyperfréquence fonctionnant entre 10 et 100GHz.

5.1. Emission de champ dans un champ hyperfréquence

5.1.1. Introduction

Les cathodes froides peuvent trouver de nombreuses applications comme sources d'électrons: les écrans plats à émission de champ, les sources de rayons X, la lithographie électronique parallèle où la microscopie électronique. Dans notre cas, nous nous intéressons plus particulièrement à l'utilisation de ces cathodes froides comme sources électroniques dans des amplificateurs hyperfréquences. Par rapport aux cathodes thermoïoniques, les cathodes froides présentent de nombreux avantages:

L'émission de champ dans un champ hyperfréquence possède de plus d'autres avantages [1]:

- Le temps de traversée de la barrière de potentiel par effet tunnel est très court, de l'ordre de 10^{-15} s, et assure la validité de la théorie de Fowler-Nordheim pour des fréquences aussi élevée que $f = 10^{14}$ Hz .
- La possibilité de générer de paquets d'électrons directement à l'émission.

Nous allons détailler ces points dans les paragraphes suivant.

5.1.2. Courant émis en fonction du champ électrique hyperfréquence appliqué

On suppose que l'on travaille avec des champs électriques oscillant à une fréquence f inférieure à 100GHz. Le temps de sortie des électrons est donc très inférieur à la période du champ et on peut supposer qu'à chaque instant t , le courant émis $I_{HF}(t)$ est celui que l'on obtient pour un champ appliqué $E_{HF}(t)$.

Champ hyperfréquence seul (cas des mesures à 1.5GHz)

Ce champ appliqué est donc de la forme $E_{HF}(t) = E_0 \times \sin(\omega t)$, où E_0 est le champ crête et $\omega = 2\pi f$. Ici nous cherchons à donner une expression du courant émis moyen $\langle I_{HF}(t) \rangle$ en fonction du champ électrique appliqué crête E_0 . Une expression de ce courant moyen a été donnée dans [2] en considérant que la contribution prédominante du courant est celle pour laquelle on est proche du champ crête (puisque la variation du courant avec le champ est exponentielle) et en approximant la caractéristique d'émission de champ I-E par sa tangente au point E_0 . Il a été déduit l'équation suivante:

$$\langle I_{HF}(t) \rangle = \frac{2\sqrt{2}}{3\pi\sqrt{6.56 \times 10^9 \phi^{3/2}}} A \frac{1.42 \times 10^{-6}}{\phi} (\beta E_0)^{\frac{5}{2}} \exp\left(\frac{10.4}{\sqrt{\phi}}\right) \exp\left(-\frac{6.56 \times 10^9 \phi^{3/2}}{\beta E_0}\right)$$

Équation 5-1: Courant moyen émis par un nanotube de carbone en fonction de la composante crête du champ électrique hyperfréquence.

Pour démontrer la validité de cette formule, on a modélisé un réseau de nanotube en se basant sur des paramètres issus des mesures du chapitre 4. Nous avons utilisé les paramètres de l'échantillon *Dots 100nm – TiN lift – 8* qui correspond aux cathodes fabriquées pour les mesures hyperfréquence.

Sur la Figure 5-1(a) on a représenté la courbe $I-E$ de ce réseau (en coordonnées linéaires). Sur la Figure 5-1(b) on a représenté le champ électrique $E_{HF}(t)$ en fonction du temps à la fréquence $f = 1GHz$, avec un champ crête de $E_0 = 27V.\mu m^{-1}$. Enfin sur la Figure 5-1(c), on a représenté le courant émis en fonction du temps.

Le courant crête émis est de 2.5mA et le courant moyen est de 0.3mA. Si on utilise l'Équation 5-1 pour calculer le courant moyen en fonction du champ crête, on trouve une valeur de 0.27mA, ce qui est proche de la valeur réelle. On a ainsi simulé différents réseaux en faisant varier tous les paramètres et on peut dire de manière générale que le courant moyen calculé selon la formule analytique est, à 20% près, égale à la valeur réelle.

Dans le cas présent où on applique un champ hyperfréquence seul (aucune composante continue), une apparition de courant est donc la preuve de la présence d'un courant modulé à la même fréquence que le signal d'entrée. Il n'est pas nécessaire de résoudre les impulsions, en utilisant un oscilloscope ultra-rapide par exemple, pour démontrer la modulation. Une mesure du courant moyen permettra de remonter directement à la valeur de courant crête émise par la cathode.

L'Équation 5-1 va nous permettre d'approcher théoriquement les mesures expérimentales effectuées en hyperfréquences. En effet, on mesure la valeur moyenne du courant émis par la cathode en fonction du champ électrique crête appliqué.

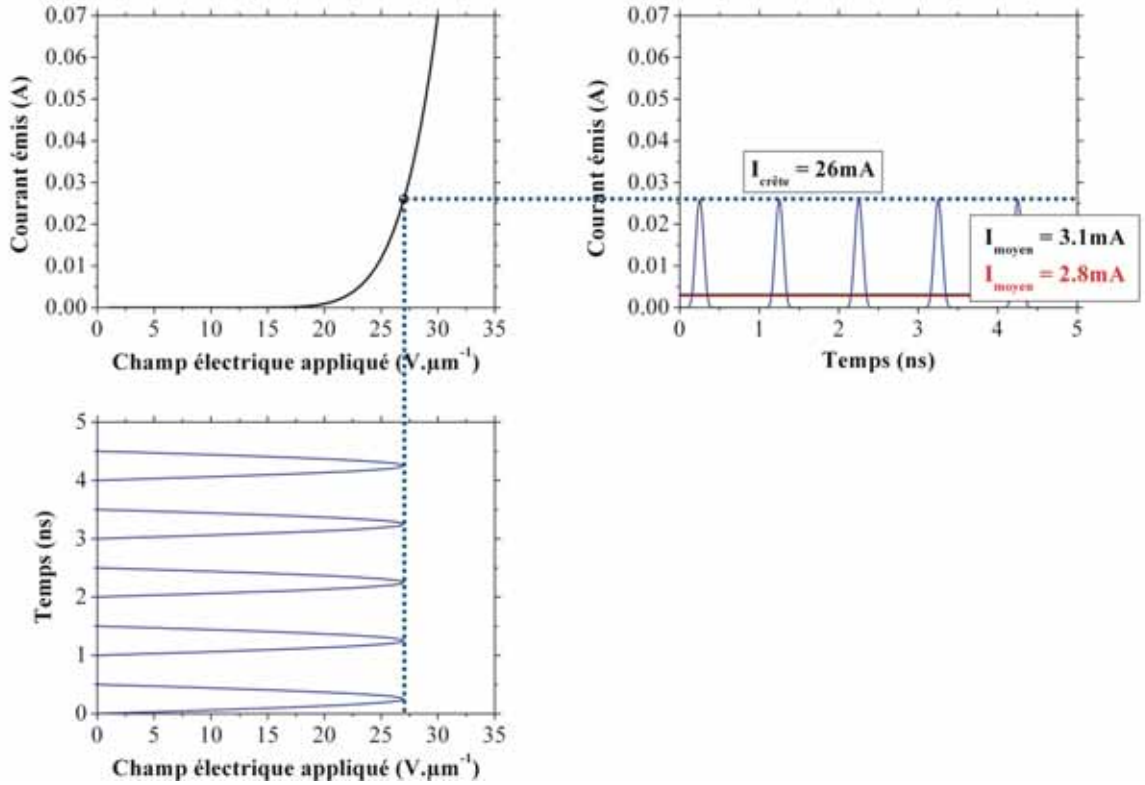


Figure 5-1: Courant émis en présence d'un champ hyperfréquence seul (sans composante continue).

Champ hyperfréquence superposé à un champ DC (cas des mesures à 30GHz)

Ce champ appliqué est de la forme $E_{HF}(t) = E_{DC} + E_0 \times \sin(\omega t)$, où E_{DC} est le champ continu, E_0 la composante alternative et $\omega = 2\pi f$.

On a modélisé le même réseau de nanotube que précédemment. Sur la Figure 5-2(a) on a représenté la courbe $I - E$ de ce réseau (en coordonnées linéaires). Sur la Figure 5-2(b) on a représenté le champ électrique $E_{HF}(t)$ en fonction du temps à la fréquence $f = 1\text{GHz}$, avec un champ continu de $E_{DC} = 27\text{V}.\mu\text{m}^{-1}$ et une composante alternative de $E_0 = 2\text{V}.\mu\text{m}^{-1}$. Enfin sur la Figure 5-2(c), on a représenté le courant émis en fonction du temps.

Le courant correspondant à la composante continue est égal à $I_{DC} = 26\text{mA}$ et le courant moyen est égal à $I_{moyen} = 29\text{mA}$. Cette augmentation du courant d'une valeur ΔI en présence d'un champ hyperfréquence est dû à la forte non linéarité de la caractéristique $I - E$ de Fowler-Nordheim.

Ainsi une façon de démontrer la modulation est de mesurer tout d'abord le courant moyen émis en présence d'un champ continu seul puis de mesurer le courant moyen après superposition d'un champ hyperfréquence. Une augmentation du courant moyen sera donc la preuve d'une émission modulée.

De plus, il faut noter que pour un point de fonctionnement choisi (E_{DC}, I_{DC}) , plus on augmente la puissance hyperfréquence injectée et plus on augmente le rapport $\frac{\Delta I}{I_{DC}}$.

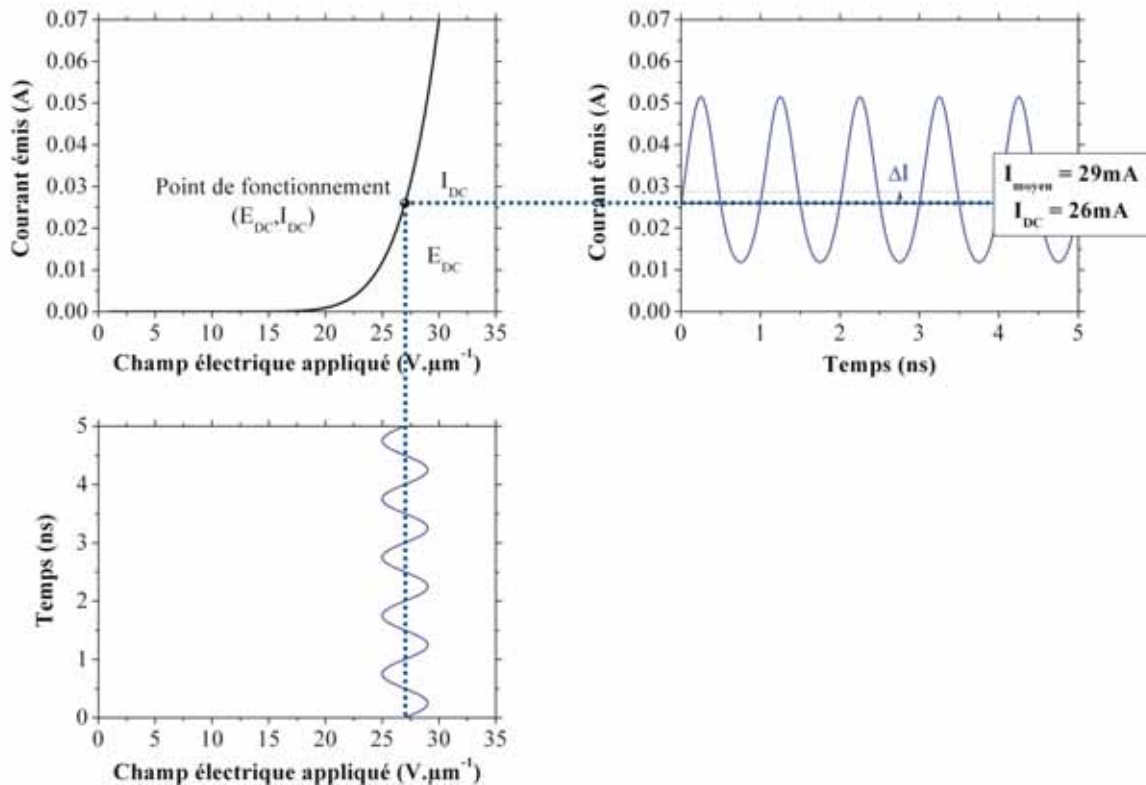


Figure 5-2: Courant émis en présence d'un champ hyperfréquence ajoutée à une composante continue.

