

Photocathodes à base de nanotubes de carbone sur substrats semi-conducteurs de type III-V. Application aux amplificateurs hyperfréquence

Nicolas Le Sech

▶ To cite this version:

Nicolas Le Sech. Photocathodes à base de nanotubes de carbone sur substrats semi-conducteurs de type III-V. Application aux amplificateurs hyperfréquence. Physics [physics]. Ecole Polytechnique X, 2010. English. NNT: pastel-00005970

HAL Id: pastel-00005970 https://pastel.hal.science/pastel-00005970

Submitted on 13 Apr 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

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE spécialité : PHYSIQUE

présentée et soutenue le 26 mars 2010 par

Nicolas Le Sech

Photocathodes à base de nanotubes de carbone sur substrats semi-conducteurs de type III-V Application aux amplificateurs hyperfréquence

Jury:

Annick Loiseau Stephen Purcell Oliver Gröning Pascal Ponard Pierre Legagneux Marc Châtelet ONERA, Chatillon LPMCN, Lyon EMPA, Thun THALES ED, Thonon THALES R&T, Palaiseau LPICM, Palaiseau

Rapporteur Rapporteur Président du jury

Directeur de thèse

Remerciements

Trois années de thèse viennent de passer. Une page se tourne, mais ce n'est pas pour autant que j'oublierai les collègues, devenus souvent des amis, grâce à qui elle a pu se dérouler. Je les remercie dans ces quelques lignes à la lecture si brève malheureusement, qu'elles ne rendront jamais suffisamment compte de l'importance de leur implication.

Pour m'avoir encadré durant ces trois années avec un si grand professionnalisme en tant que directeur de thèse, Marc Châtelet, je vous remercie.

Pierre, pour m'avoir recueilli dans ton laboratoire.

Je remercie aussi vivement tous les membres du jury : Annick Loiseau et Steve Purcell pour avoir acceptés la lourde tache de rapporteur, Oliver Gröning en tant que Président du jury et Pascal Ponard en tant qu'examinateur.

Mais, comment remercier les acteurs qui ont porté avec moi les travaux de cette thèse au jour le jour sans jamais se décourager, sans jamais renoncer ?. Je pense qu'il n'y a pas de mot pour écrire cela. Cependant, je ne pourrai jamais oublier le duo de choc Odile Huet et Marceline Laurent qui n'ont cessé de réaliser des miracles à chaque étape de la fabrication des puces. Leur savoir faire et leur persévérance à toute épreuve restera pour moi un modèle. Mesdames, c'est un immense merci et toute ma reconnaissance que je vous adresse.

Mais aussi, un grand merci à Yves Gourdel, Frédéric Pommereau, Patrick Plouhinec, Didier Thénot, Maryline Béguet, Jean-Patrick Truffer, Martine Carbonnel, Frédéric Wyzisk, Alexandre Nedelcu, Anne Rouvié, Olivier Parillaud, Simone Cassette et Shaïlandra Bansropun pour votre disponibilité et votre effcacité à des moments cléfs de la réalisation technologique.

Je n'oublierai pas non plus mes collègues de la croissance des nanotubes et du recuit LASER, sans qui les résultats de la thèse seraient amoindris. Costel-Sorin Cojocaru, Arnaud-Julien Guilley, Amaël Caillard, Aurélien Gohier et Javier Briatico, Karim Bouzehouane, Eric Jacquet, je vous remercie sincèrement.

Enfin je termine en remerciant tous les collègues du laboratoire, thésards et permanents : Gaëlle, keynote Pierrick, Louis tout marron, Jean-Philippe et Paolo.

A Jean-Claude,

Sommaire

Introduction	11
Chapitre 1 État de l'art	15
1.1 Les amplificateurs hyperfréquence	17
1.1.1 Généralités et applications	17
1.1.2 Principe de fonctionnement d'un tube à ondes progressives (TOP)	19
1.1.2.1 Le tube électronique	
1.1.2.2 Le tube à ondes progressives	19
1.2 Les sources électroniques	21
1.2.1 Les cathodes thermoïoniques	21
1.2.1.1 Les différents matériaux utilisés pour l'émission thermoïonique	
1.2.1.2 Les limitations des cathodes thermoïoniques	
1.2.2 Les cathodes à émission de champ	
1.2.2.1 Les cathodes à pointes dites 'Spindt'	
1.2.2.2 Les cathodes à nanotubes de carbone	
1.2.3.1 Intérêts de la pré-modulation	
1.2.3.2 Modulation de la source électronique	
1.3 Photocathodes III-V à base de nanotubes de carbone	
Chapitre 2	
Les hétéro-structures P-i-Ns pour les photocathodes	47
2.1 Physique des semi-conducteurs pour les P-i-Ns	49
2.1.1 Concept général	49
2.1.1.1 Bande de conduction et bande de valence	
2.1.1.2 Définition de la densité d'état	50
2.1.1.3 Définition et calcul de la densité de porteurs	
2.1.2 Principe de fonctionnement des P-i-Ns	
2.1.2.1 Absorption photonique et collection du courant	
2.1.3 Étude des matériaux III-V	
2.1.3.1 L'In0,53Ga0,47As	59

2.1.3.2 L'InP	65
2.1.4 Photodiode à hétéro-jonction InP / In0,53Ga0,47As / InP	
2.1.4.1 Schéma de bandes	
2.1.4.2 Choix de la longueur d'onde	69
2.1.5 Temps de réponse	69
2.1.5.1 Temps de transit des porteurs	
2.1.5.2 Temps de charge et de décharge de la capacité de jonction	
2.1.5.3 Fréquence de coupure de la structure P-i-N étudiée	72
2.2 Réalisation et caractérisations des P-i-Ns InP/InGaAs/InP	74
2.2.1 Réalisation technologique des P-i-Ns	74
2.2.2 Caractérisations des photodiodes P-i-Ns	
2.2.2.1 Rendement quantique	
2.2.2.2 Réponse I = f(V) à l'état Off et à l'état On	
2.2.2.3 Évolution du courant selon la température de recuit simulant la croiss nanotubes	
Chapitre 3	
Les photocathodes à base de nanotubes de carbone	89
3.1 Propriétés d'émission de champ des photocathodes	91
3.1.1 Principe de l'émission de champ	
3.1.1.1 Le mécanisme d'émission de champ	
3.1.1.2 Le choix de la pointe émettrice	
3.1.1.3 La formule de Fowler-Nordheim	94
3.1.2 Considérations préliminaires sur les cathodes à nanotubes	97
3.1.2.1 Le facteur d'amplification β	
3.1.2.2 Le pas du réseau	
3.1.3 Les photocathodes à nanotubes	
3.1.3.1 Influence du mésa sur le facteur d'amplification	100
3.1.3.2 Influence du mésa sur le pas du réseau	102
3.2 Fonctionnement détaillé des photocathodes	104
3.2.1 Courant d'émission d'une photocathode	104
3.2.1.1 Considérations préliminaires	
3.2.1.2 Émission du courant proportionnel à la puissance optique	106
3.2.1.3 Polarisation de la photodiode	108
3.2.1.4 Tensions de polarisation	110
3.2.2 Fréquence de coupure de la photocathode	113
3.2.2.1 Calcul de la transconductance: gm	
3.2.2.2 Évaluation de la fréquence de coupure et perspectives	117
Chapitre 4	
Réalisation des photocathodes	123
4.1 Procédé technologique de réalisation des photocathodes III-V	125

4.1.1 Épitaxie des couches P+, Intrinsèque et N+	125
4.1.2 Le polissage du substrat	129
4.1.3 Les barrières de diffusion	130
4.1.3.1 La Silice: SiO2	
4.1.3.2 Le Nitrure de Titane: TiN	132
4.1.3.3 Le Nitrure de Titane-Tungstène: TiWN	140
4.1.4 La gravure des photodiodes mésas	140
4.1.5 La passivation des photodiodes	141
4.1.5.1 La Mono-couche de Silice	
4.1.5.2 La Bi-couche: Silice - Nitrure de Silicium	142
4.1.5.3 La Tri-couche: Molybdène - Silice - Nitrure de Silicium	145
4.1.6 Alignement des ouvertures	148
4.1.6.1 Lithographie optique	149
4.1.6.2 Lithographie électronique	150
4.1.7 La croissance des nanotubes de carbone	153
4.1.8 Le choix de la chimie de croissance	
4.1.8.1 Acétylène et vapeur d'eau ou Iso-propanol et vapeur d'eaud'eau	153
4.1.9 Le choix de la température de croissance	154
4.1.10 Le choix du temps de croissance	
4.1.11 Le traitement anti-reflet	
4.1.12 Procédé technologique définitif pour la photocathode	156
4.2 La technique de recuit post-croissance	158
4.2.1 Intérêt et réalisation	
4.2.2 Résultats en émission de champ sur les photocathodes III-V	163
Chapitre 5	
-	4.05
Mesures en émission de champ des photocathodes III-V	167
5.1 Bancs de mesure	169
5.1.1 La triode	169
5.1.1.1 Sous-ensemble photocathode-grille	171
5.1.1.2 Sous-ensemble grille-anode	172
5.1.1.3 La grille d'extraction	173
5.1.2 Dispositif de focalisation du faisceau optique	175
5.1.3 Les appareils de mesure	176
5.1.4 Pilotage du banc de caractérisation	177
5.2 Mesures des photocathodes à l'état On et à l'état Off	178
5.2.1 Banc de mesure	
5.2.2 Résultats en émission de champ	
5.2.2.1 Vérification de la transparence électrique des grilles	
5.2.2.2 Mesures en émission de champ des photocathodes	
5.3 Mesures de la modulation électronique des photocathodes	
protoculture and protoculture minimum	

Publications et conférences	100
Conclusions	197
5.3.3 Modulation du courant à haute fréquence	
5.3.2 Modulation du courant à basse fréquence	
5.3.1 Banc de mesure	190

Introduction

L'ontrôlées par une illumination, ont été montrés dans une étude menée par S.Kanemaru *et al.*⁽¹⁾ dès 1996. Le contrôle optique d'un faisceau électronique proprement dite est déjà prouvée, mais le bénéfice de cette recherche porte sur le contrôle de la saturation des tels réseaux. Ces réseaux, appelés réseaux 'Spindt' par référence à leur inventeur C. Spindt⁽²⁾, souffrent effectivement d'une dégradation rapide de leur temps de vie. Une émission excessive de courant au sommet de chaque pointe provoque leur échauffement puis leur destruction. Grâce à la réalisation de pointes de type N sur un substrat de type P, illuminées par une puissance optique calibrée, il devient possible de saturer le courant d'émission de chaque pointe à des valeurs raisonnables évitant ainsi leur dégradation.

Ces réseaux sont réalisés avec des grilles intégrées très proches du substrat ; au plus près du sommet de chaque pointe. En appliquant sur cette grille une tension relativement faible, un fort champ électrique est créé au sommet des pointes et il devient possible d'extraire des électrons. Mais, à cause de cette réalisation, les cathodes sont victimes d'une limitation fréquentielle importante. En effet, une capacité se développe entre la cathode et la grille donnant lieu à des fréquences de coupure très basses (< 100 MHz). Même si des solutions existent, elles s'avèrent extrêmement complexes à réaliser.

C'est pour ces raisons que d'autres dispositifs n'utilisant pas de grilles intégrées ont été étudiés. La grille est alors repoussée à plusieurs dizaines de microns de la cathode. Elle permet toujours d'appliquer un champ électrique constant sur la cathode mais celui-ci est nettement plus faible. Même en augmentant la tension appliquée et donc le champ électrique, l'utilisation de pointes en Silicium devient incompatible avec ces nouveaux dispositifs. Leur forme géométrique ou encore leur rapport d'aspect, ne permet pas d'amplifier suffisamment le champ à leur sommet pour extraire une grande densité de courant. Ces pointes ont donc du être remplacées par d'autres émetteurs de champ possédant un fort rapport d'aspect : les nanotubes de carbone.

Découvert par Iijima⁽³⁾ en 1991, cette autre forme de carbone possède des propriétés particulièrement intéressantes pour l'émission de champ du fait de ses caractéristiques géométriques, électriques, mécaniques et chimiques. Rinzler *et al.*⁽⁴⁾ démontrent d'ailleurs quatre ans

⁽¹⁾ S.Kanemaru et al., J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 14, 1885, 1996

⁽²⁾ C. Spindt, J. Appl. Phys. 39, 3504 1968

⁽³⁾ S. Iijima, Nature 354, 56, 1991

⁽⁴⁾ A.G. Rinzler et al., Science 269, 1550, 1995

plus tard l'émission d'électrons à partir de nanotubes.

En 2001, Shaw *et al.*⁽⁵⁾ présentent une première photocathode composée de diodes P-i-Ns en Silicium à base de nanotubes avec une grille intégrée. Le but de ce dispositif est de limiter et stabiliser le courant émis. Ce n'est qu'en 2008 que la modulation électronique par voie optique, avec une grille externe ne limitant pas la fréquence de coupure, est rapportée par Hudanski *et al.*⁽⁶⁾. La modulation d'un faisceau de 500 μ A est très faible (1 KHz), mais cette réalisation ouvre des perspectives considérables.