Conclusion

Nous avons ici expliqué l'incidence d'un champ hyperfréquence sur la mesure du courant émis par émission de champ par une cathode. En plus de mesurer directement la puissance générée à la fréquence du signal d'entrée, nous avons dégagé deux méthodes pour démontrer l'émission modulée d'un faisceau électronique. Nous verrons que chacune de ces méthodes a été utilisée dans les mesures réalisées à 1.5 et à 32GHz.

5.2. La diode à 1.5GHz

5.2.1. La cathode

La cathode à nanotubes de carbone est ici une puce en silicium de $1.67 \times 1.67 \text{ mm}^2$. La Figure 5-3 représente une puce de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ sur laquelle ont été réalisées simultanément 6x6 puces, 4x4 puces étant des cathodes à nanotubes de carbone (réseaux plus clairs que l'on peut distinguer sur les puces).

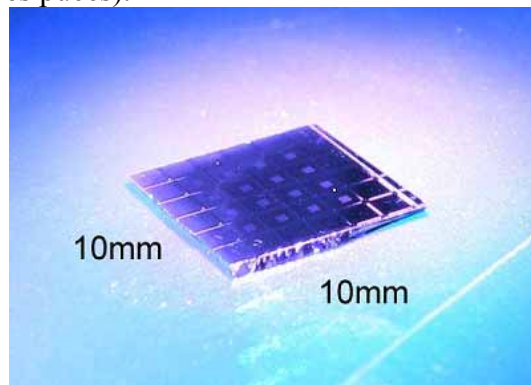


Figure 5-3: Puces pour les mesures hyperfréquence.

Il a fallu développer une technologie adaptée à la fabrication spécifique de ces échantillons. En effet, n'étant pas possible de réaliser l'ensemble du process sur une puce de $1.67 \times 1.67 \text{ mm}^2$, il fallait commencer par réaliser les premières étapes sur des puces de $10 \times 10 \text{ mm}^2$. Le problème étant qu'après croissance il fallait pouvoir découper les puces au format souhaité sans dégrader les nanotubes de carbone.

Pour résoudre ce problème, nous avons mis au point une technologie de découpe dite "face arrière". Celle-ci consiste à faire une pré-découpe de la puce en face arrière en réalisant des tranchées de $150 \mu\text{m}$ d'épaisseur sur les $300 \mu\text{m}$ d'épaisseur du wafer en silicium (épaisseur standard utilisée) comme le montre la Figure 5-4.

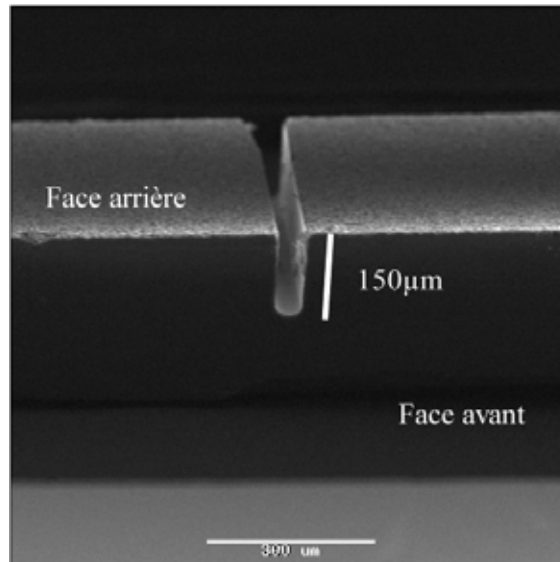


Figure 5-4: Technologie de découpe en face arrière.

Les étapes de réalisations étaient donc les suivantes:

- Réalisation de marques et de croix d'alignement en Mo sur le wafer de silicium d'épaisseur $300 \mu\text{m}$.
- Découpe du wafer en puces de $10 \times 10 \text{ mm}^2$.
- Réalisation des tranchées de pré-découpe sur la face arrière des puces.
- Reprise du process normal de fabrication des nanotubes sur la face avant (lithographie électronique, dépôt du catalyseur/barrière de diffusion, lift-off, croissance).
- Clivage des puces de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ en puces de $1.67 \times 1.67 \text{ mm}^2$ en utilisant les tranchées comme marques de clivage.

Cette technologie permet de fabriquer 16 cathodes simultanément sur une même puce de silicium de $10 \times 10 \text{ mm}^2$.

5.2.2. La diode à 1.5GHz

La diode utilisée pour les mesures de modulation à 1.5GHz est une cavité "doublement" réentrante schématisée sur la Figure 5-5(a). La partie coaxiale sur laquelle est montée l'échantillon est en effet composé de 2 rayons de façon à amplifier, par des considérations géométriques, le champ électrique au bout du porte échantillon, celui-ci ayant été conçu pour recevoir la cathode à nanotubes de carbone. La cavité est en inox cuivré. Les parois internes étant recouvertes d'une couche de cuivre pour limiter la dissipation de puissance hyperfréquence dans les parois. La puissance HF injectée dans la cavité se fait au moyen d'un couplage (port RF). Les électrons émis par la cathode sont collectés par une sonde plongeant dans la cavité (anode). L'utilisation d'une pompe turbo moléculaire permet

d'avoir une pression d'environ 10^{-7} mbar dans le système. La diode est représentée sur la Figure 5-5(b) sur laquelle on peut voir les 2 ports RF (l'un des 2 n'étant pas utilisé) et l'anode.

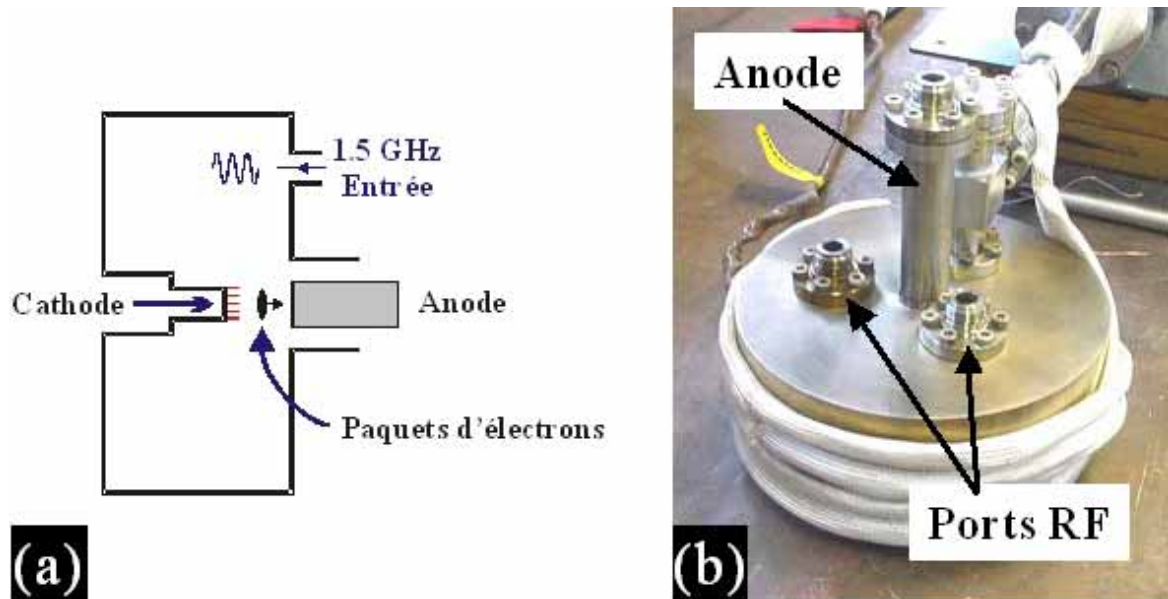


Figure 5-5: (a) Schéma de la diode à 1.5GHz. (b) Photo de la diode.

Des simulations basées sur la géométrie de la cavité ont montré que la fréquence de résonance de la cavité est de 1.47GHz.

5.2.3. Banc de mesure

Le banc de mesure est résumé sur la Figure 5-6. La source de puissance hyperfréquence à 1.5GHz est un Klystron 5kW Thomson TH 2466. Le signal pulsé d'entrée du Klystron est délivré par un synthétiseur HF. Ici on travaille en mode pulsé à cause du refroidissement de la cavité qui se fait par convection naturelle. En effet, l'échauffement de la cavité conduit à une diminution de la fréquence de résonance donc pour ne pas se désaccorder de l'onde hyperfréquence apportée par le Klystron, on travaille typiquement avec des impulsions de l'ordre de 500 μ s-1ms et un duty cycle de 1%.

La mesure du courant reçu par l'antenne collectrice se fait via un amplificateur de courant.

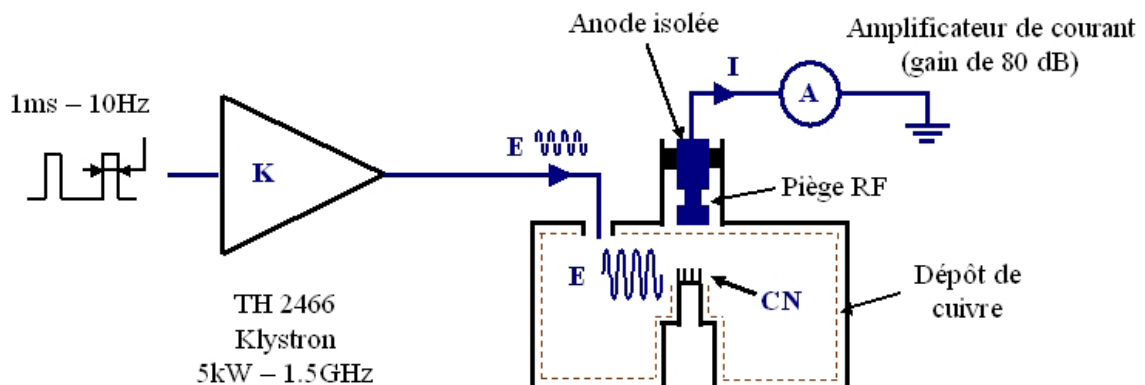


Figure 5-6: Banc de mesure de la diode à 1.5GHz.

5.2.4. Champ électrique dans la cavité

La puissance hyperfréquence dissipée dans la cavité est proportionnelle au champ électrique crête et le rapport suivant est une constante caractéristique de la cavité:

$$\eta = \frac{E_{\text{crête}}}{\sqrt{P_{\text{dissipée}} \times Q_0}}$$

La puissance dissipée est donnée par $P_{\text{dissipée}} = P_{\text{incidente}} - P_{\text{transmise}} - P_{\text{réfléchiée}}$. Q_0 est le facteur de surtension de la cavité ou facteur de qualité. Il dépend des pertes de puissance hyperfréquence et vaut ici $Q_0 = 3160$. La Figure 5-7(a) montre une simulation du champ électrique dans la cavité lorsqu'on injecte une puissance de 2W. On voit que le champ électrique maximal est de $E_{\text{crête}} = 13 \times 10^5 \text{ V.m}^{-1}$ soit $E_{\text{crête}} = 1,3 \text{ V.}\mu\text{m}^{-1}$. On peut donc en déduire ce facteur constant qui vaut $\eta = 16353$ et on peut également déduire de la puissance dissipée le champ électrique crête au niveau de la cathode:

$$\frac{E_{\text{crête}}}{\sqrt{P_{\text{dissipée}}}} = 0.919 \text{ V.}\mu\text{m}^{-1}.\text{W}^{-0.5}$$

Cependant le champ à la surface E_{surface} de la cathode est plus faible que le champ crête calculé ici. Des simulations ont montré qu'avec le porte-échantillon utilisé, la relation était: $E_{\text{surface}} = 0.7 \times E_{\text{crête}}$. Ainsi, on a:

$$\frac{E_{\text{surface}}}{\sqrt{P_{\text{dissipée}}}} = 0.643 \text{ V.}\mu\text{m}^{-1}.\text{W}^{-0.5}$$

On voit sur la Figure 5-7(b) le champ électrique crête en fonction de la puissance dissipée et que pour obtenir un champ de $25 \text{ V.}\mu\text{m}^{-1}$, une puissance dissipée de 1500W est nécessaire.

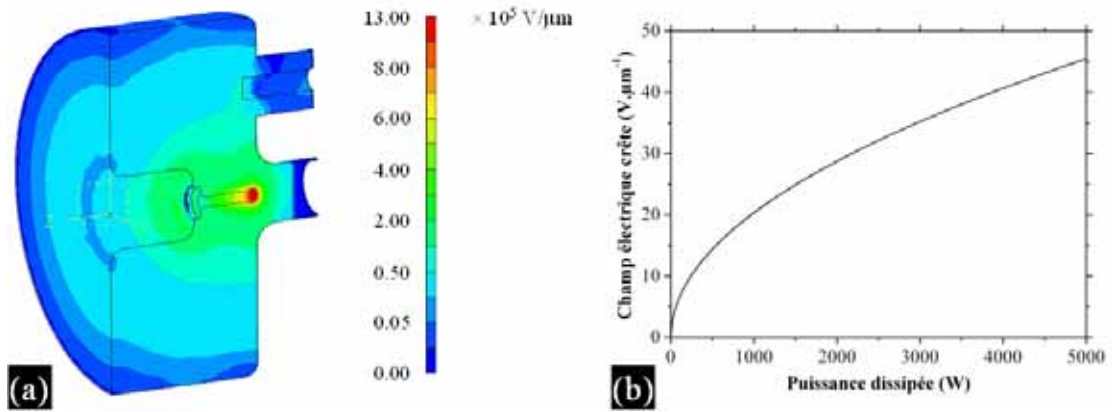


Figure 5-7: (a) Simulation du champ électrique dans la diode. (b) Champ électrique en fonction de la puissance dissipée dans la diode.

5.2.5. Résultats des mesures sur différentes cathodes

Nous avons mesuré les caractéristiques d'émission de champ de différentes cathodes et nous avons représenté une courbe expérimentale sur la Figure 5-8. Nous avons également représenté la courbe d'une cathode sans nanotubes. En effet, les cathodes qui sont clivées présentent des arêtes qui peuvent amplifier le champ électrique et se comporter comme des sources d'électrons donc nous avons voulu vérifier que la principale contribution au courant mesuré provenait des nanotubes de carbone ce qui est le cas puisque la courbe obtenue sur une puce en silicium "nue" est environ 3 ordres de grandeur en dessous.

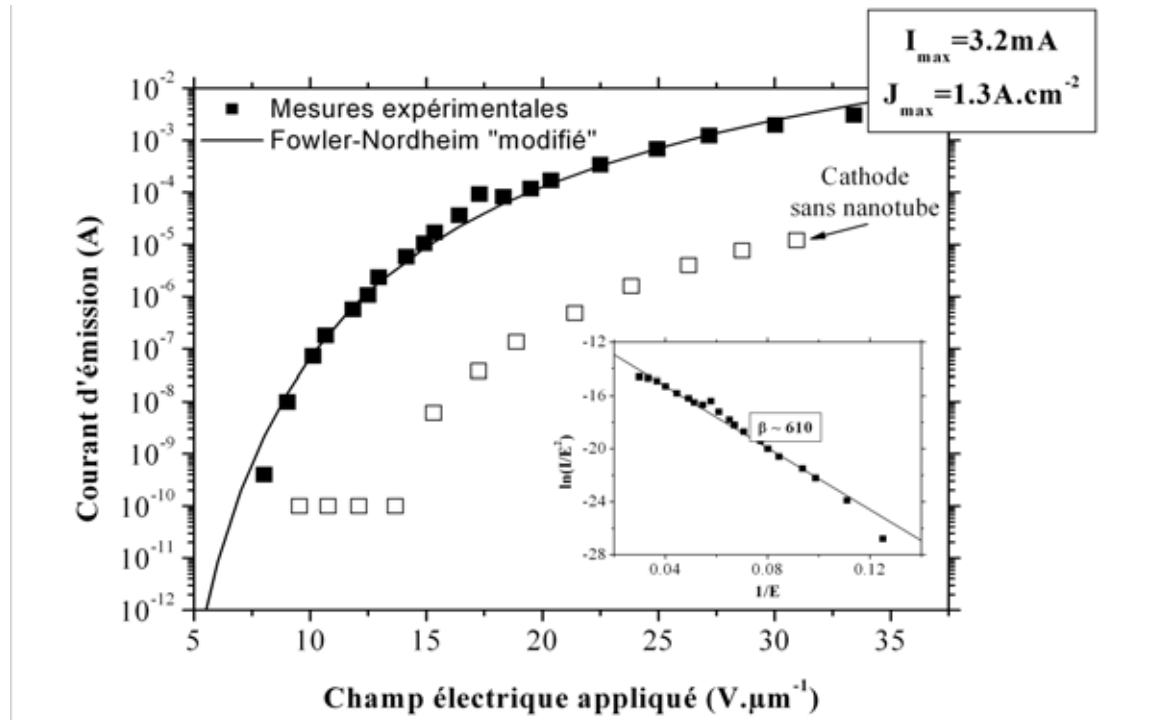


Figure 5-8: Caractéristique d'émission de champ d'une cathode à nanotubes de carbone et d'une cathode "nue".

Comme nous pouvons le voir, nous avons pu approcher la courbe des points mesurés grâce à l'Équation 5-1. Cette approximation nous a permis d'évaluer un facteur d'amplification de $\beta \sim 610$. Cette valeur est plus élevée que celle déduite des mesures en DC du chapitre 4 sur une cathode similaire (~ 400 pour l'échantillon *Dots 100nm – TiN lift – 8*). Cela est attribué ici à l'approximation qui donne le courant moyen (Équation 5-1).

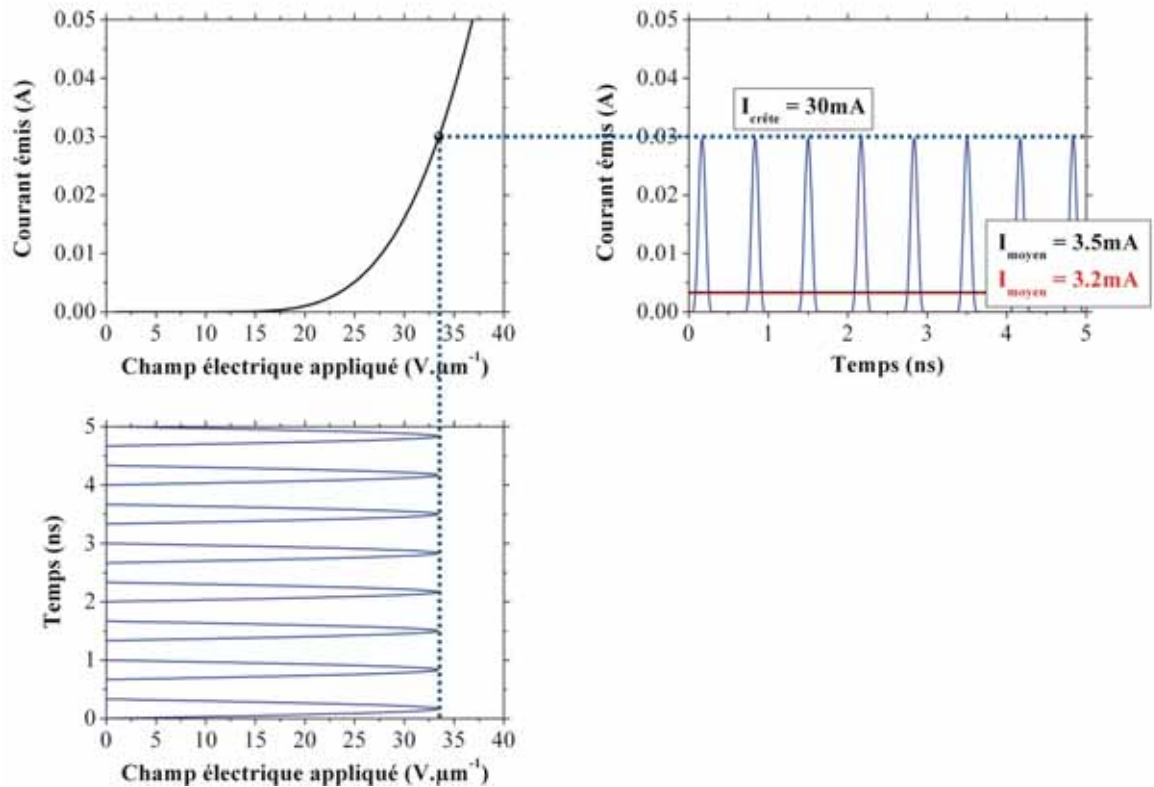


Figure 5-9: Courant crête et courant moyen émis par la cathode.

En utilisant les paramètres issus de l'approximation, nous avons simulé le comportement de ce réseau pour remonter à la valeur du courant crête. Sur la Figure 5-9 nous avons représenté cette simulation qui nous montre que le courant crête émis est de 30mA soit une densité de courant émise de 12A.cm^{-2} .

Nous avons mesuré sur plusieurs cathodes des courants moyens compris entre 1 et 4mA ce qui correspond à des densités de courant moyennes entre 0.4 et 1.6A.cm^{-2} . Si on considère les valeurs crêtes, le maximum de courant crête obtenu a été de 37.5mA soit une densité de courant crête de 15A.cm^{-2} ce qui correspond actuellement à l'état de l'art mondial à la fois sur la valeur du courant mais aussi sur la valeur de la densité de courant (voir Figure 5-10).

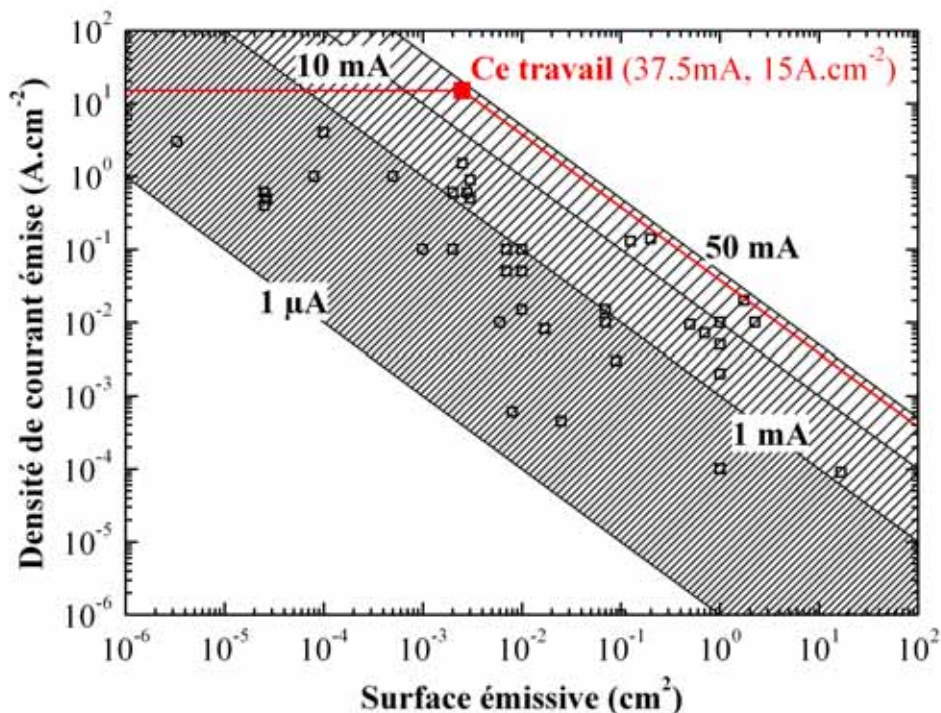


Figure 5-10: Etat de l'art des cathodes à nanotubes de carbone.

En ce qui concerne la stabilité, plusieurs cathodes ont été maintenues à un courant d'émission de 1mA pendant plus de 40 heures sans montrer de dégradations ou de diminution du courant (à 5% qui correspond à l'erreur de mesure).