Désormais, la largeur de bande de modulation n'est plus limitée par la capacité cathode – grille mais par les photodiodes localisées au pied de chaque nanotube. En utilisant des photodiodes à haute fréquence de coupure (~ 30 GHz) semblables à celles développées pour les télécoms, par exemple, la modulation haute fréquence d'un faisceau électronique parait réalisable.

De plus, l'intégration de telles photocathodes dans des tubes amplificateurs hyperfréquence permettrait un gain considérable sur l'encombrement, le poids et l'efficacité de ces dispositifs grâce à la pré-modulation du faisceau électronique qu'elles fournissent⁽⁷⁾.

L'étude présentée dans les chapitres suivants s'efforcera donc de démontrer l'intérêt particulier que suscitent ces photocathodes pour les tubes amplificateurs en s'appuyant sur des démonstrations théoriques et expérimentales.

Le premier chapitre traitera de l'*État de l'art* des cathodes développées pour les tubes hyperfréquence. Les avantages et les limites de chacune seront mis en évidence afin de mieux comprendre l'intérêt qu'apporterait les photocathodes, développées dans cette étude, pour les amplificateurs hyperfréquence.

Le deuxième chapitre détaillera le principe de fonctionnement d'un élément essentiel qui compose les photocathodes, *Les hétéro-structures P-i-Ns pour les photocathodes*. La théorie des semiconducteurs, appliquée à notre cas particulier, permettra de souligner les atouts apportés par ces hétéro-jonctions et de justifier leur choix pour ces nouvelles photocathodes. Puis la réalisation et les caractérisations de ces photodiodes seront présentées.

Le troisième chapitre sera consacré aux propriétés d'émission de champ pour *Les photocathodes à base de nanotubes de carbone*. Les principes de l'émission de champ seront relatés afin de mieux comprendre les choix spécifiques qui ont été faits dans l'architecture en réseau des photocathodes. Le fonctionnement détaillé des photocathodes et en particulier la caractérisation de leur fréquence de coupure, sera expliqué.

Le quatrième chapitre mettra en avant toutes les étapes technologiques nécessaires à la *Réalisation des photocathodes* III-V. Le procédé complet menant à la fabrication reproductible des photocathodes sera déroulé, mais nous détaillerons aussi les problèmes survenus lors de son développement et comment ils ont été résolus.

Le cinquième chapitre relatera les Mesures en émission de champ des photocathodes III-V. Nous

⁽⁵⁾ J.L. Shaw, Workshop on Cathodes for Relativistic Electron Beams, 2001

⁽⁶⁾ L. Hudanski et al., Nanotechnology 19, 2008

⁽⁷⁾ A.J. Lichtenberg, IRE Transactions on Electron Devices, 1962

verrons comment nous avons pu caractériser ces photocathodes à hautes fréquences et les résultats qui en découlent.

Enfin, nous conclurons cette étude en rappelant les résultats qui amènent à une compréhension fine du fonctionnement des photocathodes, en mettant en avant les atouts, les limites et les perspectives d'évolution de ces nouvelles photocathodes en vue d'une intégration dans des dispositifs commerciaux.

État de l'art

1.1 Les amplificateurs hyperfréquence	17
1.1.1 Généralités et applications	
1.1.2 Principe de fonctionnement d'un tube à ondes progressives (TOP)	
1.1.2.1 Le tube électronique	
1.1.2.2 Le tube à ondes progressives	
1.2 Les sources électroniques	21
1.2.1 Les cathodes thermoïoniques	
1.2.1.1 Les différents matériaux utilisés pour l'émission thermoïonique	
1.2.1.2 Les limitations des cathodes thermoïoniques	
1.2.2 Les cathodes à émission de champ	24
1.2.2.1 Les cathodes à pointes dites 'Spindt'	25
1.2.2.2 Les cathodes à nanotubes de carbone	27
i Les nanotubes de carbone	27
ii Les propriétés électroniques des nanotubes de carbone	28
iii Les procédés de fabrication des nanotubes de carbone	28
iv La réalisation des cathodes à nanotubes de carbone	31
v Les applications des cathodes à émission de champ	33
1.2.3 Les cathodes à émission de champ modulée	36
1.2.3.1 Intérêts de la pré-modulation	36
1.2.3.2 Modulation de la source électronique	37
i Modulation par cavité résonnante	37
ii Modulation par grille intégrée	37
iii Modulation par voie optique	39
1.3 Photocathodes III-V à base de nanotubes de carbone	41

e chapitre détaille, par un état de l'art, le cheminement suivi et menant à la problématique que nous tentons de résoudre par la présente étude. Nous commencerons par introduire les amplificateurs hyperfréquence, puis nous traiterons plus particulièrement d'un élément les constituant: la source électronique. Nous verrons que les sources électroniques peuvent être continues ou modulées. La confrontation des avantages et les défauts de chacune formeront les bases introductives de notre étude.

1.1 Les amplificateurs hyperfréquence

1.1.1 Généralités et applications

Les amplificateurs hyperfréquence sont utilisés pour la génération ou l'amplification d'onde électromagnétique sur un domaine de fréquences compris entre 300 MHz et 300 GHz. Le premier amplificateur de puissance, développé par Lee De Forest en 1906 [1], est à l'origine de l'essor de la radiodiffusion terrestre sur de longues distances. Il devenait alors possible de ré-amplifier un signal atténué par sa propre propagation.



Première triode développée par Lee De Forest en 1906

Puis, le développement des télécommunications a nécessité l'élargissement du domaine fréquentiel, vers les hyperfréquences, permettant ainsi l'utilisation de multiples bandes de fréquence. Vers 1930 les tubes hyperfréquence apparaissent et s'imposent rapidement comme référence en tant qu'amplificateurs de puissance. Les klystrons équipent ainsi la plupart des stations terrestres tandis que les tubes à ondes progressives (TOP) équipent les satellites.



Klystron de station terrestre (2005)



TOP pour les télécommunications (2007)

Mais, l'utilisation des ondes hyperfréquence ne se limite pas aux télécommunications. A coté de la radio, la télévision (analogique et numérique), les communications par satellites, nous pouvons citer

aussi les radars, les dispositifs militaires (contre-mesures électroniques, émetteurs d'autodirecteurs) et les applications industrielles, scientifiques et médicales.

De plus, les tubes hyperfréquences ne constituent pas la seule famille d'amplificateurs. Ils partagent le domaine puissance/fréquence avec les dispositifs à état solide qui dominent l'électronique pour des puissances plus basses (récepteurs, traitement du signal).

La Figure 1.1 [2] illustre d'ailleurs ce point en classant chaque type amplificateur selon sa puissance de sortie en fonction de sa fréquence.

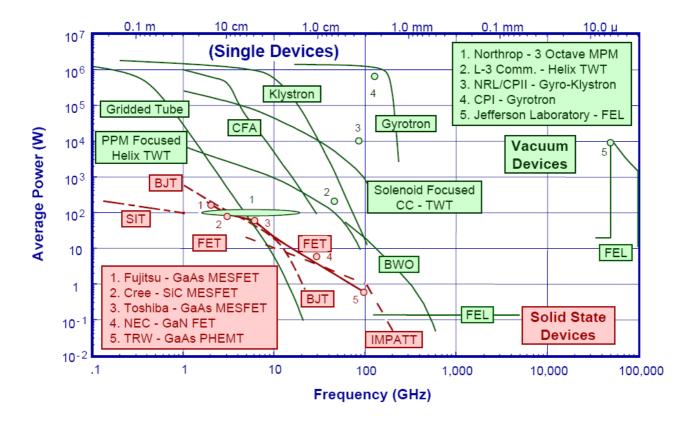


Figure 1.1: Diagramme situant les tubes amplificateurs et les amplificateurs à l'état solide selon leur puissance de sortie en fonction de leur fréquence

Ce diagramme nous permet de remarquer que pour des fréquences comprises entre 10 et 100 GHz, les dispositifs à état solide ne délivrent que des faibles puissances (< 10 W) et que les tubes amplificateurs délivrent, au contraire, de très fortes puissances (> 100 W). Ces derniers sont des dispositifs assez coûteux, et diminuer leur puissance de sortie n'abaisse pas leur coût. Toutefois, nous mettons en évidence un intérêt à développer une nouvelle technologie bas coût couvrant cette zone de fréquences élevées (10-100 GHz) et de puissances modestes (10-100 W) encore inexploitée avec des tubes électroniques.

Toutefois, avant de se lancer pleinement dans cette étude, nous allons expliquer le fonctionnement d'un TOP pour mieux comprendre les raisons de ses limitations actuelles qui n'en font pas un bon candidat pour l'adressage de cette zone de puissance/fréquence.

1.1.2 Principe de fonctionnement d'un tube à ondes progressives (TOP)

1.1.2.1 Le tube électronique

Un tube électronique est un amplificateur sous vide dans lequel un faisceau d'électrons, préalablement accélérés par une tension continue, interagit avec une onde électromagnétique pour l'amplifier. Cette onde électromagnétique correspond au signal hyperfréquence qui doit être amplifié. Le tube est conçu pour que ce faisceau d'électrons cède de son énergie cinétique ou potentielle à l'onde électromagnétique qui, par ce mécanisme, s'amplifie. Ce transfert d'énergie s'effectue en deux étapes:

- Après la génération d'un faisceau électronique continu, les électrons sont mis sous forme de paquets de fréquence semblable à celle du signal à amplifier.
- Puis, ces paquets d'électrons cèdent leur énergie à l'onde électromagnétique et l'amplifient.

1.1.2.2 Le tube à ondes progressives

Le TOP est un amplificateur conçu pour fonctionner à des fréquences entre quelques gigahertz et quelques dizaines de gigahertz. Son gain en puissance est important (40-50 dB) et ses puissances de sortie peuvent être comprises entre 100 W et 100 kW. Le schéma artistique de la Figure 1.2 présente la vue en coupe d'un TOP.

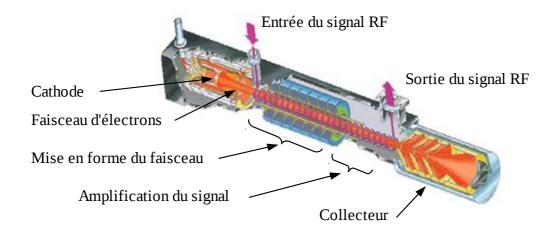


Figure 1.2: Schéma artistique de la vue en coupe d'un TOP

Il se compose de trois parties distinctes:

- **1**^{ère} **partie:** le canon à électrons. C'est la source qui génère le faisceau électronique continu. C'est une cathode thermoïonique (nous verrons son fonctionnement au paragraphe suivant).
- **2**ème **partie:** la ligne à retard. C'est elle qui met en forme les paquets les électrons issus du faisceau électronique et amplifie le signal. Elle est composée d'aimants et d'une hélice.
- **3**ème **partie:** le collecteur. C'est lui qui recueille les électrons après leur passage dans l'hélice. Il collecte ainsi l'énergie que le faisceau n'a pas cédé à l'onde hyperfréquence.

Chapitre 1 : État de l'art

L'amplification dans un tube à ondes progressives résulte de l'interaction entre le faisceau électronique et l'onde électromagnétique. Cette interaction s'effectue sur toute la longueur de la ligne à retard. La composante longitudinale de la vitesse de l'onde à amplifier est alors diminuée de telle sorte qu'elle soit proche de celle du faisceau. De cette façon la condition de déplacement des électrons, à une vitesse proche de celle de la phase de l'onde, est vérifiée et l'interaction peut se produire.

L'onde à amplifier, qui se propage le long de la structure, crée sur l'axe une répartition de champ électrique à la fréquence qu'elle porte. Le faisceau électronique qui se déplace à la même vitesse est alors soumis à cette répartition de champ électrique. Certaines parties du faisceau sont ainsi soumises à un champ électrique retardateur tandis que d'autres sont soumises à un champ électrique accélérateur. Par ce procédé, les électrons se groupent en paquets

Pour que l'onde hyperfréquence soit amplifiée, il est nécessaire que la vitesse de l'onde soit légèrement inférieure à celle du faisceau. Les paquets d'électrons, précédemment formés, vont avoir tendance à se déplacer par rapport à l'onde pour se trouver en permanence dans une zone où le champ électrique est retardateur.

Les électrons ainsi freinés cèdent de l'énergie à l'onde hyperfréquence. L'excédent d'électrons ralentis par rapport aux électrons accélérés crée un gain: le faisceau électronique cède globalement de l'énergie aux forces hyperfréquences qui agissent sur lui. Par suite l'intensité de l'onde hyperfréquence augmente le long du TOP. Cette interaction excite deux types d'ondes en chaque point de l'hélice: une directe et une autre en sens inverse. En supposant que la structure ne permet que la propagation d'ondes progressives, il est possible de 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 et apporte une croissance exponentielle de la puissance de l'onde en fonction de la distance.

Finalement, nous venons de voir que les tubes électroniques, tels que les TOPs, sont des dispositifs à fortes puissances de sortie (> 100 W) sur la gamme de fréquences 10-100 GHz. Les tubes classiques, de type triode, sont quant à 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.

Une solution envisageable, pour remédier à ce problème, se trouve dans l'utilisation d'une nouvelle source d'électrons. Nous allons dans les paragraphes suivants expliquer les raisons pour lesquelles le développement de photocathodes à base de nanotubes de carbone est une direction de recherche intéressante et innovante pour aboutir à la réalisation de tubes hyperfréquence, compacts, à fort rendement et peu couteux.