5.3. La triode à 32GHz

5.3.1. La cathode

La cathode est dans ce cas une puce en silicium de $1.25 \times 1.25\text{mm}^2$. Nous avons donc utilisé la même technologie que précédemment mais en réalisant 8×8 puces simultanément sur une même puce de $10 \times 10\text{mm}^2$ (6×6 étant des cathodes à nanotubes de carbone).

5.3.2. La triode à 32GHz

La triode utilisée pour les mesures de modulation à 32GHz est une triode plane composée de deux cavités résonantes qui se font face et sont séparées par une grille comme schématisée sur la Figure 5-11(a). La grille étant à la masse, on applique une tension DC

négative à la cathode qui émet un faisceau continu d'électrons. Un champ électrique RF est superposé au champ DC par l'introduction d'un signal hyperfréquence dans la cavité d'entrée. Le faisceau continu d'électron va ainsi être partiellement modulé (voir 5.1). Ces électrons sont ensuite accélérés dans la cavité de sortie par une tension continue appliquée sur l'anode. Cette cavité de sortie est également une cavité résonante de sorte que le faisceau modulé induise un champ électrique RF en sortie.

Le dispositif est représenté sur la Figure 5-11(b).

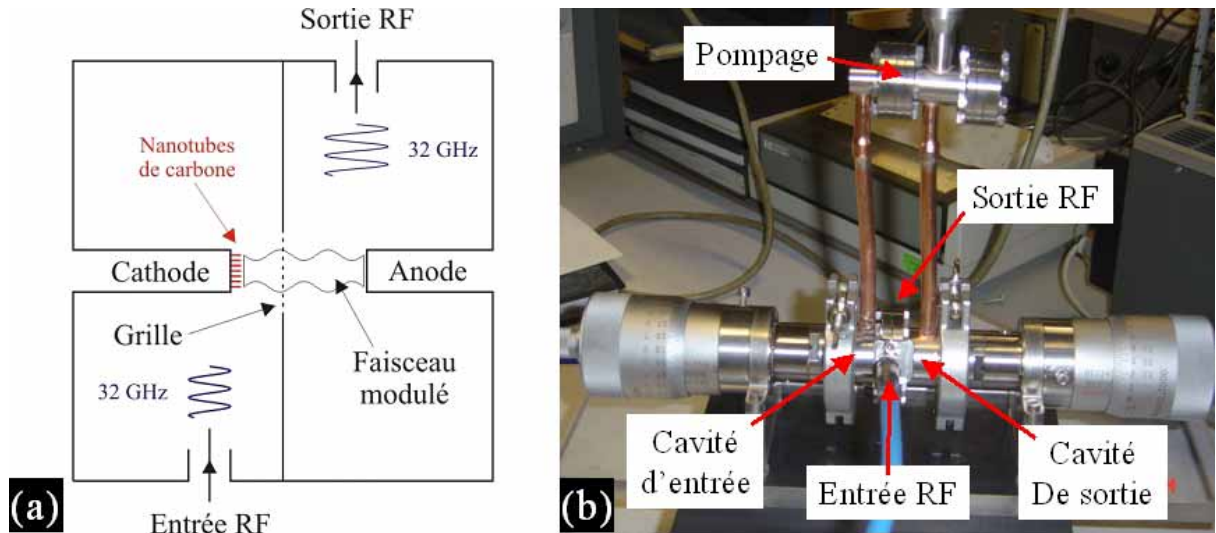


Figure 5-11: (a) Schéma de la triode à 32GHz. (b) Photo de la triode.

La distance cathode-grille est de $100\mu\text{m}$ et la distance grille-anode de $500\mu\text{m}$. Les dimensions de la cavité ont été choisies de façon à obtenir une fréquence de résonance de $\sim 30\text{GHz}$. L'ajustement des fréquences de résonance des 2 cavités se faisant en changeant leurs dimensions grâce à un mouvement de translation (Figure 5-11(b)). Les distances cathode-grille et grille-anode sont compatibles avec un fonctionnement à 30GHz (temps de transit suffisamment courts)

Pour assurer l'isolation de la cathode et de l'anode par rapport au reste du dispositif, il est nécessaire de disposer des pièges RF à la base de chaque cavité, voir Figure 5-12(a).

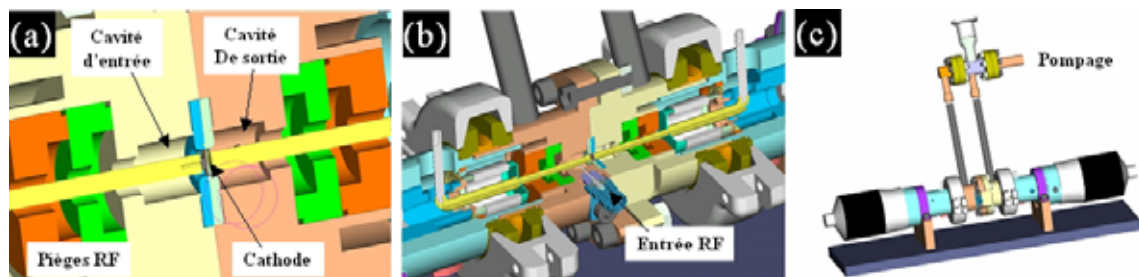


Figure 5-12: Schémas de principe de la triode. (a) Les 2 cavités et les pièges RF. (b) L'entrée du signal RF. (c) Le pompage et les 2 molettes qui permettent l'ajustement des fréquences des 2 cavités.

Des simulations ont montré que la fréquence de résonance des deux cavités est de 32GHz et que pour une puissance d'entrée hyperfréquence de 2W, le champ électrique au niveau de la cathode est de $1.84\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, voir Figure 5-14. Cette Figure 5-14 montre également l'efficacité du piège RF à la base de la cavité d'entrée.

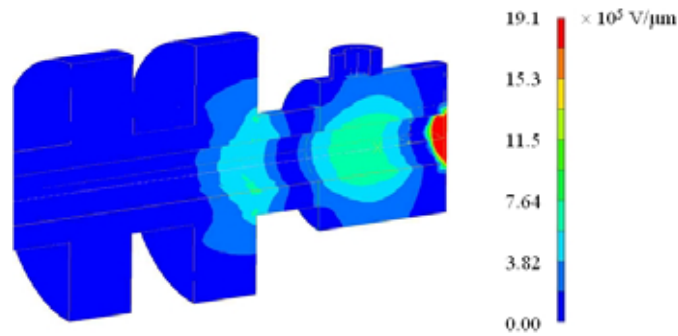


Figure 5-13: Simulations du champ électrique dans la triode 32GHz.

5.3.3. Banc de mesure

Le banc de mesure est schématisé sur la Figure 5-14. On applique une tension négative entre 0 et -5kV ($0\text{-}10\text{mA}$) à la cathode, la grille étant à la masse. L'anode est polarisée positivement entre 0 et 8kV . Les courants cathode, grille et anode étant mesurés par des ampèremètres. La cathode émet un faisceau continu d'électrons dont une partie traverse la grille pour aller dans la cavité grille-anode et être accéléré par la tension d'anode.

La source de puissance hyperfréquence à $31.8\text{-}32.3\text{GHz}$ est un tube à ondes progressives (TOP) 10W Thomson TH 4030. Un signal pulsé étant mis en entrée de ce TOP délivrant des impulsions de l'ordre de $500\mu\text{s}$ et un duty cycle de 1%. Cette source de puissance hyperfréquence permet la superposition au champ continu d'un champ hyperfréquence qui va moduler une partie du faisceau. Ce faisceau modulé induit ainsi un champ hyperfréquence dans la cavité de sortie qui peut être mesuré grâce à un analyseur de spectre.

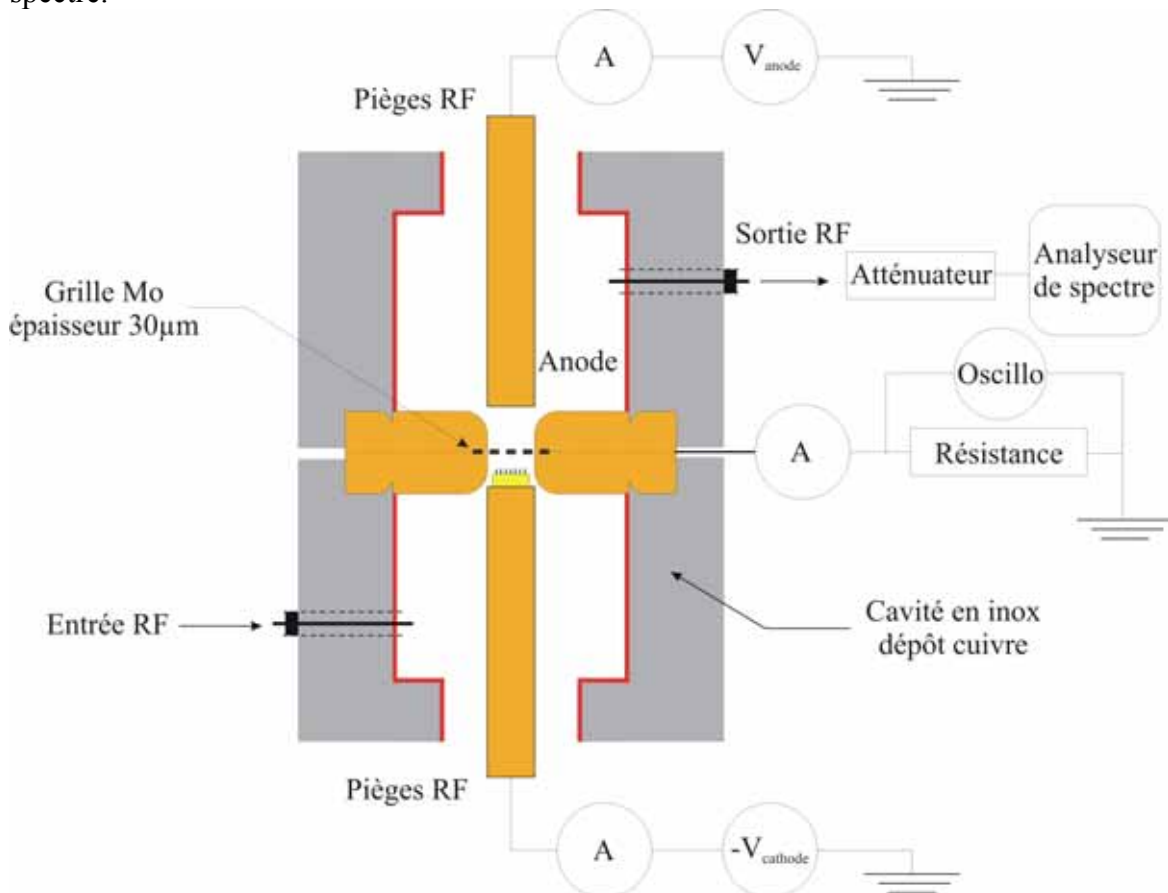


Figure 5-14: Banc de mesure associé à la triode.

5.3.4. Champ électrique dans la cavité

Je ne détaillerai pas ici le calcul du champ électrique dans la cavité en fonction de la puissance hyperfréquence dissipée dans la cavité. Le principe de calcul est toutefois le même hormis le fait que la présence d'un faisceau électronique continu charge la cavité et fait que le calcul va dépendre d'autres paramètres tels que le courant continu émis, etc...

5.3.5. Résultats des mesures sur différentes cathodes

La mesure se fait en deux étapes:

- En remplaçant la grille par une plaque métallique, mesure des propriétés d'émission de champ de la cathode en diode.
- Avec la grille, mesure des propriétés d'émission de champ en configuration triode.

Mesures en diode

Mode DC

La mesure des propriétés d'émission de champ des cathodes a tout d'abord été effectué en configuration diode et en DC. La grille a ainsi été remplacée par une plaque métallique, mise à la masse. Puis nous avons mesuré le courant émis par la cathode en fonction du champ appliqué DC, voir Figure 5-15. Un courant maximum de $600\mu\text{A}$ a été obtenu pour un champ appliqué de $12\text{V}\cdot\mu\text{m}^{-1}$, soit une densité de courant de $0.25\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Il n'a pas été possible ici de déduire des mesures une valeur pour le facteur d'amplification car les mesures sont très instables et non reproductibles. En effet, à cause de la destruction des émetteurs (bombardement ionique) le courant émis à champ constant diminue dans le temps.

Il n'a pas non plus été possible de mesurer des courants plus importants dans ce dispositif à cause d'un vide trop médiocre dans la cavité qui faisait que pour des champs électriques trop élevés, le bombardement ionique détruisait complètement la cathode.

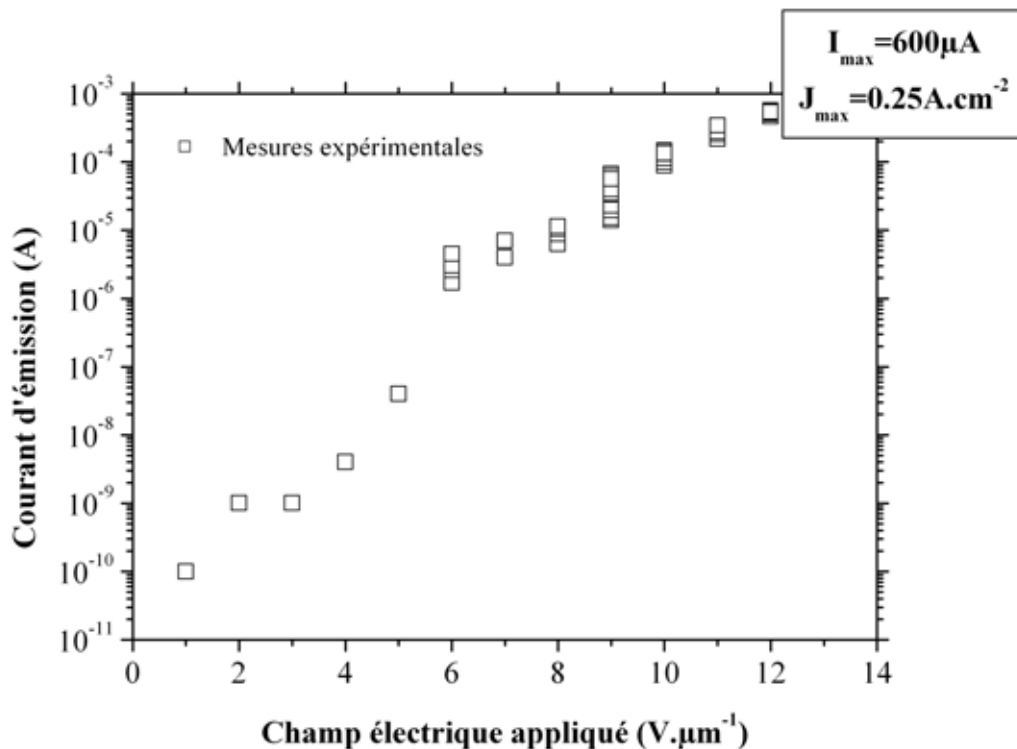


Figure 5-15: Caractéristique d'émission de champ mesurée dans la première cavité de la triode (en mode diode et en DC).

Mode RF @ 32GHz

Là encore nous nous sommes placé en configuration diode. La plaque métallique étant à la masse et la cathode polarisée négativement. On mesure alors le courant moyen émis par la cathode en fonction du temps et on injecte un signal hyperfréquence dans la cavité. Comme expliqué dans le paragraphe 5.1, une augmentation du courant moyen traduit la modulation d'une partie du faisceau d'électrons.

La Figure 5-16 représente le courant émis par la cathode en fonction du temps (avec différentes valeurs de tension cathode). On observe l'augmentation du courant moyen lorsqu'un signal hyperfréquence est injecté dans la cavité.

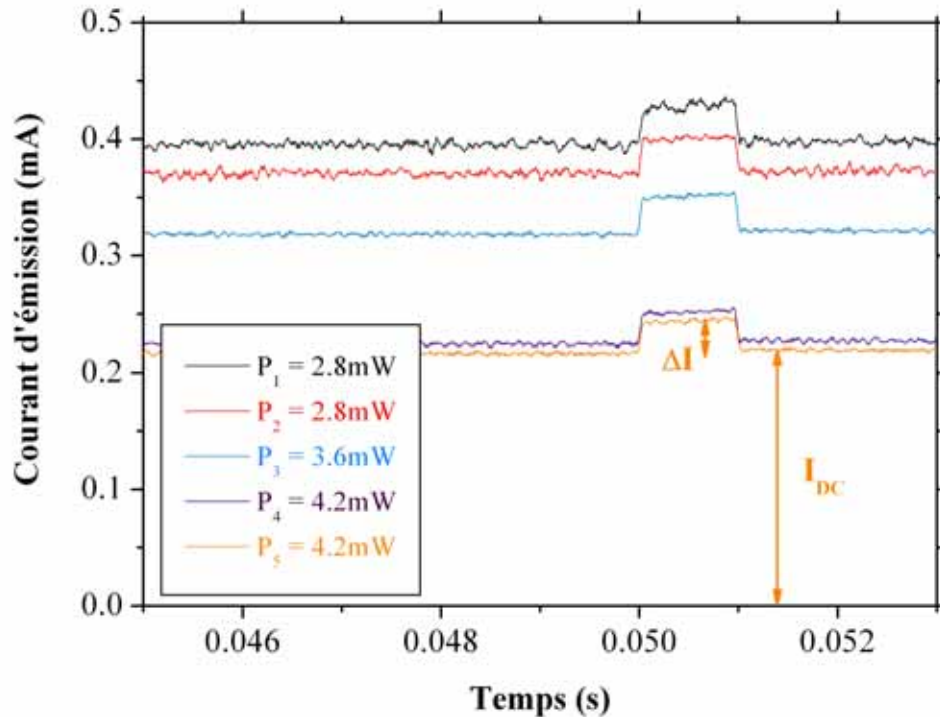


Figure 5-16: Augmentation du courant moyen d'émission lorsqu'on ajoute un champ hyperfréquence. Mesure réalisée en mode diode.

Nous avons ainsi mesuré cette augmentation du courant moyen ΔI pour plusieurs valeurs de puissance hyperfréquence: 2.8, 3.6 et 4.2mW. Les résultats sont résumés dans la Table 5-1. Comme attendu, on constate une augmentation du rapport $\Delta I/I_{DC}$ avec la puissance hyperfréquence injectée dans la cavité.

	$P_1=2.8\text{mW}$	$P_2=2.8\text{mW}$	$P_3=3.6\text{mW}$	$P_4=4.2\text{mW}$	$P_5=4.2\text{mW}$
I_{DC}	395 μA	371 μA	318 μA	225 μA	217 μA
ΔI	34 μA	30 μA	33 μA	26 μA	27 μA
$\frac{\Delta I}{I_{DC}}$	8.6%	8.1%	10.4%	11.6%	12.4%

Table 5-1: Augmentation du courant moyen d'émission lorsqu'on ajoute un champ hyperfréquence.

Mesures en triode

Dans cette configuration, la plaque est remplacée par une grille en Mo d'épaisseur 30 μm et possédant une transparence électronique d'environ 50%.

Mode DC

Dans cette configuration, on a tout d'abord testé les propriétés d'émission des cathodes en mode DC, la grille étant à la masse, la cathode polarisée négativement et l'anode polarisée positivement. On a ainsi mesuré les courants de grille et d'anode en fonction du champ électrique appliqué. On voit sur la Figure 5-17 que le courant de grille et le courant d'anode sont sensiblement identiques ce qui est en bon accord avec la transparence annoncée de 50%. On retrouve des courants d'émission similaires à champs électriques égaux par rapport aux mesures en diode.

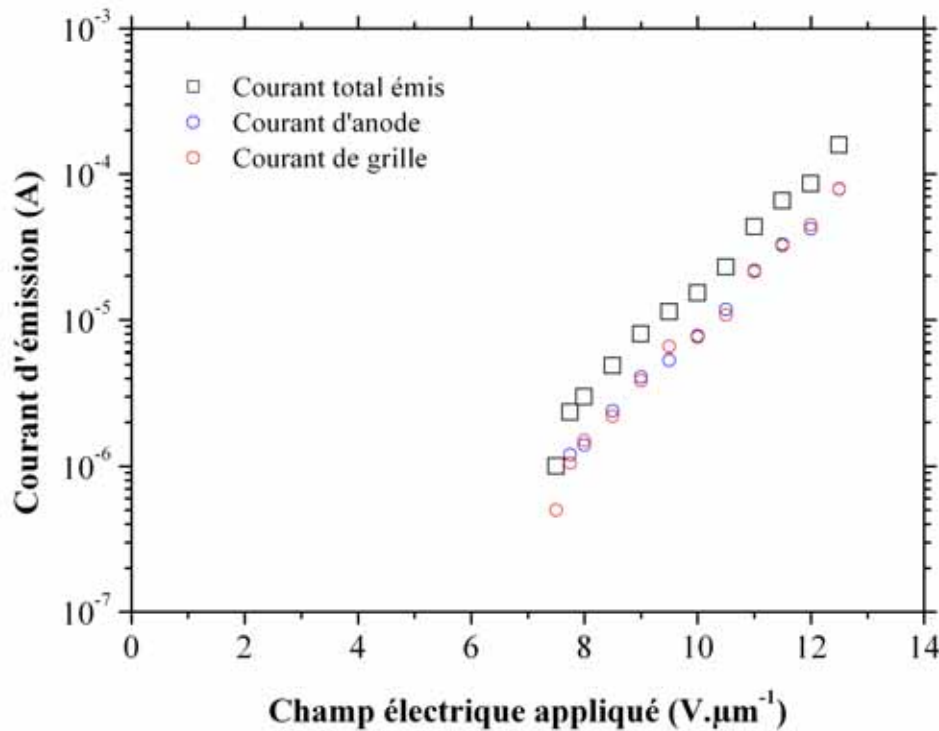


Figure 5-17: Caractéristique d'émission de champ mesurée en mode triode et en DC.

Mode RF @ 32GHz

De même que dans la configuration diode, nous avons tout d'abord mesuré l'augmentation du courant moyen lorsqu'on injecte de la puissance hyperfréquence dans la cavité, voir Figure 5-18. Cela démontre ainsi la modulation d'une partie du faisceau électronique lorsqu'on superpose au champ électrique DC un champ hyperfréquence.

Les courants émis restent ici assez faibles en comparaison des performances de ces cathodes mesurées en DC (chapitre 4) dans une chambre ultra-vide. Le principal problème était ici que les cathodes étaient collées à la laque à argent qui dégaze. De plus, le pompage de la cavité d'entrée et de la cavité de sortie n'était pas optimal d'où un vide très médiocre et un bombardement ionique important qui limitait le courant auquel on pouvait faire émettre les cathodes.

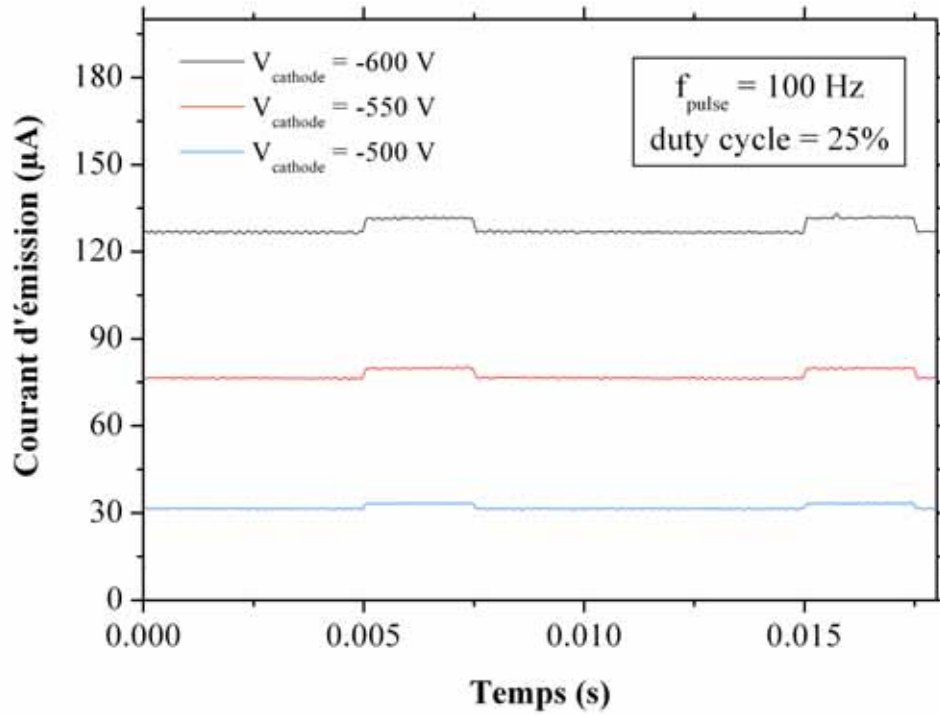


Figure 5-18: Augmentation du courant moyen d'émission lorsqu'on ajoute un champ hyperfréquence. Mesure réalisée en mode triode.