Ces nouvelles sources permettraient de réaliser de tubes hyperfréquence possédant des puissances de sortie de 10 à 100 W et couvrant une large bande de fréquences.

1.2 Les sources électroniques

La cathode est la source d'électrons dans un tube hyperfréquence. Sa densité de courant délivrée varie entre quelques mA.cm⁻² et 100 A.cm⁻² selon le mécanisme d'émission et le régime d'émission (continu ou pulsé).

Les cathodes thermoïoniques sont les sources électroniques actuelles dans les tubes. Elles donnent entière satisfaction et font toujours l'objet de développement.

Toutefois, de plus en plus de bandes de fréquences sont proposées. Comme la dimension des tubes est proportionnelle à la longueur d'onde, leur fabrication est de plus en plus délicate et couteuse. Nous percevons ainsi le besoin d'une nouvelle technologie couvrant une large bande de fréquences et qui ne demanderait pas un ajustement de la ligne à retard en fonction de la fréquence. Une cathode capable de moduler le faisceau électronique sur une grande bande fréquentielle résoudrait ce problème en supprimant la partie de la ligne à retard qui met en paquets le faisceau d'électrons. Les tubes hyperfréquence seraient de taille très réduite et donc plus léger. Sachant qu'un satellite de télécommunications est équipé de 50 à 100 TOPs, dispositifs lourds et volumineux (le poids d'un TOP varie entre 0,7 kg et 1 kg pour une longueur d'environ 30 cm), nous imaginons l'impact important répercuté sur le marché des tubes spatiaux. Pour un poids constant dans le satellite, c'est de nombreux canaux de télécommunications supplémentaires disponibles.

Néanmoins, avant d'aboutir à ce concept, de nombreuses sources ont été développée pour les tubes. Nous détaillons dans la suite de ce paragraphe les principales réalisations.

1.2.1 Les cathodes thermoïoniques

Actuellement, dans le domaine de l'électronique sous vide, les sources électroniques les plus répandues sont les cathodes thermoïoniques. L'émission des électrons se produit lorsque la température du matériau qui la constitue augmente. Ces cathodes équipent entre autre les amplificateurs hyperfréquences, les tubes cathodiques (télévisions, oscilloscopes), les tubes à rayons X.

Leur principe de fonctionnement est basé sur l'émission thermoïonique. L'émission d'électrons d'un matériau (métal ou oxyde métallique) survient lorsque ceux-ci parviennent à surmonter les forces électrostatiques qui les 'retiennent' grâce à l'apport d'énergie thermique.

Nous nous intéressons ici à l'émission d'électrons dans le vide. A l'interface entre un métal et le vide, la barrière de potentiel qui les sépare constitue un obstacle au passage des électrons. La probabilité qu'un électrons passe du métal vers le vide, grâce à un apport d'énergie thermique, est déterminée par la distribution de Fermi-Dirac illustrée par la Figure 1.3.

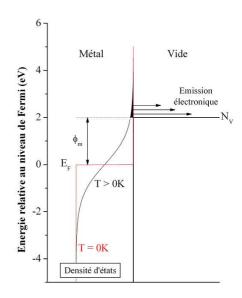


Figure 1.3: Distribution de Fermi-Dirac Exemple de la probabilité de passage des électrons du métal vers le vide (φ_m est le travail de sortie du métal)

Considérons un métal de niveau de Fermi E_F et un niveau du vide N_V égal à l'énergie d'un électron extrait du métal (sans vitesse initiale). L'énergie minimum pour extraire un électron à partir du

niveau de Fermi d'un métal est appelée: travail de sortie du métal. Cette quantité est notée ϕ_m . Elle est caractéristique de chaque métal.

Pour qu'un électron franchisse la barrière de potentiel, il faut lui apporter une énergie supérieure à la hauteur de la barrière. Le mécanisme d'émission reposant sur la statistique de Fermi-Dirac (fonction d'occupation des états d'énergie), plus la température T sera élevée, plus les états d'énergie supérieure auront une probabilité d'occupation importante.

Ainsi, les électrons susceptibles d'être extraits du métal seront ceux dont l'énergie cinétique est telle que la composante de la vitesse est supérieure à la somme du niveau de Fermi et du travail de sortie. Les électrons doivent donc avoir une énergie *kT* suffisante pour franchir la barrière de potentiel.

La densité de courant correspondante aux électrons extraits du métal est donnée par l'expression de Richardson-Laue-Dushman:

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

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.

Notons que ϕ_m varie pour chaque métal considéré et peut prendre des valeurs entre 2 eV et 6 eV.

1.2.1.1 Les différents matériaux utilisés pour l'émission thermoïonique

Les matériaux utilisés pour l'émission thermoïonique doivent posséder une température de fusion élevée et un travail de sortie faible pour que l'émission se produise à des températures relativement basses (~ 1000 °C). De plus, il est nécessaire qu'ils soient robustes mécaniquement afin de supporter le bombardement des ions positifs.

Plusieurs types de cathodes existent actuellement:

- *Les cathodes à oxydes*, 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 ~ 1 A.cm⁻² en continu à des températures de cathode d'environ 850 °C et avec des temps de vie* autour des 10 000 heures. L'avantage de ces cathodes est la température d'émission relativement basse mais leur inconvénient réside dans la forte sensibilité au bombardement ionique qui réduit le temps de vie.
- *Les cathodes de type B et S* réalisées en tungstène poreux imprégné avec un mélange d'Aluminate-Baryum-Calcium (*type B* : 5BaO:3CaO:2Al₂O₃, *type S* : 4BaO:1CaO:1Al₂O₃).
- *Les cathodes imprégnées de type M* sur la base des cathodes de *type B* ou *S* recouvertes d'une couche d'Osmium ou de Ruthénium qui abaisse le travail de sortie.

Les performances des cathodes imprégnées sont représentées sur la Figure 1.4 en fonction de leur température.

^{*} Le temps de vie est défini comme le temps au bout duquel la cathode émet un courant abaissé de 10 %

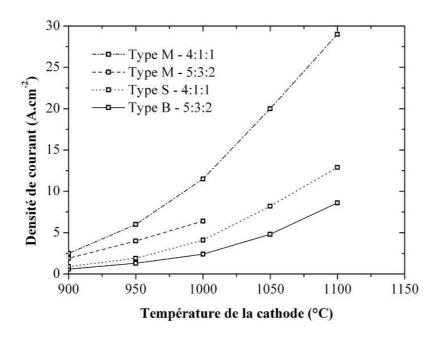


Figure 1.4: Densité de courant en fonction de la température pour différentes cathodes imprégnées

Ces cathodes possèdent des densités de courant élevées et leur sensibilité au bombardement ionique est plus faible. L'inconvénient majeur est leur coût de fabrication.

Toutefois ces cathodes sont très largement utilisées dans la plupart des tubes électroniques de puissance [Figure 1.5].

Remarquons que le temps de vie de ces cathodes diminue avec l'augmentation de la densité de courant émise. Par exemple: la durée de vie d'une cathode qui émet 3 A.cm⁻² (à 1000 °C) est d'environ 100 000 heures et n'est plus que de 10 000 heures pour une densité de courant de 10 A.cm⁻² (à 1100 °C).



Figure 1.5: Cathode de type M pour TOP 100 W

1.2.1.2 Les limitations des cathodes thermoïoniques

Nous venons de voir que les cathodes thermoïoniques peuvent émettre des densités de courant très élevées. Le record mondial est d'ailleurs de 400A.cm⁻² (à 965°C) pour une cathode W/Re+Sc₂O₃. Mais le principal problème de ces cathodes se trouve dans la dégradation de leur temps de vie en fonction de la densité de courant émise.

De plus, la modulation requise dans un tube hyperfréquence ne peut pas être directement réalisée à l'émission. Cela oblige à moduler le faisceau d'électrons à l'aide des 2/3 de la ligne à retard (voir aussi § précédent).

Cette modulation provoque une dispersion de vitesse et diminue le rendement du tube. L'utilisation

de plusieurs collecteurs pour récupérer l'énergie est alors nécessaire*.

Finalement, l'intérêt d'une source modulée à l'émission est grandissant. Cette solution permettrait pour les amplificateurs:

- d'améliorer leur rendement: la modulation de vitesse serait remplacée par une modulation temporelle où tous les électrons possèdent la même vitesse
- de réduire considérablement leur taille et leur poids: la longueur de la ligne à retard serait raccourcie des 2/3 et le collecteur simplifié

C'est dans ce but que les cathodes à émission de champ et particulièrement les cathodes dites 'Spindt' ont été développées.

1.2.2 Les cathodes à émission de champ

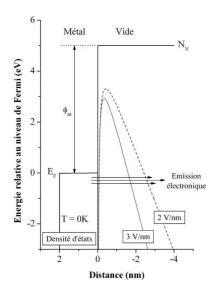


Figure 1.6: La barrière de potentiel à l'interface métal-vide

Le principe de fonctionnement de ces cathodes est expliqué en détail au Chapitre 3. Cependant, nous rappelons dans ce paragraphe quelques notions introductives.

L'émission de champ est basée sur un effet purement quantique qui permet aux électrons de franchir la barrière de potentiel comprise entre un métal et le vide, c'est l'effet tunnel.

Si cette barrière de potentiel est suffisamment étroite (2 à 3 nm), le caractère ondulatoire d'un électron lui permet de la traverser. A l'interface métal — vide, il est possible de réduire artificiellement la largeur de la barrière en appliquant un champ électrique E_{local} . Dans ce cas, des électrons peuvent être émis à température ambiante [Figure 1.6]. C'est pour cette raison que le mécanisme prend souvent le nom d'émission froide.

Toutefois, il faut appliquer un champ électrique local de l'ordre de 3000 V.µm⁻¹ sur des métaux possédant un travail de sortie proche de 4,5 eV.

Pour obtenir un tel champ, une méthode consiste à utiliser l'effet de pointe. En effet, une pointe possède un fort rapport d'aspect et permet de développer à son sommet un champ local, E_{local} , qui sera égal au produit du champ appliqué, $E_{appliqué}$, par le facteur d'amplification, β , de la pointe. Dans ce cas il devient possible d'émettre des électrons avec des champs électriques raisonnables.

^{*} Les collecteurs récupèrent l'énergie non utilisée pour l'amplification du signal, l'efficacité globale en terme de puissance des tubes électroniques reste donc très élevée: environ 70% à 12GHz

1.2.2.1 Les cathodes à pointes dites 'Spindt'

Dans les années 1960 un ingénieur, C.A. Spindt, développa un procédé de fabrication permettant le dépôt de pointes à l'intérieur de micro-cavités auto-alignées avec une grille d'extraction [4] [5]. En procédant de cette façon, il devenait possible d'obtenir des champs électriques intenses au sommet de chaque pointe et d'émettre des électrons avec une tension faible d'environ 100 V.

De nos jours, les cathodes réalisées par un tel procédé sont communément appelées cathodes 'Spindt'.

Les premières cathodes, à grille intégrée, consistaient en une structure multi-couches avec une grille en Molybdène déposée sur 1 µm de Silice (matériau isolant) sur un substrat de Silicium. Les pointes étaient en Molybdène. 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. Les photos prisent au microscope électronique à balayage (MEB) en Figure 1.7 illustrent les premières réalisations.

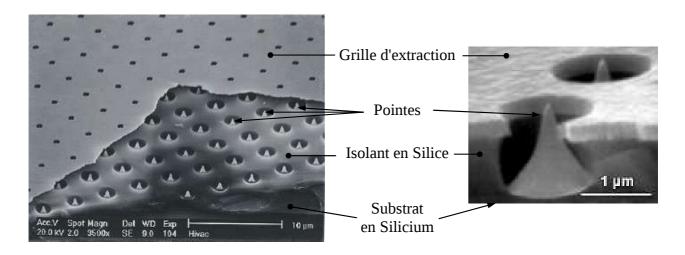
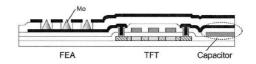


Figure 1.7: Photos MEB d'un réseau de pointes 'Spindt' et agrandissement d'une pointe [4] [5]

Puis, les avancées dans la micro-fabrication ont permis de réduire l'ouverture de la grille à un diamètre de 300 nm. Les tensions à appliquer, pour extraire les électrons, sont ainsi devenues inférieures à 45 V en conservant une densité de courant comparable.

Ces propriétés ajoutées à une durée de vie importante, environ 10 000 heures, ont rendu ces cathodes 'Spindt' particulièrement intéressantes pour des applications dans les écrans plats à émission de champ dès les années 1985 [6]. Le schéma ci-contre et les photos ciaprès présentent un modèle d'écran TFT*.



^{*} TFT = Thin Film Transistor

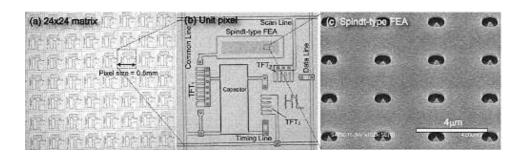




Figure 1.8: Schéma de fonctionnement d'un écran à émission de champ et réalisation pratique [7]

Mais ces cathodes 'Spindt' ont suscité aussi un vif intérêt comme sources électroniques dans les tubes à onde progressive. Récemment, un TOP fonctionnant à 5 GHz utilisant une cathode non modulée, délivrant 100 W (courant cathode = 120 mA) [8] a été démontré et reste à ce jour à l'état de l'art des sources froides à micro-pointes.