Une autre démonstration de la modulation d'un faisceau électronique est donnée sur la Figure 5-19.

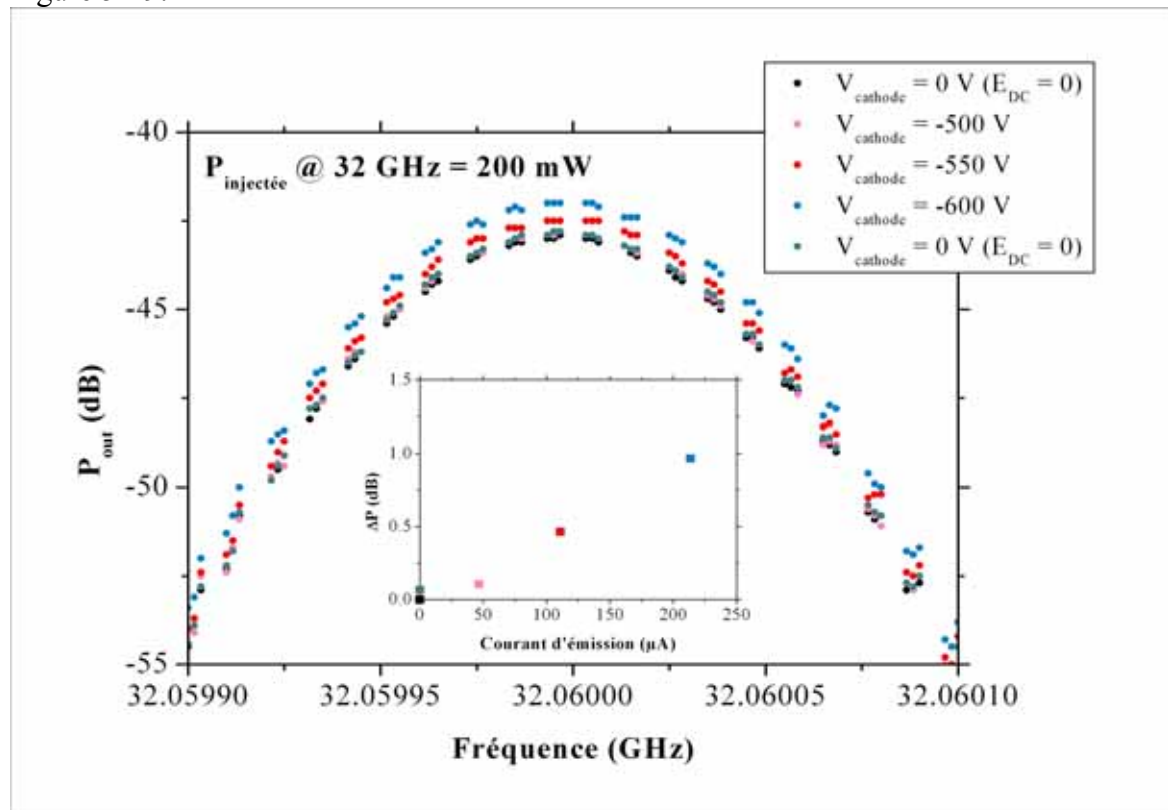


Figure 5-19: Mesure de la puissance @ 32GHz dans la cavité de sortie de la triode en fonction de la polarisation de la grille.

Pour démontrer d'une deuxième manière la modulation d'un faisceau électronique à 32GHz, nous avons placé un analyseur de spectre en sortie de la cavité grille-anode pour mesurer la puissance de sortie à la fréquence de 32GHz. Pour tenir compte de la transparence de la grille qui peut laisser passer une partie du signal hyperfréquence d'entrée dans la cavité de sortie, nous avons tout d'abord réalisé une mesure sans champ DC (sans faisceau électronique) qui nous donne une mesure de référence, voir Figure 5-19. Ensuite, nous avons polarisé la cathode pour lui faire émettre des électrons et en effet nous mesurons une augmentation de la puissance hyperfréquence dans la cavité de sortie. Cette puissance augmentant avec le courant émis par la cathode (courbe insérée dans la Figure 5-19).

5.4. Conclusions

Toutes ces mesures ont constitué des premières mondiales de modulation d'un faisceau électronique directement à l'émission à partir d'une cathode à nanotube de carbone. Ces résultats préliminaires sont très encourageants et font l'objet de développements supplémentaires pour optimiser notamment les performances de la triode à 32GHz.

5.5. Références

- [1] G. N. Fursey, J. Vac. Sci. Technol. B **13**, 558 (1995).
- [2] J. Tan, Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie (1995).

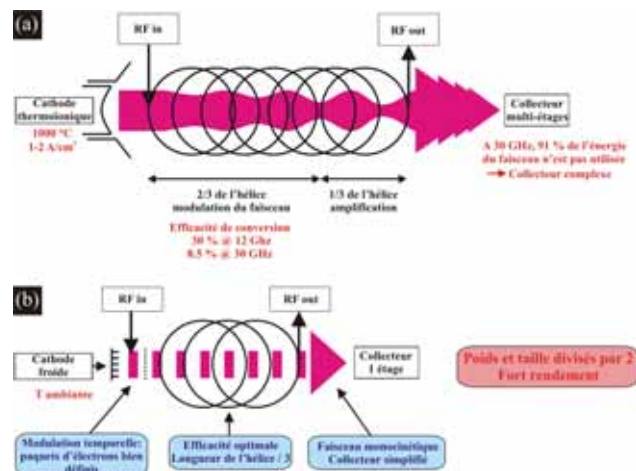
Chapitre 6

6. Conclusions et perspectives

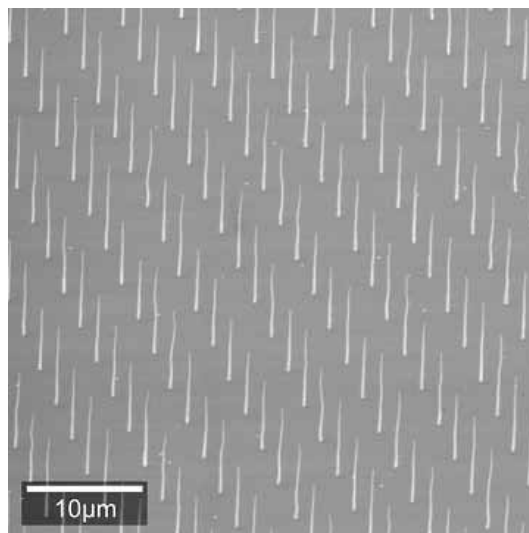
6.1. Conclusions

Le cadre général de cette thèse était la recherche d'un nouveau type de source électronique à émission de champ pour une application aux tubes hyperfréquences. Ces sources devant délivrer de forts courants, de fortes densités de courant, et devant être compatibles avec un fonctionnement à hautes fréquences. Dans ce contexte, les nanotubes de carbone présentent des caractéristiques idéales. Ce travail de thèse a ainsi été consacré à l'étude et au développement de sources électroniques à émission de champ à base de nanotubes de carbone.

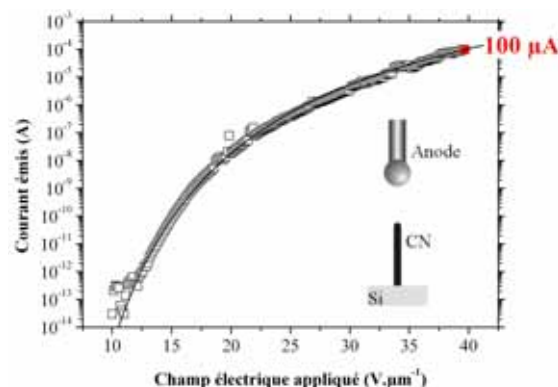
Dans un premier chapitre, nous avons tout d'abord rappelé le principe de fonctionnement des tubes hyperfréquence en mettant en évidence l'intérêt que présenterait le remplacement des cathodes thermioniques, actuellement utilisées, par un nouveau type de source froide à émission de champ. Cela permettrait en effet le développement d'une nouvelle génération d'amplificateurs, compacts, légers (poids et taille divisés par 2), à fort rendement et permettant d'adresser des domaines de fréquence/puissance non encore exploités actuellement. Nous avons ensuite passé en revue les différentes sources à émission de champ qui ont été étudiées depuis les années 1960 comme des alternatives aux cathodes thermioniques. Parmi ces sources, les cathodes "Spindt" ont fait l'objet de nombreuses études et développements avec la démonstration en 1997 d'une modulation à 10GHz. Cependant, les fréquences de coupure sur ces dispositifs sont limitées par une capacité cathode-grille importante ce qui a empêché leur fonctionnement à des fréquences plus élevées. Une source électronique prometteuse, mise en évidence en 1995, sont les nanotubes de carbone qui possèdent des propriétés idéales pour l'émission de champ. Cette étude a ainsi été motivé par démontrer la faisabilité d'une source électronique, basée sur des nanotubes de carbone, compatible avec un fonctionnement à très haute fréquence (10-100GHz) et capable de délivrer de forts courants ($> \text{mA}$) et de fortes densités de courant ($> \text{A.cm}^{-2}$).



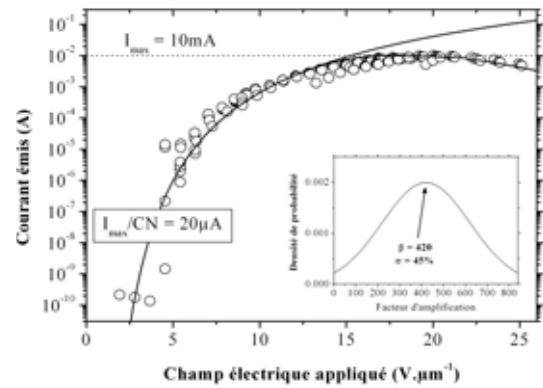
Le deuxième chapitre a tout d'abord commencé par l'examen des exceptionnelles propriétés des nanotubes de carbone qui en font une source à émission de champ idéale. Des simulations nous ont permis de définir qu'elle serait la cathode idéale: un réseau homogène de nanotubes de carbone individuels, orientés perpendiculairement au substrat et séparés de 2 fois leur hauteur pour limiter l'écrantage du champ électrique. La croissance des nanotubes de carbone est réalisée par dépôt chimique en phase vapeur assisté par plasma. Le travail a tout d'abord consisté à mettre au point une technologie de croissance de nanotubes individuels et orientés verticalement. L'ajout d'un plasma pendant la croissance permet d'aligner les nanotubes perpendiculairement au substrat et l'obtention de nanotubes individuels est possible en déposant des plots de catalyseur sur le substrat d'un diamètre de 100nm. La mise en évidence de l'importance du contact nanotube/substrat et de la qualité cristalline des nanotubes sur les propriétés en émission de champ nous a permis de mettre au point une technique de traitement post-croissance qui permet à la fois d'améliorer le contact et la structure cristalline des nanotubes. Cela a été démontré par des observations au microscope électronique à transmission.



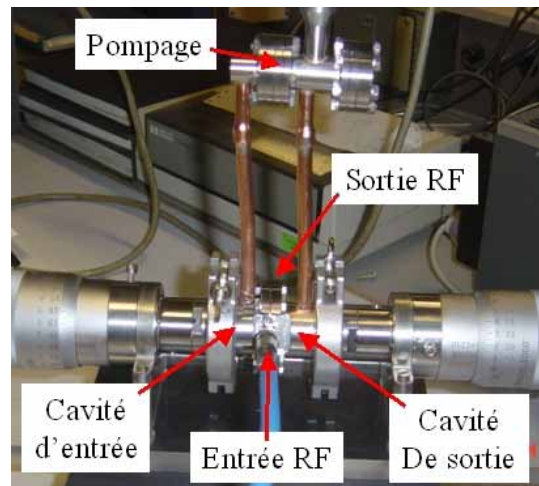
Le troisième chapitre a été consacré aux mesures en émission de champ réalisées sur des nanotubes de carbone individuels. Ces mesures ont été rendues possibles grâce à l'utilisation du SAFEM, un outil qui permet de balayer une anode (rayon de courbure $\sim 1\mu\text{m}$) au dessus d'un réseau d'émetteurs et ce sur des surfaces jusqu'à $600 \times 600 \mu\text{m}^2$. Après avoir explicité le mode opératoire et le principe de ce banc de mesure, sont présentés les principaux résultats obtenus. La relation entre le rapport d'aspect des nanotubes et leur facteur d'amplification a tout d'abord été démontré ce qui nous a permis ensuite de mesurer la distribution des facteurs d'amplification sur les réseaux d'émetteurs qui est une gaussienne avec un écart type d'environ 30%. Ensuite a été démontré expérimentalement les résultats issus des simulations qui nous disaient que le pas optimal entre 2 nanotubes est de 2 fois la hauteur des nanotubes. Enfin la mesure des propriétés d'émission de champ de nanotubes individuels nous a permis de comprendre les mécanismes qui contrôlent l'émission et de les modéliser. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'importance du contact nanotube/substrat et de la qualité cristalline des nanotubes. Nous avons également démontré que le traitement post-croissance permettait d'améliorer les performances des émetteurs ($100\mu\text{A}/\text{nanotube}$ au lieu de $5\text{-}10\mu\text{A}$). Une petite étude sur le temps de vie nous a montré que les nanotubes possédaient un courant "critique" au delà duquel le nanotube est détruit et en dessous duquel le courant émis est très stable dans le temps sans aucune dégradation de l'émetteur.



Dans le quatrième chapitre sont présentées les mesures en émission de champ réalisées sur des cathodes (réseaux de nanotubes de carbone). Après avoir détaillé le banc de mesure utilisé pour ces expériences, nous avons présenté les résultats obtenus sur différentes cathodes. Nous avons mis en évidence à nouveau l'impact du recuit sur les propriétés en émission de champ et avons mesuré en mode DC une densité de courant de 1A.cm^{-2} sur un réseau de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$ avec une densité d'émetteurs de 10^6cm^{-2} . L'utilisation d'un mode pulsé a permis de multiplier par 2 le courant émis par une cathode identique. Pour augmenter encore le courant, nous avons eu l'idée de densifier le réseau en utilisant des nanotubes plus courts (pour rapprocher les nanotubes) et avec un diamètre au sommet plus petit (pour conserver le même rapport d'aspect). Une densité de courant de 4A.cm^{-2} a ainsi été mesurée sur une telle cathode présentant une densité de 10^7cm^{-2} . De plus, dans cette partie, nous avons montré qu'avec les données issues des mesures individuelles, il était possible de simuler parfaitement le comportement des cathodes.



Enfin le cinquième chapitre présente les premiers résultats de modulation de courant à hautes fréquences sur les cathodes développées dans cette étude. Les premières mesures réalisées dans une diode résonante à 1.5GHz ont constitué une première mondiale de modulation d'un faisceau électronique à partir d'une cathode à nanotubes de carbone. Le faisceau modulé avait une densité de courant crête de 15A.cm^{-2} (courant crête de 37.5mA) ce qui correspond à l'état de l'art mondial sur ce type de sources. Enfin sont présentées les mesures préliminaires dans une triode à 32GHz. La modulation d'une densité de courant de 0.15A.cm^{-2} a été démontré. Ces mesures qui sont à ce jour les seules dans le monde réalisées à partir de sources à émission de champ à nanotubes de carbone à de telles fréquences, sont particulièrement prometteuses quant à l'intégration de tels dispositifs dans des tubes amplificateurs.



6.2. Perspectives

Les perspectives ouvertes par cette étude sont nombreuses:

- Pour augmenter la densité de courant émise par une cathode, un brevet a été déposé sur un dispositif dit de saturateur de courant qui, intégré sous chaque nanotube, pourrait brider le courant émis à une valeur de courant inférieure au courant de destruction et ainsi palier à l'inhomogénéité des émetteurs (voir annexe).
- Un deuxième prototype de triode fonctionnant à 32GHz, optimisé, a été mis au point pour poursuivre la caractérisation des cathodes à cette fréquence.
- Une étude sur la fabrication d'un nouveau type de photocathode est actuellement en cours. L'idée étant d'intégrer sous chaque nanotube une photodiode PIN qui

permettrait de moduler optiquement le courant émis par chaque nanotube et ainsi moduler le faisceau électronique émis par la cathode.

Chapitre 7

7. Annexe

Cet annexe est un complément à ajouter aux différents résultats obtenus dans cette étude. Pour améliorer l'homogénéité de l'émission, notre première idée avait été d'intégrer une résistance ballast sous chaque émetteur. Cependant, cette solution pose un problème pour notre application en hyperfréquence (chute de la transconductance). Ainsi, nous avons déposé un brevet sur une autre idée: l'intégration d'un saturateur de courant sous chaque nanotube. Ce saturateur permet en effet d'améliorer l'homogénéité tout en conservant une bonne transconductance.

7.1. Le saturateur de courant

We have designed and patented a device that is a current limiter that would be use instead of ballast resistor under the CNT emitter.

7.1.1. Ballast resistor limitation

The use of a ballast resistor increases emission homogeneity over the CNT array and is compatible with high frequency operation. However for ballast resistor in the $M\Omega$ range, it flattens the I-V characteristic and thus degrades the transconductance dI/dV . Therefore the amplifier performances (in particular the gain) are degraded (see Figure 7-1).

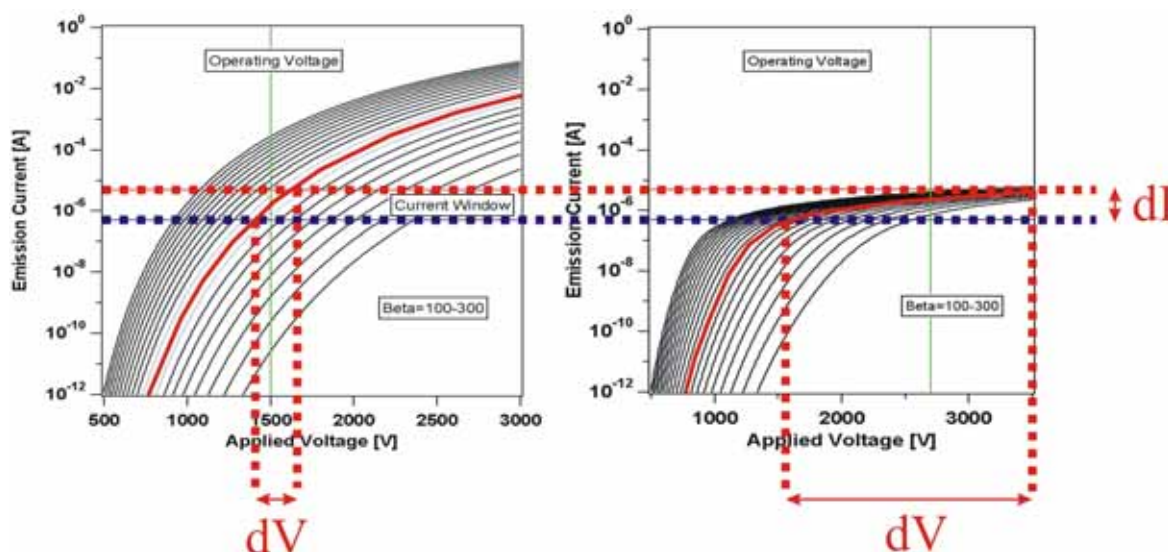


Figure 7-1: Drawback of the ballast resistor. Increased homogeneity but lower transconductance.

To solve this problem, we have designed and patented a new device that is based on the saturation velocity of the carriers in semiconductors.

7.1.2. Operation principle

The Figure 7-2 shows the carrier velocity of electrons and holes versus the electric field in various semiconductors.

For silicon material and for fields above $E_c = 10^4 \text{ V/cm}$, this carrier velocity saturates at 10^7 cm/s . That means a silicon NIN diode behaves as a resistor below E_c and acts as a current saturator above E_c .

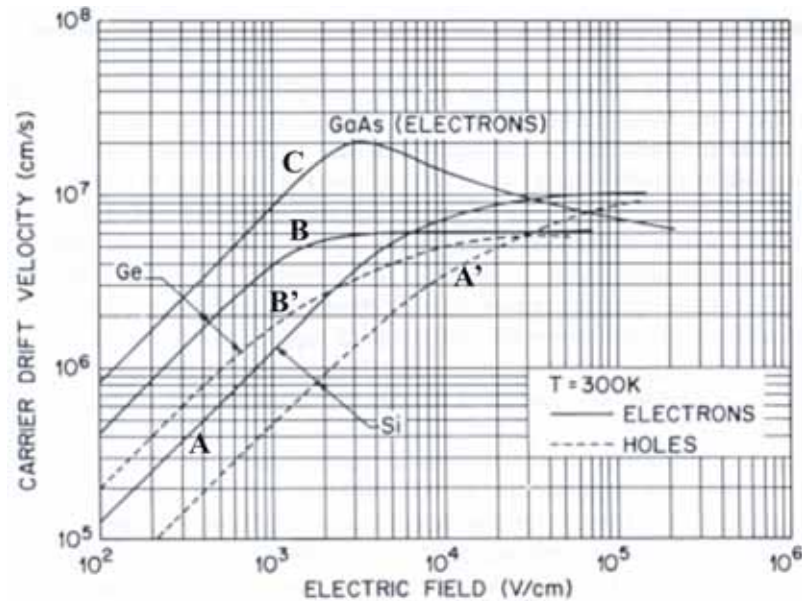


Figure 7-2: Carrier drift velocity versus electric field for high purity Ge, Si, and GaAs.

7.1.3. Design of an array integrating current saturators

Figure 7-3 presents a first design of an array integrating current saturators. This design is calculated for a maximum current per CNT of $50 \mu\text{A}$. Assuming a $1 \mu\text{m}^2$ surface NIN diode this maximum current imposes that intrinsic film present a resistivity of $2 \Omega\text{cm}^{-1}$ corresponding to a carrier density of $3.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$.

We have chosen a $2 \mu\text{m}$ thick intrinsic region to operate the diode in the saturation region when the current approaches $50 \mu\text{A}$.

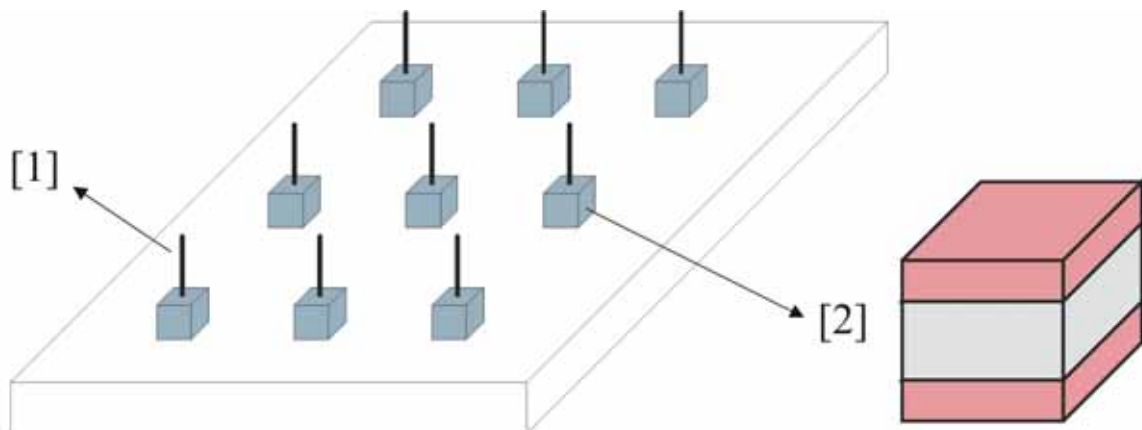


Figure 7-3: (a) CNT [1] array integrating current saturators [2]. (b) This current saturator could be a NIN diode.