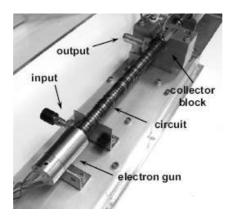


Figure 1.9: Exemple d'ntégration d'une cathode 'Spindt' dans un tube hyperfréquence

Généralement les pointes qui constituent ces cathodes sont des métaux possédant une température de fusion élevée comme le Molybdène ou le Tungstène. Mais des pointes en Silicium ont également fait leur apparition dans les cathodes à effet de champ [9] grâce au développement des techniques de micro-fabrication en Silicium.

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

- 2000 A.cm⁻² pour un courant d'émission de 8 mA obtenu sur un réseau de pointes [10]
- 100 μA par pointe en régime continu et 1 mA en régime pulsé [11]
- Des densités d'émetteurs entre 10⁸ pointes.cm⁻² et 10⁹ pointes.cm⁻² [12]

Cependant, des limitations apparaissent pour ces dispositifs:

- le procédé de fabrication n'est pas compatible avec de grands substrats
- la cathode est sensible aux contaminations de surface [13]
- un phénomène d'emballement thermique peut se produire: la résistance de la pointe augmente avec la température et un processus d'emballement, dit explosif, détruit la pointe

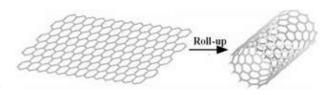
Mais surtout, pour être intégré aux tubes hyperfréquences ces cathodes à grille intégrée posent un problème difficile à résoudre: celui de la capacité cathode - grille. En effet, coupler de la puissance avec de tel dispositif n'est pas aisé. La grille d'extraction située à environ 1 µm de la cathode permet un temps de transit des électrons très faible, mais la capacité entre la cathode et la grille est très grande. L'impédance d'entrée du signal hyperfréquence est alors très faible et ne permet pas de coupler efficacement la puissance.

Finalement à partir des années 1994, les recherches dans ce domaine se sont tournées vers l'utilisation de nouveaux matériaux pour les cathodes froides et plus particulièrement vers les nanotubes de carbone.

1.2.2.2 Les cathodes à nanotubes de carbone

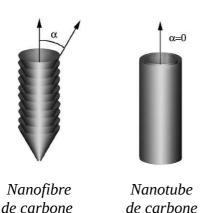
i Les nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont une forme unique de fibre de carbone dans laquelle les feuillets de graphite sont enroulés pour former des tubes [14]. Ces objets quasi-unidimensionnels possèdent des propriétés qui en font des bons candidats pour l'émission de champ. Ils possèdent une forme de nano-colonne idéale pour l'émission de champ. En effet, leur longueur micrométrique et leur diamètre nanométrique, leur implique un très fort rapport d'aspect ; atout très important pour l'émission électronique comme nous le verrons au



Une feuille de graphène qui s'enroule donne naissance à un nanotube simple paroi (SWNT)

Chapitre 3. Ils sont chimiquement stable, car toutes leurs liaisons covalentes sont liées. De plus, avec des feuillets de graphène parallèles à leur axe, les nanotubes de carbone (multi-parois ou simple-paroi métallique) possèdent une excellente conductivité électrique. Notons tout de même qu'il existe une autre catégorie, souvent appelé abusivement nanotubes, qui sont en réalité des nanofibres de carbone résultants d'un empilement de feuilles de graphène en cônes.



de carbone

Les nanotubes de carbone apparaissent comme des vecteurs d'électrons remarquables, avec la possibilité d'être déposés sur de grandes surfaces. Un autre avantage qui les distinguent des pointes métalliques conventionnelles réside dans leur caractère inverse au phénomène d'emballement dû au chauffage résistif par effet Joule. En effet, la résistance d'un nanotube multi-parois (MWNT) métallique diminue avec la température, contrairement à celle d'une pointe métallique qui augmente. Les nanotubes peuvent ainsi émettre un courant très stable même si l'échauffement par effet Joule, dû au passage du courant, induit une température à son extrémité supérieure à 2000 °K [15].

Il existe des nanotubes simple-paroi (SWNT) et des nanotubes multi-parois (MWNT). Leur

Chapitre 1 : État de l'art

structure est composée d'une seule feuille ou de multiples feuilles de graphène enroulée(s) respectivement.

Typiquement les nanotubes de carbone ont des longueurs de l'ordre du micromètre et des diamètres qui varient entre 0,4 et 10 nm pour les SWNTs et entre 2 et 50nm pour les MWNTs.

Les feuillets de graphène parallèles à l'axe de la fibre leur offrent des propriétés intéressantes qui sont équivalentes à celles du graphite dans le plan:

- une bonne conductivité électrique
- une bonne conductivité thermique
- une forte résistance mécanique le long de l'axe

Les SWNTs peuvent supporter des densités de courant jusqu'à 10⁹ A.cm⁻² [16] (deux ordres de grandeur supérieur aux métaux), tandis que les MWNTs peuvent supporter des densités de courant de 10⁸ A.cm⁻² [17].

ii Les propriétés électroniques des nanotubes de carbone

Les nanotubes simple-paroi (SWNT):

Les propriétés exceptionnelles des nanotubes simple-paroi proviennent de leur structure unidimensionnelle et de leur structure cristalline parfaite. Ces nanotubes peuvent être soit métallique avec une énergie de bande interdite d'environ 0 eV soit semi-conducteur avec une énergie de bande interdite comprise entre 0,4 eV et 0,7 eV. Cette différence provient de l'orientation du réseau hexagonal de la feuille de graphène, c'est à dire de sa chiralité avec l'axe du nanotube [18]. C'est pourquoi 2/3 des SWNTs sont semi-conducteurs et 1/3 sont métalliques.

Les nanotubes multi-parois (MWNT):

Les nanotubes multi-parois peuvent être comparés à un arrangement de plusieurs nanotubes monoparoi concentriques. Les considérer comme des structures unidimensionnelles n'est plus parfaitement exacte. Toutefois, Bachtold et al. [19] ont montré qu'en contactant un MWNT sur sa surface extérieure, le courant qui le traverse est confiné dans le feuillet le plus extérieur. Ainsi, l'étude d'un MWNT revient à étudier un SWNT qui aurait un grand diamètre. Pour un nanotube de carbone multi-parois de diamètre 20 nm, l'énergie de bande interdite est de 44 meV: il peut être considéré comme métallique.

iii Les procédés de fabrication des nanotubes de carbone

Trois méthodes de croissance des nanotubes de carbone existent:

- la décharge électrique
- l'ablation LASER
- la croissance en phase vapeur CVD (Chemical Vapour Deposition) ou en phase vapeur assisté par plasma PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)

Le tableau de la Figure 1.10 détaille les trois méthodes:

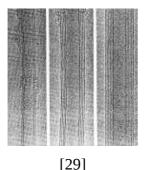
La décharge électrique :

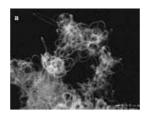
Les atomes de carbone sont évaporés par un plasma d'Hélium déclenché par un fort courant entre une cathode et une anode en graphite. Des MWNTs et des SWNTs de très bonne qualité sont obtenus si un catalyseur métallique est ajouté sur l'anode

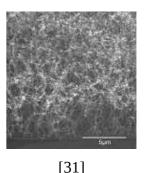
L'ablation LASER:

Dans un four à ~ 1200 °C, des impulsions LASER intenses sont utilisées pour réaliser l'ablation des atomes de carbone d'une cible en graphite où a été ajouté des catalyseurs métalliques. Des SWNTs de très haute qualité sont ainsi obtenus La croissance en phase vapeur :

Un catalyseur est chauffé à haute température dans un four où est introduit un gaz hydrocarboné. Des MWNTs et SWNTs sont obtenus selon le type du catalyseur, du gaz et de la température.







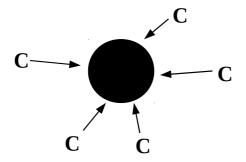
[30]

Figure 1.10: Les trois méthodes de croissance des nanotubes de carbone

Généralement, les catalyseurs utilisés sont l'un des trois métaux de transition suivants: Fer, Nickel ou Cobalt [22] [23].

Les mécanismes de croissance par décharge électrique et par ablation LASER sont semblables [20]. Le carbone est dissout dans les particules de catalyseur liquide (5-15 nm de diamètre) jusqu'à saturation de la particule puis il précipite sous la forme de nanotubes de carbone lorsque la température diminue (Figure 1.11).

Cette réaction se produit à des températures élevées (> 3000 °K) et pendant des temps très courts (de quelques µs à quelques ms).



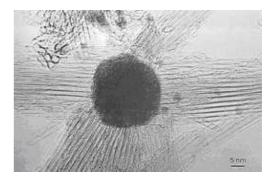


Figure 1.11: Mécanisme de croissance à haute température illustré par une photo prise au microscope à transmission

En revanche, le mécanisme de croissance en phase vapeur est différent. Une étude avec des fibres de carbone [21] en pose les fondements. Le processus commence par une adsorption et une décomposition du gaz hydrocarboné à la surface de la particule de catalyseur. Puis des espèces carbonées se dissolvent et diffusent dans la particule catalytique pour y précipiter du carbone et former le nanotube. Les températures de croissance sont moins élevées, de 700 °C à 1000 °C, mais les temps de croissance sont plus longs et se comptent en minutes voir en heures.

Deux mécanismes de croissance se distinguent selon l'interaction du catalyseur avec le substrat:

- croissance par la tête sur la Figure 1.12 de gauche
- croissance par le pied sur la Figure 1.12 de droite

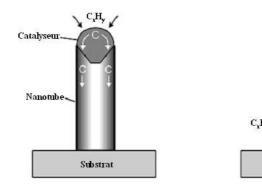
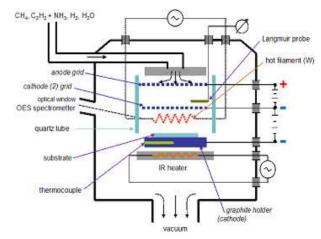


Figure 1.12: Mécanisme de croissance à température moyenne croissance par la tête (à gauche) et croissance par le pied (à droite)

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, en plus, des étapes de purification complexes. Par contre la CVD permet de faire croître des nanotubes de carbone directement sur un substrat et ne demande aucune étape de purification. Mais son point le plus intéressant se trouve lorsqu'elle est assistée par un plasma (PECVD).

En effet, l'utilisation du plasma permet la croissance verticale des nanotubes de carbone à cause de l'interaction avec un champ électrique [25][26][27]. Cette propriété est illustrée par la Figure 1.13 qui compare, pour des conditions de croissance identiques (temps, température et chimie des gaz), deux échantillons identiques dans le cas d'une croissance CVD et dans le cas d'une croissance PECVD où le substrat est polarisé -600 V.

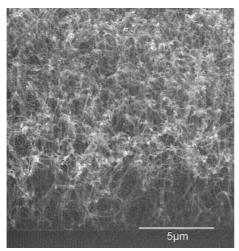


Nanotube

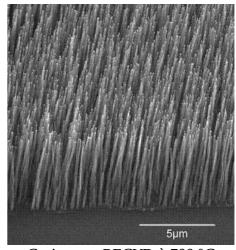
C_xH_y Catalyseur

Substrat

Schéma du réacteur PECVD de type triode [32]



Croissance CVD à 700 °C $C_2H_2 - NH_3$ (4 – 200 sccm)



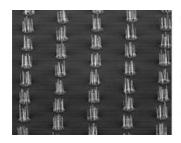
Croissance PECVD à 700 °C $C_2H_2 - NH_3$ (4 – 200 sccm)

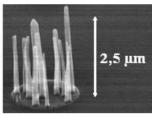
Figure 1.13: Photos prises au microscope électronique d'une croissance sans plasma (CVD) à gauche et avec plasma (PECVD) à droite

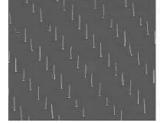
L'alignement vertical des nanotubes de carbone ouvre ainsi la voie vers de nouvelles réalisations de cathode à émission de champ où les nanotubes seraient disposés en réseaux similaires aux réseaux de pointes métalliques.

iv La réalisation des cathodes à nanotubes de carbone

L'architecture des cathodes à nanotubes est un réseau de plusieurs ou d'unique nanotubes régulièrement espacés comme l'illustre les photos MEB de la Figure 1.14. La hauteur, le rayon, ou encore le pas du réseau sont des paramètres importants qui modifient les performances de la cathode et seront détaillés au Chapitre 3.







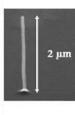


Figure 1.14: Photos MEB de cathodes illustrant l'architecture en réseau avec: plusieurs nanotubes par plot (à gauche) et un unique (à droite) [32]

La fabrication des cathodes comporte deux étapes: le dépôt de plots localisés de catalyseur et la croissance des nanotubes de carbone sur ces plots.

Pour déposer les plots de catalyseur, nous avons utilisé la méthode du lift-off:

- Nous déposons une couche mince de résine sur un substrat en Silicium.
- Nous réalisons ensuite des ouvertures soit par lithographie optique (pour des motifs dont la taille est supérieure à 1 µm) soit par lithographie électronique (pour des motifs dont la taille est inférieure à 1 µm, la limite basse étant 30 nm).
- Puis nous déposons une couche mince de Nitrure de Titane (TiN) qui joue le rôle de barrière de diffusion et une couche mince de Nickel: le catalyseur.
 Notons que le TiN est utilisé pour que le Nickel ne diffusent pas dans le Silicium au moment de la montée en température lors de la croissance. Dans le cas contraire le croissance échouerait.
- Enfin la résine est dissoute dans un solvant (opération dite de lift-off).

De cette façon, le substrat est constitué d'un réseau de plots de Ni / TiN.

Selon le volume de Nickel déposé sur chaque plot, nous obtenons un ou plusieurs nanotubes après l'étape de croissance. La Figure 1.15 illustre ce phénomène en montrant la mise en particules catalytiques du Nickel sous l'effet de la température puis le résultat après croissance PECVD.

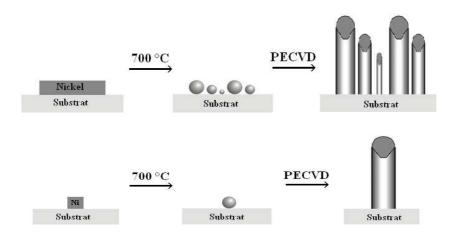


Figure 1.15: Schémas illustrant la croissance multiple (en haut) et la croissance unique (en bas) de nanotubes de carbone

Ainsi, en déposant sur du TiN des plots de Nickel d'épaisseur 7 nm et en faisant varier uniquement leurs diamètres, à l'aide de lithographies optiques et électroniques, nous pouvons connaître le volume maximal de Nickel qu'il faut déposer pour obtenir des nanotubes uniques et possédant un petit rayon (~ 50 nm).

Grâce aux résultats de la Figure 1.16 nous en déduisons que la limite maximale se trouve pour un diamètre de 100 nm [33].

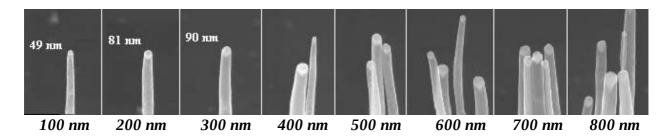


Figure 1.16: Variation du nombre de nanotubes après croissance en fonction du diamètre de Nickel déposé (l'épaisseur de Nickel est de 7 nm)(Photos prises au microscope électronique)

Selon la température de croissance les nanotubes auront des propriétés différentes. Leur qualité cristalline s'améliore avec la température ainsi que leur vitesse de croissance comme le prouve les photos de la Figure 1.17. Nous pouvons constater que, pour un même temps de procédé technologique (40 minutes), la croissance de nanotubes à 700 °C s'effectue à une vitesse de 1,5 nm/seconde qui n'est plus que de 0,8 nm/seconde pour celle à 500 °C.

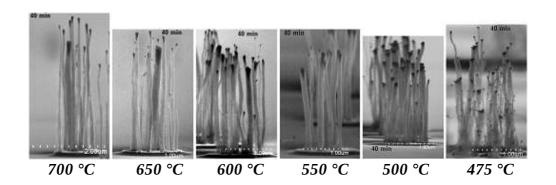


Figure 1.17: Photos prises au microscope électronique permettant de comparer les nanotubes de carbone selon la température de croissance (durée de croissance de 40 minutes pour chaque température) [32]

Ces avancées considérables ont permis la mise en application rapide des fruits de toutes ces recherches aussi bien dans le domaine grand public, avec les écrans à émission de champ que dans le domaine de la recherche médicale, avec les sources pour rayons X et bien sûr dans le domaine des sources électroniques, avec les cathodes à émission de champ.

V Les applications des cathodes à émission de champ

Les écrans à émission de champ font partie des applications grand public les plus connues. Leurs coups de fabrication ne sont pas, à l'heure actuelle, compétitifs face aux écrans à cristaux liquides mais leur finesse de résolution et leur excellent compromis contraste / luminosité les placent en

avant sur des marchés spécialisés. La Figure 1.18 présente le principe de fonctionnement d'un pixel et une réalisation.

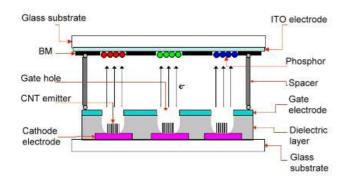
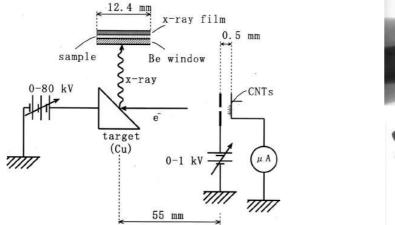




Figure 1.18: Schéma d'un pixel d'écran composé d'une cathode à base de nanotube de carbone et photo d'une réalisation (TECO Nanotech Co.Ltd. 2009)

L'utilisation des cathodes à nanotubes pour réaliser des sources à rayons X suscite un grand intérêt. Des réalisations très perfectionnées sont déjà mises en avant comme l'illustre la Figure 1.19. La compacité de ces sources permettraient le développement de petites sources X portables et leur mise en parallèle permettrait de faire de la tomographie (imagerie 3D).



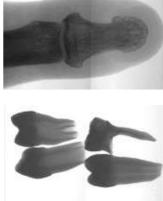
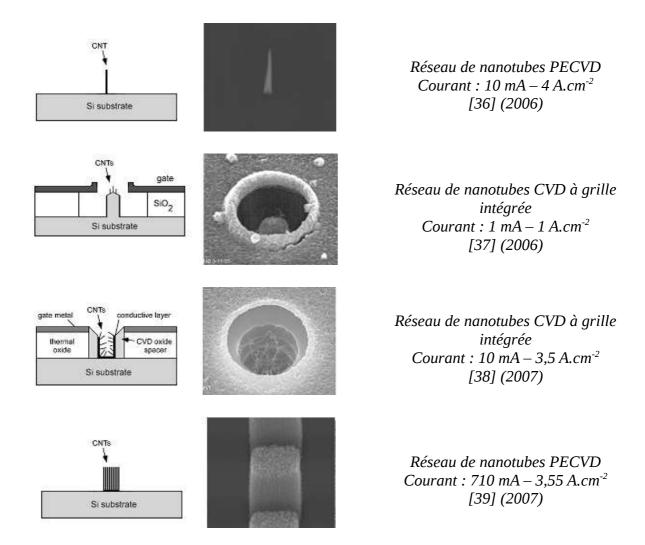


Figure 1.19: Schéma d'une source de rayons X composée d'une cathode à base de nanotube de carbone [34] et imageries par rayons X d'un doigt et de dents (2008) [35]

Enfin, l'utilisation des cathodes à base de nanotubes de carbone en vue d'une intégration dans des tubes hyperfréquence a donné lieu à de nombreuses recherches. Des cathodes avec ou sans grille intégrée et pourvues de nanotubes obtenus par CVD ou PECVD ont été fabriquées. Les différentes réalisations accompagnées de leurs performances sont citées ci-après:



Toutefois, ces cathodes émettent toutes un courant continu et leur intérêt pour les tubes hyperfréquence reste limité. Par contre, si elles pouvaient être modulées directement par la cathode ou par la grille, elles apporteraient un gain important pour les TOPs (poids, efficacité...) comme nous l'avons déjà mentionné précédemment.

1.2.3 Les cathodes à émission de champ modulée

1.2.3.1 Intérêts de la pré-modulation

Des études menées sur la modulation directe de la source électronique [40], communément nommée pré-modulation, ont montré un gain important sur la réduction de la longueur de l'hélice et sur l'augmentation de l'efficacité.

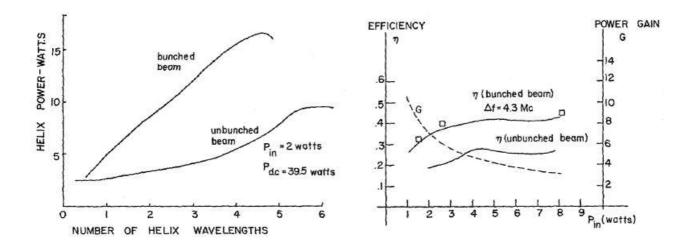


Figure 1.20: La pré-modulation réduit la longueur de l'hélice et apporte une plus grande efficacité [40]

Ainsi les tubes hyperfréquences pourraient, en plus d'améliorer leur rendement, gagner en compacité et en poids. Ce dernier avantage n'est pas négligeable pour les TOPs utilisés dans les satellites qui, pour un poids et un encombrement égal, pourraient être jusqu'à deux fois plus nombreux.

Différentes techniques de pré-modulations ont donc été étudiées. Nous détaillons dans les paragraphes suivants, les trois méthodes développées:

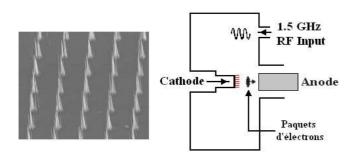
- modulation par cavité résonnante
- modulation par grille intégrée
- modulation par voie optique

Notons que les sources utilisées ont été aussi bien des cathodes à pointes métalliques (Spindt) que des cathodes à nanotubes de carbone.

1.2.3.2 Modulation de la source électronique

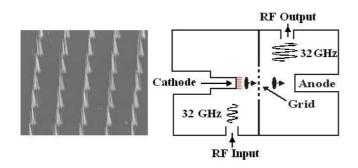
i Modulation par cavité résonnante

La modulation par cavité résonnante consiste à moduler le champ électrique appliqué à l'aide d'une cavité accordée à la fréquence de résonance du signal à amplifier. De cette façon et grâce aux fruits d'une collaboration entre l'université de Cambridge et Thales, des démonstrations de la modulation à 1,5 GHz et à 32 GHz du faisceau d'électrons, issu de cathodes à nanotubes de carbone, ont pu être faites. Les cathodes utilisées étaient des réseaux de $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$ de plots de nanotubes de hauteur 5 µm au pas de 10 µm. Les deux illustrations suivantes résument les performances obtenues pour ces deux fréquences de modulation:



Réseau de nanotubes de carbone 12 A.cm⁻² (peak) – 1,5 GHz [42] (2005)

Modulation à 1,5 GHz par cavité résonnante



Réseau de nanotubes de carbone 1,4 A.cm⁻² – 32 GHz [43] (2009)

Modulation à 32 GHz par cavité résonnante

Cependant ce type de modulation présente un inconvénient majeur. Il ne peut pas être étendu sur une large bande de fréquence et son intérêt pour des modulations en bande étroite est quasi inexistant.

ii Modulation par grille intégrée

Les modulations par grille intégrée ont été principalement réalisées avec des cathodes à pointes 'Spindt'. La faible distance cathode - grille ($< 1 \mu m$) permet de négliger le temps de transit des électrons par contre elle augmente la capacité ce qui réduit la fréquence de coupure.

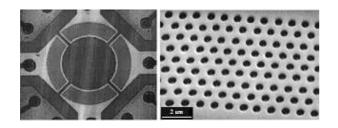
Chapitre 1 : État de l'art

En 1998, une réalisation très complexe et intégrée dans un TOP à tout de même permis d'obtenir une modulation à 10 GHz d'un faisceau de 4 mA [44] utilisant une hélice très courte: 1,5 cm. Cette cathode annulaire était décomposée en quatre parties afin de résoudre au maximum les problèmes de dispersion du signal. Mais, du fait de sa complexité de mise en œuvre, aucun autre développement semblable n'a suivi.

En 2002 une nouvelle cathode avec une grille intégrée montée dans un TOP apparait. La distance cathode - grille passe à 2 µm et permet ainsi de diminuer la valeur de la capacité d'un facteur deux et un affinement du substrat réduit la résistance d'accès. Ces modifications technologiques apportées à la cathode ont abouti à la modulation d'un faisceau électronique de 5 mA à 6,8 GHz [45].

Enfin la même année, Bower *et al.* réalisent une cathode à nanotubes de carbone placée dans une configuration triode 'exotique' (montage à base de MEMS) et rapporte la modulation du faisceau électronique à l'aide d'une grille externe (celle ci n'est pas directement intégrée à la cathode: elle est rapportée en regard de la cathode). Dans ce cas, c'est le champ appliqué qui est modulé par la grille. La performance est une modulation estimée à 234 MHz d'un faisceau de 16 A.cm⁻² [46].

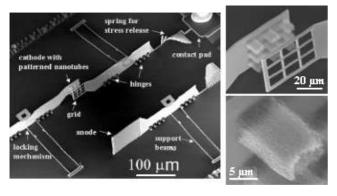
Le tableau ci-dessous résume ces trois réalisations de référence:



Réseau de pointes 'Spindt' à grille intégrée dans un TOP 4 mA – 10 GHz - 4mW [44] (1998)



Réseau de pointes 'Spindt' à grille intégrée dans un TOP 5 mA – 6,8 GHz – 280 mW [45] (2002)



Réseau de nanotubes de carbone (montage mini-triode) 16 A.cm⁻² - 234 MHz [46] (2002)

Nous venons de voir que les réalisations de ces cathodes étaient très complexes et/ou avec des fréquences de coupure parfois très faibles. C'est pour ces raisons qu'une troisième méthode de modulation, la modulation par voie optique, a attiré toutes les attentions.

iii Modulation par voie optique

La modulation par voie optique consiste à moduler uniquement l'émission des électrons issus de pointes ou de nanotubes en conservant un champ électrique appliqué constant. Pour être mis en œuvre, il est nécessaire d'utiliser des jonctions P-Ns ou P-i-Ns qui commandent des pointes ou des nanotubes de carbone sous l'effet de l'illumination d'un LASER.