For such a configuration, the resistance of the NIN device is only $40\text{k}\Omega$ for emitted currents below $30\mu\text{A}$. Such resistance value is negligible and allows high frequency operation whatever the array design. For instance our standard design ($5\mu\text{m}$ height nanotubes with a $10\mu\text{m}$ pitch) is compatible with very high frequencies instead of 5GHz if ballast resistors has to be used).

One can see on that the transconductance is not degraded until the saturation mechanism occurs.

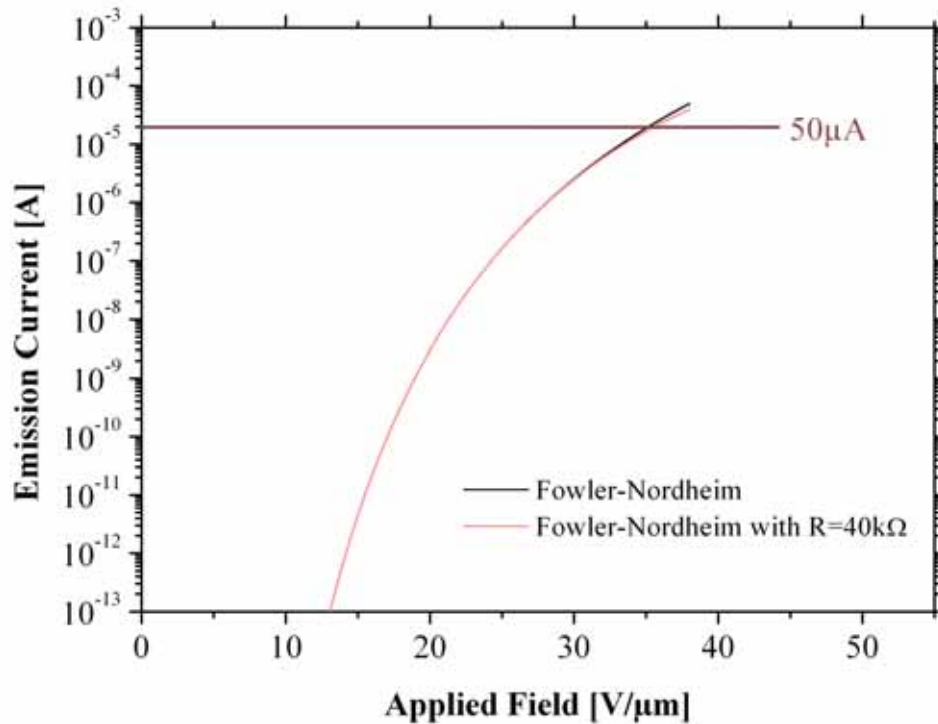


Figure 7-4: I-E characteristic for a CNT emitter coupled with a current limiter.

Chapitre 8

8. Publications et brevets

Sont regroupés ici les différentes publications et brevets auxquels j'ai participé pendant ma thèse.

8.1. Publications dans des revues scientifiques avec comité de lecture

1. **E. Minoux**, *et al.*, “Achieving high-current carbon nanotube cathodes”, in preparation (2006).
2. **E. Minoux**, O. Groening, K. B. K. Teo, S. H. Dalal, L. Gangloff, J.-P. Schnell, L. Hudanski, I. Y. Y. Bu, P. Vincent, P. Legagneux, G. A. J. Amaratunga, and W. I. Milne, “Achieving high-current carbon nanotube emitters”, *Nano Lett.* **5**(11), 2135 (2005).
3. K. B. K. Teo, **E. Minoux**, L. Hudanski, F. Peauger, J.-P. Schnell, L. Gangloff, P. Legagneux, D. Dieumegard, G. A. J. Amaratunga, and W. I. Milne, “Carbon nanotubes as cold cathodes”, *Nature* **437**, 968 (2005).
4. P. Legagneux, **E. Minoux**, L. Hudanski, K. B. K. Teo, O. Groening, F. Peauger, D. Dieumegard, J.-P. Schnell, L. Gangloff, G. A. J. Amaratunga, and W. I. Milne, “GHz modulation of carbon nanotube cathodes for microwave amplifiers”, *IEEE Nanotechnology* **2**, 867 (2005).
5. L. Gangloff, **E. Minoux**, K. B. K. Teo, P. Vincent, V. Semet, Vu Thien Binh, M. H. Yang, I. Y. Y. Bu, R. G. Lacerda, G. Pirio, J.-P. Schnell, D. Pribat, D. G. Hasko, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, and P. Legagneux, “Self-aligned, gated arrays of individual nanotube and nanowire emitters”, *Nano Lett.* **4**(9), 1575 (2004).
6. L. Vila, P. Vincent, L. Dauginet-De Pra, G. Pirio, **E. Minoux**, L. Gangloff, S. Desmoustier-Champagne, N. Sarazin, E. Ferain, R. Legras, L. Piraux and P. Legagneux, “Growth and field-emission properties of vertically aligned cobalt nanowire arrays”, *Nano Lett.* **4**(3), 521 (2004).
7. G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, K. B. K. Teo, N. Rupesinghe, J. E. Jang, S. N. Cha, P. Legagneux, G. Pirio, L. Gangloff, **E. Minoux**, F. Wyczisk, D. Pribat, I. T. Han, J. M. Kim, “Carbon nanotube display”, *Lasers and Electro-Optics Society* **1**, 252 (2004).
8. W. I. Milne, K. B. K. Teo, **E. Minoux**, O. Groening, L. Gangloff, L. Hudanski, J.-P. Schnell, D. Dieumegard, F. Peauger, I. Y. Y. Bu, M. S. Bell, P. Legagneux, D. G.

Hasko, G. A. J. Amaratunga, “Aligned carbon nanotubes/fibers for applications in vacuum microwave amplifiers”, *J. Vac. Sci. Technol. B* **24**, 345 (2006).

9. S. M. C. Vieira, L. Gangloff, O. Groening, K. B. K. Teo, **E. Minoux**, P. Legagneux, P. Andrew, and W. I. Milne, “Nanoimprint lithography for the fabrication of carbon nanotube emitter array”, submitted to *Nano Lett.*

8.2. Conférences avec publications

1. **E. Minoux**, P. Vincent, L. Hudanski, J.-P. Schnell, P. Legagneux, K. B. K. Teo, L. Gangloff, R. Lacerda, M. Chhowalla, D. G. Hasko, H. Ahmed, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, and O. Groening, “High current / high current density carbon nanotube cold cathodes”, *Technical Digest of the 18th International Vacuum Nanoelectronics Conference IVNC*, 70 (2005).
2. W. I. Milne, K. B. K. Teo, N. L. Rupesinghe, L. Gangloff, **E. Minoux**, J.-P. Schnell, D. Dieumegard, F. Peauger, Pierre Legagneux, D. G. Hasko, G. A. J. Amaratunga, and D. Pribat, “Carbon nanotubes and their potential field emission applications”, *Proc. SPIE* **5732**, 45 (2005).
3. K. B. K. Teo, R. G. Lacerda, M. H. Yang, A. S. Teh, L. A. W. Robinson, S. H. Dalal, N. L. Rupesinghe, M. Chhowalla, S. B. Lee, D. A. Jefferson, D. G. Hasko, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, P. Legagneux, L. Gangloff, **E. Minoux**, J.-P. Schnell, and D. Pribat, “Carbon nanotube technology for solid state and vacuum electronics”, *Circuits, Devices, and Systems IEE Proc.* **151**, 443 (2004).
4. F. Le Normand, C. S. Cojocar, B. Vigolo, **E. Minoux**, P. Legagneux, I. Kleps, F. Craciunoiu, A. Angelescu, M. Miu, and M. Simion, “Single oriented carbon nanotubes growth on array of processed microelectrodes”, *Semiconductor Conference CAS Proc.* **1**, 127 (2004).
5. J.-P. Schnell, **E. Minoux**, L. Gangloff, P. Vincent, P. Legagneux, D. Dieumegard, J.-F. David, F. Peauger, L. Hudanski, K. B. K. Teo, R. Lacerda, M. Chhowalla, D. G. Hasko, H. Ahmed, G. A. J. Amaratunga, W. I. Milne, “High current density nanofilament cathodes for microwave amplifiers”, *Technical Digest of the 17th International Vacuum Nanoelectronics Conference IVNC*, 278 (2004).
6. P. Legagneux, **E. Minoux**, L. Gangloff, J.-P. Schnell, P. Vincent, S. Xavier, “Carbon nanotubes for field emission applications: microwave amplifiers and parallel e-beam lithography”, *The Third International Seminar on Advances in Carbon Electronics*, 91 (2004).
7. P. Vincent, L. Gangloff, **E. Minoux**, G. Pirio, J.-P. Schnell, D. Pribat, P. Legagneux, K. B. K. Teo, R. Lacerda, M. Chhowalla, D. G. Hasko, H. Ahmed, G. A. J. Amaratunga, “Carbon nanotubes/nanofibers for microwave amplifiers and parallel e-beam lithography”, *Technical Digest of the 17th International Vacuum Microelectronics Conference IVMC*, 73 (2003).

8.3. Conférences

1. **E. Minoux et al.**, “Multiwall carbon nanotubes for microwave vacuum devices and parallel e-beam lithography”, Ecole "nanotubes: sciences et applications" organisée par le GDR nanotubes sous l'égide du CNRS 2003, Aussois (France), présentation d'un poster.
2. **E. Minoux et al.**, “Multiwall carbon nanotubes for microwave vacuum devices and parallel e-beam lithography”, Trends in Nano Technology TNT 2003, Salamanques (Spain), présentation d'un poster.
3. **E. Minoux et al.**, “Multiwall carbon nanotubes for microwave vacuum devices”, 6ième colloque du GDR nanotubes 2004, Lyon (France), présentation orale.
4. **E. Minoux et al.**, “Multiwall carbon nanotubes for microwave vacuum devices and parallel e-beam lithography”, Workshop France-USA "Electronique à l'échelle moléculaire" 2004, Paris (France), présentation d'un poster.
5. **E. Minoux et al.**, “Multiwall carbon nanotubes for vacuum microelectronics devices”, European Materials Research Society E-MRS 2004, Strasbourg (France), présentation d'un poster.
6. **E. Minoux et al.**, “Designable carbon nanotubes for field emission applications”, 1st Ecole polytechnique-Kyung Hee University Joint Symposium 2004, Seoul (Korea), presentation orale.
7. **E. Minoux et al.**, “Arrays of carbon nanotubes/nanofibers and metallic nanowires for field emission applications”, Nanotec 2004, Batz-sur-mer (France), présentation orale invitée.
8. **E. Minoux et al.**, “High current density carbon nanotube cathodes for microwave amplifiers”, 2nd Ecole polytechnique-Kyung Hee University Joint Symposium 2005, Palaiseau (France), presentation orale.
9. **E. Minoux et al.**, “High current density carbon nanotube cathodes for microwave amplifiers”, IVNC 2005, Oxford (UK), présentation orale.

8.4. Brevets

1. 13 juillet 2004 N°04 07811
Dépositaires : L. Gangloff, **E. Minoux**, P. Legagneux, J.-P. Schnell
Titre : «Procédé de fabrication de nanofilaments à contact électrique renforcé»
2. 25 août 2004 E-repository 250190
Dépositaires : P. Legagneux, **E. Minoux**, L. Gangloff, J.-P. Schnell
Titre : «Procédé de fabrication de plots catalytiques de volume très bien contrôlé»
3. 15 décembre 2004 N°04 13340

Dépositaires : J.-P. Schnell, P. Legagneux, **E. Minoux**, L. Gangloff, F. André, D. Dieumegard

Titre : «Cathode à émission de champ, à commande optique»

4. 15 décembre 2004 N°04 13341

Dépositaires : **E. Minoux**, J.-P. Schnell, P. Legagneux, L. Gangloff, O. Groening

Titre : «Dispositif à effet de champ comprenant un dispositif saturateur de courant»