Dans ce cas, selon la puissance optique reçue, les jonctions de type photodiode génèrent un courant plus ou moins important qui est directement émis par les pointes ou par les nanotubes.

Ainsi dès 1996, la modulation d'un faisceau électronique par voie optique a été démontrée [47] [48]. L'utilisation de pointes en Silicium dopée N déposées sur un substrat dopé P constituaient le premier réseau de pointes 'Spindt' incluant des jonctions P-N modulant le courant d'émission.

La figure suivante illustre la première réalisation de photocathode:

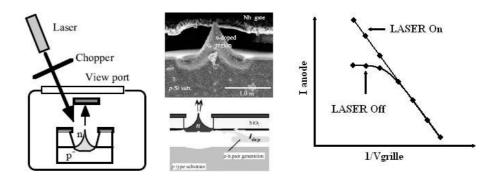


Figure 1.21: Photo-modulation à grille intégrée à partir d'un réseau de pointes dopées N sur un substrat dopé P [47] [48] (1996)

D'autres réalisations à base photodiodes P-i-Ns surmontées de nanotubes de carbone ont d'abord été utilisées comme saturateur de courant. Le but de ces dispositifs est d'uniformiser l'émission électronique.

En effet, les nanotubes n'ont pas tous un rapport d'aspect identique et demandent tous un champ électrique légèrement différent pour émettre un même courant. Comme le champ électrique est appliqué de façon uniforme sur la cathode, l'augmenter fortement pour permettre l'émission des nanotubes possédant un petit rapport d'aspect, engendre l'émission de très forts courants pour les nanotubes possédant un fort rapport d'aspect. Ces derniers s'échauffent et se détruisent.

En limitant le courant disponible sur chaque plot de nanotubes (par une illumination contrôlée sur

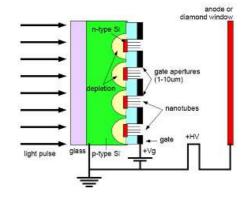
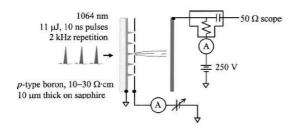


Photo-saturation à grille intégrée à partir d'un réseau de nanotubes sur des 'plots 'de Silicium dopés N sur un substrat dopé P [49] (2001)

les jonctions P-i-Ns), il devient possible d'appliquer un fort champ électrique uniformisant l'émission électronique et évitant la destruction des nanotubes les plus grands.

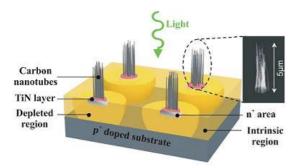
Puis, des dispositifs véritablement orientés pour la modulation de faisceau électronique en vue d'une intégration dans les tubes électroniques se sont développés.

Une première réalisation à base de cathodes 'Spindt' a d'abord montré la réponse d'un faisceau électronique à l'excitation d'un pulse optique de 10 ns [50] [51]. La densité de courant émise est encore relativement faible, toutefois le rendement quantique est très bon pour des pointes en Silicium:



Réseau de pointes 'Spindt' à grille intégrée 0,03 A.cm⁻² – pulse de 10 ns à 2 kHz Rendement quantique 29 % - 50 % [50] [51] (2003)

Toutefois, dans ces dispositifs à grille intégrée, la capacité cathode — grille limite encore la fréquence de coupure. C'est pourquoi une autre réalisation à base de nanotubes de carbone cru sur des photodiodes P-i-Ns en Silicium sans grille intégrée a été développée par Thales. Hudanski *et al.* [52] rapportent la modulation par voie optique d'un faisceau électronique de 0,2 A.cm⁻² à 1 kHz:



Réseau de nanotubes de carbone 0,2 A.cm⁻² – 1 kHz - Rendement quantique 10 % Rapport I_{on}/I_{off} jusqu'à 50 [52] (2008)

Outre sa densité de courant intéressante pour certaines applications, c'est son rapport $I_{\rm on}$ / $I_{\rm off}$ jusqu'à 50 qui motive le développement de ces photocathodes pour réaliser des sources à rayons X multiples faisceaux à faible niveau de bruit. La mise en parallèle de plusieurs photocathodes, stimulées alternativement, permettrait ainsi d'obtenir de la tomographie X (imagerie 3D à partir de multiples sources) comme l'illustre la Figure 1.22 ci-dessous:

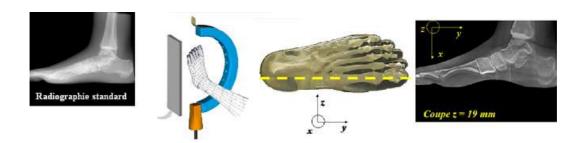


Figure 1.22: Tomographie par multiples faisceaux de rayons X

1.3 Photocathodes III-V à base de nanotubes de carbone

Nous venons de voir qu'avec des photocathodes en Silicium il était possible d'adresser la modulation d'un faisceau électronique en s'affranchissant de la capacité cathode – grille. Des résultats récents (réalisés par Thales, non publiés) font d'ailleurs part d'une modulation jusqu'à 300 MHz d'un faisceau de 0,5 A.cm⁻². Ces résultats très prometteurs pour l'intégration de ces cathodes dans des sources à rayons X ne le sont pas pour l'intégration dans des tubes hyperfréquence qui nécessitent des bandes passantes très élevées (~ 30 GHz). Notons en effet, que la fréquence de coupure maximale des photodiodes P-i-Ns en Silicium réalisées est de 2 GHz.

De plus, l'illumination des photocathodes par leur face avant pose un problème pour l'intégration dans un tube hyperfréquence: le LASER ne peut pas se trouver à la même place que le collecteur, par exemple.

Ainsi, dans un but d'adresser la modulation par voie optique d'un faisceau électronique sur une très large bande passante, et résoudre le problème de l'éclairement des photodiodes une évolution aux photocathodes Silicium s'est dessinée.

Le remplacement du Silicium par des matériaux semi-conducteurs III-V de types InGaAs et InP s'est avéré la solution idéale pour augmenter la fréquence de coupure théorique des P-i-Ns jusqu'à une trentaine de gigahertz. De plus, leurs caractéristiques optiques à une longueur d'onde de 1,55 μ m sont particulièrement intéressantes: l'InP est transparent tandis que l'InGaAs est absorbant. Un éclairement par la face arrière en InP est facilement envisageable.

Ces nouvelles photocathodes constitueraient des sources électroniques modulées sur une très grande bande passante. De plus la pré-modulation permettrait de réduire la longueur de la ligne à retard et d'augmenter l'efficacité du tube hyperfréquence (comme nous avons déjà expliqué précédemment). Les schémas de la Figure 1.23 donnent une première idée du gain apporté sur la taille d'un TOP.

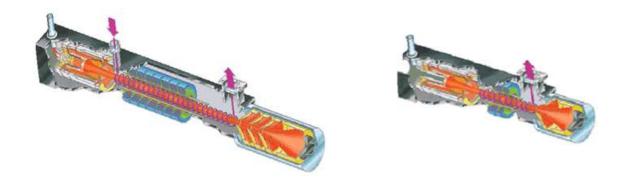


Figure 1.23: Réduction de la taille d'un TOP grâce à la pré-modulation du faisceau par la photocathode

Cependant, ces nouvelles photocathodes posent certains problèmes de réalisation. En effet elles ne peuvent pas être fabriquées aussi simplement que des photocathodes en Silicium. Un exemple flagrant se trouve dans la difficulté à réaliser la croissance de nanotubes de carbone, à haute température, sur des matériaux comme l'InP ou l'InGaAs. Par contre, la transparence du substrat en

Chapitre 1 : État de l'art

InP à la longueur d'onde optique choisie (λ = 1,55 µm) leur confère un avantage considérable quant à l'illumination par leur face arrière.

Nous venons de voir les principales raisons qui suscitent un intérêt pour l'intégration future des photocathodes à nanotubes de carbone dans les tubes hyperfréquence.

L'étude qui suit ce chapitre s'attachera donc au développement de ces nouvelles photocathodes aussi bien sur les plans théoriques que pratiques. Des photocathodes III-V seront d'ailleurs fabriquées puis caractérisées.

Chapitre 1 : État de l'art

- [1] L.De Forest, 'Audion; A New Receiver for Wireless Telegraphy', AIEE, Vol. XXV, Issue, Jan 2006, pages 765- 763
- [2] B.Levush, 'High-power Microwave/Milimeter-wave Tubes for Military Applications', IMS MTT Workshop, Honolulu, Hawaï, 2007
- [3] G. Gärtner et al., Appl. Surf. Sci. 111, 11, 1997
- [4] C. A. Spindt, J. Appl. Phys. 39, 3504, 1968
- [5] C. A. Spindt et al., J. Appl. Phys. 47, 5248, 1976
- [6] J. D. Levine et al., J. Vac. Sci. Technol. B 13, 474, 1995
- [7] M Nagao, T Yoshida, C Yasumuro, 'Design and fabrication of an ultrahigh-luminance field-emission display', J. Vac. Sci. Technol. B Volume 27, Issue 2, pp. 740-743, March 2009
- [8] D. R. Waley et al., '100 W Operation of a Cold Cathode TWT', IEEE Transactions On Electron Devices, Vol 56, No 5, May 2009
- [9] D. Palmer et al., IEEE Plasma Science, 281, 1995
- [10] C. A. Spindt et al., J. Vac. Sci. Technol. B 13, 478, 1995
- [11] C. A. Spindt et al., IEEE Trans. Electron Devices 38, 2355, 1991
- [12] C. O. Bozler et al., J. Vac. Sci. Technol. B 12, 629, 1994
- [13] S. T. Purcell et al., J. Vac. Sci. Technol. B 15, 1666, 1997
- [14] S. Ijima, Nature 354, 56, 1991
- [15] S. T. Purcell et al., Phys. Rev. Lett. 88, 105502, 2002
- [16] S. Franck *et al*, Science 280, 1744, 1998
- [17] S.-B. Lee et al., J. Vac. Sci. Technol. B 20, 2773, 2002
- [18] R. Saito et al, Appl. Phys. Lett. 60, 2204, 1992
- [19] A. Bachtold *et al*, Nature 397, 673, 1999
- [20] J. Gavillet et al, Phys. Rev. Lett. 87, 275504, 2001
- [21] R. T. K. Baker, Carbon 27, 315, 1989
- [22] S. Iijima *et al*, Nature 363, 603, 1993

- [23] D. Bethune et al, Nature 363, 605, 1993
- [24] M. Meyyapan et al, Plasma Sources Sci. Technol. 12, 205, 2003
- [25] C. Bower et al, Appl. Phys. Lett. 77, 830, 2000
- [26] M. Chhowalla et al, J. Appl. Phys. 90, 5308, 2001
- [27] V. I. Merkulov et al, Appl. Phys. Lett. 79, 2970, 2001
- [28] N. Sinha and J.T.-W. Yeow, 'Carbon Nanotubes for Biomedical Applications', IEEE Transactions On Nanobioscience, Vol. 4, No. 2, June 2005
- [29] T. Ebessen et al., Nature 358, 221, 1992
- [30] A. Thess et al., Science 273, 483, 1996
- [31] K.B.K. Teo et al., Circuits Devices Sys. IEEE Proc. 151, 443, 2004
- [32] C.S. Cojocaru et al., 'Croissances de Nanotubes de Carbone à Basses Températures', LPICM, École Polytechnique
- [33] E. Minoux et al., 'Étude et développement des cathodes à base de nanotubes de carbone', École Polytechnique, 2006
- [34] H. Sugie, M. Tanemura, V. Filip, K. Iwata, K. Takahashi and F. Okuyamab, 'Carbon nanotubes as electron source in an x-ray tube', Applied Physics Letters Volume 78, Number 17, 23 April 2001
- [35] H.Y. Choia, J.U. Kima and C.J. Leeb, 'Development of Carbon Nanotube Based Refection Type X-ray Source', Proceedings of the 2nd Euro-Asian Pulsed Power Conference, Vilnius, Lithuania, September 22-26, 2008
- [36] E.Minoux et al., non publié, 2006
- [37] D.S.Y. Hsu,J.L. Shaw, '1 A/cm2 current density from microgated carbon nanotube field-emitter arrays grown by dc plasma chemical-vapor deposition', J. Vac. Sci. Technol. B 24, Mar/Apr 2006
- [38] D.S.Y. Hsu and J. L. Shaw, 'Open aperture microgated carbon nanotube FEAs', IVNC, 2007
- [39] Z. Chen, Q. Zhang, P. Lan, B. Zhu, T. Yu, G. Cao and D. den Engelsen, 'Ultrahigh-current field emission from sandwich-grown well-aligned uniform multi-walled carbon nanotube arrays with high adherence strength', Nanotechnology 18, 2007
- [40] A.J. Lichtenberg, 'Prebunched Beam Traveling-Wave Tube Studies', IRE Transactions on Electron Devices, 1962

- [41] D.R. Whaley, R. Duggal, C.M. Armstrong, 'TWT Operation with Low-Voltage Field Emitter Array Cathode', IEEE, 2007
- [42] K.B.K.Teo et al., 'Carbon Nanotubes as Cold Cathodes', Nature, Vol 437, 13 October 2005
- [43] P. Legagneux, N. Le Sech, P. Guiset, L. Gangloff, C. Cojocaru, JP Schnell, D. Pribat, K.B.K. Teo J. Robertson and W.I. Milne, F. André, Y. Rozier and D. Dieumegard, 'Carbon Nanotube Based Cathodes for Microwave Amplifiers', IVEC 2009
- [44] C.A. Spindt, C.E. Holland, P.R. Schwoebel and I. Brodie, 'Field emitter array development for microwave applications', J. Vac. Sci. Technol. B 16(2), Mar/Apr 1998
- [45] D.R. Whaley et al., 'TWT Operation With Low-Voltage Field Emitter Array Cathode', IEEE Trans. On Electron Devices, Vol 30, No 3, 2002
- [46] C. Bower et al., 'A Micromachined Vacuum Triode Using a Carbon Nanotube Cold Cathode', IEEE Transactions On Eectron Devices, Vol. 49, No. 8, August 2002
- [47] W Zhu, 'Vacuum Microelectronics', Wiley, 2001
- [48] S.Kanemaru et al., J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 14, 1885, 1996
- [49] J.L. Shaw, 'Scaling up Total Emission Current from Field Emitter Arrays', Workshop on Cathodes for Relativistic Electron Beams, 10 May 2001
- [50] K. X. Liu and J. P. Heritage, 'Low leakage current optically gated silicon FEAs', J. Vac. Sci. Technol. B, Vol. 21, No. 1, Jan/Feb 2003
- [51] K.X. Liu, C-J. Chiang, and J.P. Heritage, 'Photoresponse of gated p-silicon field emitter array and correlation with theoretical models', J. Appl. Phys. 99, 034502, 2006
- [52] L. Hudanski et al., 'Carbon Nanotube Based Photocathodes', Nanotechnology 19, 2008

Les hétéro-structures P-i-Ns pour les photocathodes

2.1 Physique des semi-conducteurs pour les P-i-Ns	49
2.1.1 Concept général	49
2.1.1.1 Bande de conduction et bande de valence	49
2.1.1.2 Définition de la densité d'état	
2.1.1.3 Définition et calcul de la densité de porteurs	
2.1.2 Principe de fonctionnement des P-i-Ns	
2.1.2.1 Absorption photonique et collection du courant	
2.1.3 Étude des matériaux III-V	
2.1.3.1 L'In0,53Ga0,47As	59
i Paramètres généraux	59
ii Paramètres n, k et α	
2.1.3.2 L'InP	
i Paramètres généraux	65
ii Paramètres n, k et α	
2.1.4 Photodiode à hétéro-jonction InP / In0,53Ga0,47As / InP	67
2.1.4.1 Schéma de bandes	
2.1.4.2 Choix de la longueur d'onde	
2.1.5 Temps de réponse	
2.1.5.1 Temps de transit des porteurs	
2.1.5.2 Temps de charge et de décharge de la capacité de jonction	
2.1.5.3 Fréquence de coupure de la structure P-i-N étudiée	
2.2 Réalisation et caractérisations des P-i-Ns InP/InGaAs/InP	74
2.2.1 Réalisation technologique des P-i-Ns	74
2.2.2 Caractérisations des photodiodes P-i-Ns	
2.2.2.1 Rendement quantique	
2.2.2.2 Réponse I = f(V) à l'état Off et à l'état On	
i Mesures de I = $f(V)$ à l'état Off	
ii Mesures de I = $\hat{f}(\hat{V})$ à l'état On	
2.2.2.3 Évolution du courant selon la température de recuit simulant la c	croissance des

e chapitre se décompose en deux parties distinctes. La première traite des principes physiques qui régissent le fonctionnement des photodiodes utilisées dans les photocathodes. La deuxième met en application la théorie en relatant la réalisation et les caractérisations de ces P-i-Ns. Tous les principes physiques ainsi que toutes les caractérisations relatifs aux photodiodes ne sont pas détaillés. En effet, dans ce chapitre, nous nous attachons plus particulièrement à mettre en évidence les caractéristiques incontournables des photodiodes pour les photocathodes.

2.1 Physique des semi-conducteurs pour les P-i-Ns

2.1.1 Concept général

2.1.1.1 Bande de conduction et bande de valence

Considérons la structure cristalline d'un semiconducteur. Tous les atomes sont liés entre eux par leurs électrons périphériques: ce sont les électrons de valence. Certains électrons plus énergétiques sont moins liés aux atomes: ce sont les électrons de conduction. Ainsi, pour les électrons, deux états distincts relatifs à deux états d'énergie existent. Il est donc possible de les classifier dans deux bandes d'énergie différentes. Les électrons de valence seront donc associés à la bande de valence et les électrons de conduction à la bande de conduction.

Ces deux bandes d'énergie sont séparées par une bande d'énergie où aucun état d'énergie électronique existe. C'est la bande interdite.

Nous noterons E_v le haut de la bande de valence, E_c le bas de la bande de conduction et E_g la bande interdite.

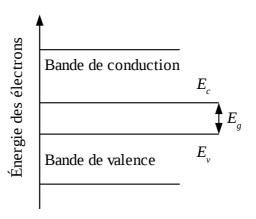


Figure 2.1: Les différentes bandes d'énergie

Ainsi l'énergie de bande interdite correspond à la différence entre le bas de bande de conduction et le haut de la bande de valence, c'est à dire:

$$E_a = E_c - E_v$$

Si un électron acquiert suffisamment d'énergie (grâce à l'agitation thermique par exemple) et passe de la bande de valence à la bande de conduction alors il laisse un vide - un trou - dans la bande de valence. Dans un cas extrême, si une des deux bandes est totalement remplie, la conduction électrique n'existe plus.

Dans un semiconducteur, la condition de la conduction se traduit par le remplissage partiel des électrons dans la bande de conduction et une présence partielle de trous dans la bande de valence.

2.1.1.2 Définition de la densité d'état

Pour connaître le nombre d'état possible par unité de volume dans une bande d'énergie, on définit la densité d'état de bande de conduction $\rho_c(E)$ et de valence $\rho_v(E)$:

$$\rho_c = \frac{(2m_e)^{3/2}}{2\pi^2 \left(\frac{h}{2\pi^3}\right)} (E - E_c)^{1/2}$$

$$\rho_{v} = \frac{(2m_{h})^{3/2}}{2\pi^{2} \left(\frac{h}{2\pi^{3}}\right)} (E_{v} - E)^{1/2}$$

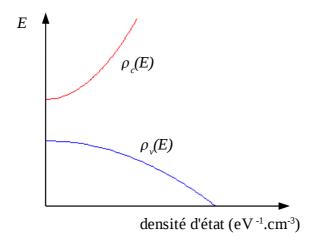


Figure 2.2: Densité d'état pour les bandes de conduction et de valence

Pour qu'un état soit occupé par un électron il faut que ce dernier ait une énergie suffisante. Les populations d'électrons de conduction et de valence ont une énergie potentielle électrochimique notée E_{Fn} et E_{Fp} respectivement. Ces énergies sont nécessaires à tous les mécanismes de déplacement des porteurs dans les semiconducteurs (hors équilibre thermodynamique). Par nature, des électrons qui possèdent un fort potentiel électrochimique vont se transformer afin d'atteindre le potentiel électrochimique des électrons le plus faible.

Finalement, l'énergie globale de chaque électron est composée d'énergie thermique, due à l'agitation thermique (potentiel électrochimique qui varie), directement relié à l'énergie cinétique (déplacement des électrons qui s'entrechoquent).

À température ambiante, T = 300 K et compte tenu de la répartition statistique due à l'agitation thermique (kT = 0,026 eV^{*}), la distribution énergétique de la population des électrons se fait autour de l'énergie potentielle électrochimique (niveau de Fermi E_F). Elle se caractérise par la distribution gaussienne suivante [Figure 2.3]:

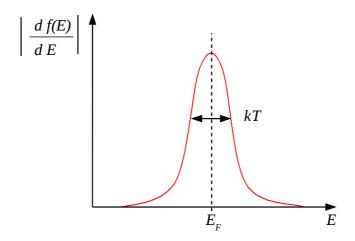


Figure 2.3 : Répartition de l'énergie autour de l'énergie potentielle du fait de la température

Par intégration de cette courbe, il résulte la probabilité qu'un électron occupe un état d'énergie [Figure 2.4]:

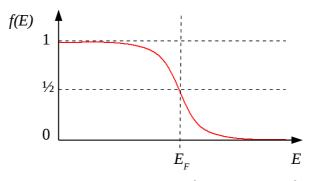


Figure 2.4 : Fonction d'occupation d'un électron sur un état d'énergie E

51

^{*} k est la constante de Boltzmann: $k = 1.38.10^{-23}$ J. K^{-1}

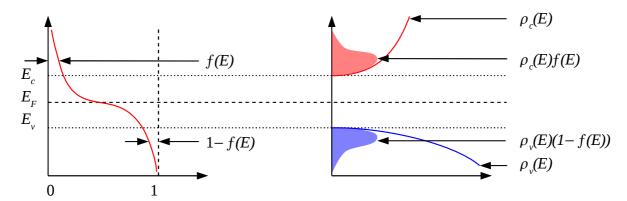
Les basses énergies sont donc plus remplies que les hautes (par rapport au niveau de Fermi E_F). Dans les matériaux on distinguera donc trois cas selon la position du niveau de Fermi par rapport aux énergies des bandes de valence et de conduction à l'équilibre thermodynamique:

- Matériaux intrinsèque
- Matériaux de type N
- Matériaux de type P

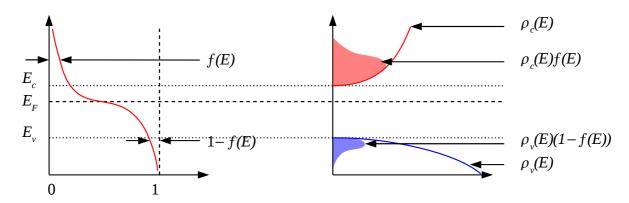
Notons qu'en dopant les matériaux, la densité des électrons ou des trous est modifiée et il est possible d'obtenir des matériaux de type N ou P.

Des donneurs seront utilisés pour augmenter la densité d'électrons et des accepteurs pour augmenter la densité de trous.

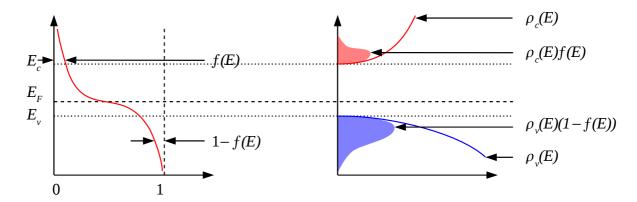
Matériaux intrinsèque: le nombre d'électrons dans la bande de conduction est identique au nombre de trous dans la bande de valence (à l'équilibre thermodynamique):



Matériaux de type N: le nombre d'électrons est supérieur au nombre de trous (à l'équilibre thermodynamique):



Matériaux de type P: le nombre d'électrons est inférieur au nombre de trous (à l'équilibre thermodynamique):



Où f(E) et 1-f(E) représentent la fonction d'occupation des trous en bande de conduction et des électrons en bande de valence respectivement. Avec $\rho_c(E)$ et $\rho_v(E)$ les densités d'états des électrons et des trous, $\rho_c f(E)$ et $\rho_v(1-f(E))$ sont les distributions des électrons et des trous.

2.1.1.3 Définition et calcul de la densité de porteurs

A l'équilibre thermodynamique, la fonction de Fermi qui décrit la fonction d'occupation d'un électron occupant un état d'énergie donné se définit par:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)}$$

Hors équilibre thermodynamique, les fonctions de probabilité pour les électrons et les trous seront:

pour les électrons:
$$f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{Fn}}{kT_n}\right)}$$

pour les trous:
$$1-f_p(E) = 1 - \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{Fp}}{kT_p}\right)}$$

avec E_{Fn} et E_{Fp} les énergies potentielles moyennes des électrons et des trous. T_n et T_p étant les températures des électrons et des trous respectivement.

La densité de porteurs dans chaque bande d'énergie, c'est à dire les électrons 'n' de la bande de conduction et les trous 'p' de la bande de valence, découle directement de la densité d'état dans chacune des bandes et de leur probabilité de présence:

soit pour les électrons:
$$n = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_c(E) f_n(E) dE$$

et pour les trous:
$$p = \int_{-\infty}^{\infty} \rho_{\nu}(E)(1 - f_{p}(E)) dE$$

qui se réécrit à l'aide des expressions précédentes pour les électrons: (mais il en serait de même pour les trous)

$$n = \int_{E_c}^{\infty} \frac{(2m_e)^{3/2}}{\left(2\pi^2 \left(\frac{h}{2\pi}\right)^3\right)} (E - E_c)^{1/2} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{Fn}}{kT_n}\right)} dE$$

$$n = \frac{(2m_e)^{3/2}}{\left(2\pi^2 \left(\frac{h}{2\pi}\right)^3\right)} \int_{E_c}^{\infty} \frac{(E - E_c)^{1/2}}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{Fn}}{kT_n}\right)} dE$$

En posant:
$$\eta = \left(\frac{E - E_c}{kT}\right)$$
 et $\eta_c = \left(\frac{E_{Fn} - E_c}{kT}\right)$ l'équation précédente devient:

$$n = \frac{(2m_e kT)^{3/2}}{\left(2\pi^2 \left(\frac{h}{2\pi}\right)^3\right)} \int_0^\infty \frac{\eta^{1/2}}{1 + \exp(\eta - \eta_c)} d\eta$$

En remarquant que l'intégrale de cette fonction est l'intégrale de Fermi-Dirac d'ordre ½ exprimée par:

$$F_{1/2}(\eta_c) \equiv \int_0^\infty \frac{\eta^{1/2}}{1 + \exp(\eta - \eta_c)} d\eta$$

et que la densité effective d'état de la bande de conduction est définie telle que:

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2} \right)^{3/2}$$

nous en déduisons l'expression finale de la densité de porteurs (ou la concentration de porteurs),

hors de l'équilibre thermodynamique; pour les électrons:

$$n = N_c \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2} \left(-\frac{E_c - E_{Fn}}{kT} \right)$$

Une démarche analogue nous amène à l'expression de la densité des trous:

$$p = N_{\nu} \frac{2}{\sqrt{\pi}} F_{1/2} \left(\frac{E_{\nu} - E_{Fp}}{kT} \right)$$

Avec la densité effective d'état de la bande de valence se définissant telle que: $N_v = 2\left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)$

Cependant, l'intégrale de Fermi-Dirac peut se simplifier lorsque le niveau de Fermi des électrons reste en dessous du bas de bande de conduction et lorsque le niveau de Fermi des trous reste au dessus du haut de bande de valence [Figure 2.5].

Dans ce cas:
$$\eta - \eta_c < 0 \qquad \qquad \Rightarrow \qquad F_{1/2}(\eta_c) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \exp(-\eta_c)$$

Les concentrations des porteurs, hors de l'équilibre thermodynamique, se réécrivent simplement:

pour les électrons:
$$n=N_c \exp\left(-\frac{E_c-E_{Fn}}{kT}\right)$$
 si $E_c \ge E_{Fn}+3kT$

pour les trous:
$$p = N_{v} \exp\left(\frac{E_{v} - E_{Fp}}{kT}\right) \quad \text{si} \quad E_{v} \leq E_{Fp} - 3kT$$

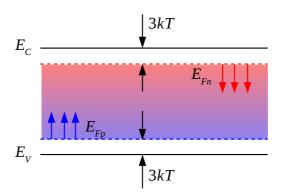


Figure 2.5 : Domaine de validité des niveaux de Fermi pour les électrons et pour les trous

Ces densités de porteurs peuvent se calculer à l'équilibre thermodynamique de façon simple. Supposons un matériau homogène à l'équilibre thermodynamique. Dans ce cas $E_{Fn} = E_{Fp} = E_F$. Dans l'approximation de Maxwell-Boltzmann les densités de porteurs s'écrivent:

pour les électrons:
$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right)$$

pour les trous:
$$p = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{kT}\right)$$

La position du niveau de Fermi dans la bande interdite se déduira grâce à l'une de ces deux équations sachant que:

le produit
$$n.p$$
 donne:
$$n p = N_c N_v \exp\left(\frac{-E_g}{kT}\right)$$

La densité de charge est nulle soit: n-p = dopants

n et –*p* sont ainsi solutions de l'équation: $x^2 - Sx + P = 0$

où:
$$S = n - p = dopants$$
 et $P = n(-p) = -N_c N_v \exp\left(\frac{-E_g}{kT}\right)$

Connaissant les caractéristiques du matériau et le niveau de dopage, on en déduit les densités de porteurs puis la position du niveau de Fermi par rapport au niveau de la bande de conduction ou de valence: $(E_c - E_F)$ ou $(E_v - E_F)$.

En procédant de cette façon, nous pourrons tracer un schéma de bande correspondant à la photodiode étudiée (voir § 'Schéma de bandes ').

2.1.2 Principe de fonctionnement des P-i-Ns

2.1.2.1 Absorption photonique et collection du courant

Lorsqu'un semiconducteur est illuminé, le flux lumineux ϕ_0 qui pénètre à sa surface suit une loi exponentielle décroissante quand il parcourt une distance x dans le matériau:

$$\phi(x) = \phi_0 \exp(-\alpha x)$$

L'absorption du flux de photons dans un tel matériau semiconducteur est illustrée par la Figure 2.6:

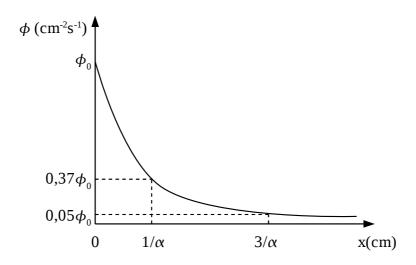


Figure 2.6: Flux de photons dans un matériau semiconducteur

Une structure P-i-N simple consiste en une couche intrinsèque (i) ou non intentionnellement dopée encadrée par deux couches très fortement dopées : une de type P et une autre de type N. En appliquant une tension suffisante (-V), la zone non dopée est totalement déplétée et un fort champ électrique s'établit entre le coté P et le coté N de la structure [Figure 2.7].

Cette zone est appelée Zone de Charge d'Espace (ZCE) et souvent notée W.

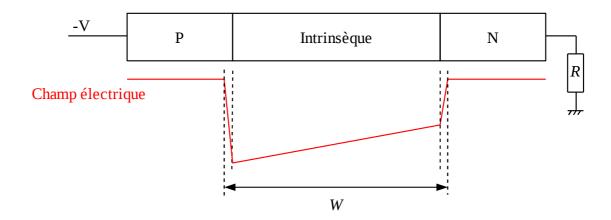


Figure 2.7: Allure du champ électrique dans une hétéro-structure P-i-N abrupte, polarisée en inverse sous V sur une résistance de charge R (voir aussi § 2.1.5.2)

Si un flux de photons arrive sur une telle jonction, les photons sont absorbés si l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de bande interdite:

$$h\nu \geqslant E_a$$

Dans la structure diode de la Figure 2.7 le flux de photons arrive par le coté dopé P. Des porteurs sont générés par absorption dans les trois zones P, i et N^* . Des électrons passent donc de la bande de valence E_V en bande de conduction E_C . Pour les trous, le mécanisme est inverse.

Finalement le courant photogénéré qui s'ajoute au courant d'obscurité est dû aux trous qui atteignent le contact P et aux électrons qui atteignent le contact N. Les paires électrons-trous créées dans la zone de charge d'espace, sont dissociées et ramenées vers leur contact respectif par le champ électrique qui règne dans cette zone.

Les électrons et les trous générés respectivement dans les zones P et N doivent d'abord diffuser vers les bords de la région déplétée (mécanisme lent par rapport à la conduction due au champ électrique), puis, s'ils ne sont pas recombinés, eux aussi doivent être collectés par les contacts après avoir traversé la zone de champ. Par conséquent, pour augmenter à la fois l'efficacité de conversion de l'énergie lumineuse en énergie électrique et la vitesse de réponse du dispositif, il faut favoriser l'absorption de photons dans la zone faiblement dopée. Il est donc important de minimiser l'épaisseur de la zone fortement dopée qui se trouve du coté par lequel la lumière pénètre dans le dispositif. (Dans le cas où le flux est absorbé trop loin de la zone de charge d'espace, les électrons 'retombent' directement en bande de valence sans participer au courant.)

Pour éviter d'absorber dans les couches P et N, un autre moyen consiste à utiliser deux matériaux de largeur de bande interdite différente pour les zones de collections et pour la zone intrinsèque. Dans ce cas la photodiode sera une hétéro-jonction. C'est en partie pour cette raison que l'In_{0,53}Ga_{0,47}As de bande interdite 0,74 eV [2] et l'InP de bande interdite 1,35 eV ont été sélectionnés. Le diagramme de bande d'une telle P-i-N, polarisée en inverse sous 5 V, est présenté en Figure 2.13.

2.1.3 Étude des matériaux III-V

Nous allons détailler dans ce paragraphe les propriétés électroniques et optiques des matériaux III-V utilisés pour réaliser les P-i-Ns: l'In_{0,53}Ga_{0,47}As et l'InP. Nous rappellerons dans un premier temps, pour chaque matériau, les principales données nécessaires au calcul du schéma de bande de la photodiode, puis, nous étudierons leurs propriétés optiques.

^{*} L'absorption s'effectue dans les trois zones si les épaisseurs des zones P et i ne sont pas trop importantes et n'absorbent pas tout le flux lumineux.

$2.1.3.1 L'In_{0.53}Ga_{0.47}As$

i Paramètres généraux

In_{0,53}Ga_{0,47}As (à 300K) [3]

Masse effective moyenne des électrons m_e/m₀: 0,041

Masse effective moyenne des trous m_h/m_0 : 0,46

Densité d'états des électrons N_C : 0,021.10¹⁹ cm⁻³

Densité d'états des trous N_V : 0,78.10¹⁹ cm⁻³

Énergie de bande interdite: 0,744 eV

Affinité électronique: 4,26 eV

Avec $m_0 = 9,1.10^{-31} \, \text{kg}$ la masse de l'électron.

ii Paramètres n, k et α

L'indice de réfraction n, le coefficient d'atténuation k, et le coefficient d'absorption α , sont liés à la fonction diélectrique ci dessous. Une méthode de calcul, développée par S. Adachi [4], permet de calculer la partie réelle et la partie imaginaire de cette fonction. Cette méthode est détaillée ci-après.

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega)$$

L'indice de réfraction complexe n^* , est donné par la relation:

$$n^*(\omega) = n(\omega) + ik(\omega) = \epsilon(\omega)^{1/2}$$

où $n(\omega)$ est la partie réelle de l'indice de réfraction et $k(\omega)$ le coefficient d'atténuation. Ces deux réels sont positifs et peuvent être déterminés par:

$$n(\omega) = \left(\frac{\left[\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2\right]^{1/2} + \epsilon_1(\omega)}{2}\right)^{1/2}$$

$$k(\omega) = \left(\frac{\left[\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2\right]^{1/2} - \epsilon_1(\omega)}{2}\right)^{1/2}$$

Le coefficient d'absorption peut alors se réécrire de la façon suivante:

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} k(\omega)$$
 <3>

Ou encore:
$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \left(\frac{\left[\epsilon_1(\omega)^2 + \epsilon_2(\omega)^2\right]^{1/2} - \epsilon_1(\omega)}{2} \right)^{1/2}$$

où λ est la longueur d'onde de la lumière dans le vide.

Afin de déterminer numériquement les paramètres n, k et α , il faut d'abord calculer la valeur des coefficients diélectriques $\epsilon_1(\omega)$ et $\epsilon_2(\omega)$. Adachi propose un modèle de calcul basé sur la transformation de Kramers-Kronig et prend en compte les effets de transitions inter-bandes ainsi que les sauts de bandes indirects. Ils sont au nombre de cinq (voir aussi illustration Figure 2.8):

 E_0 et $E_0+\Delta_0$: transition inter-bande (voir <a>) E_1 et $E_1+\Delta_1$: transition inter-bande (voir) E'_0 : transition inter-bande (voir <c>) Id_{BG} : saut de bandes indirect (voir <d>) E^{2D} : paramètre excitonique (voir <e>)

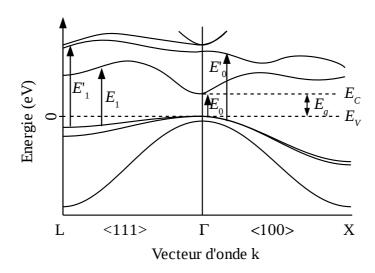


Figure 2.8: Représentation de la structure électronique des bandes d'énergie pour $In_{0,53}Ga_{0,47}As$ suivant les direction <111> et <100> du cristal

Première transition inter-bande:

$$\epsilon_{a} = AE_{0}^{-1,5} \left\{ f(X_{0}) + \frac{1}{2} \left(\frac{E_{0}}{E_{0} + \Delta_{0}} \right)^{1,5} f(X_{S0}) \right\}$$
 >

avec: A = 1,20 , $E_0 = 0,744$, $E_0 + \Delta_0 = 1,04$, $\Gamma = 0,015$ et:

$$f(X_0) = X_0^{-2} \left[2 - (1 + X_0)^{1/2} - (1 - X_0)^{3/2} \right]$$

$$f(X_{S0}) = X_{S0}^{-2} \left[2 - (1 + X_{S0})^{1/2} - (1 - X_{S0})^{3/2} \right]$$

avec
$$X_0 = \frac{\hbar \omega + i \Gamma}{E_0}$$
 et $X_{SO} = \frac{\hbar \omega + i \Gamma}{E_0 + \Delta_0}$

Deuxième transition inter-bande:

$$\epsilon_b = -B_1 \chi_{1D}^{-2} \ln(1 - \chi_{1D}^2) - B_2 \chi_{1SD}^{-2} \ln(1 - \chi_{1SD}^2)$$

avec:
$$B_1 = 3,84$$
, $B_2 = 1,48$, $\Gamma = 0,12$ et: $X_{1D} = \frac{\hbar \omega + i \Gamma}{E_1}$, $X_{1SD} = \frac{\hbar \omega + i \Gamma}{E_1 + \Delta_1}$

Troisième transition inter-bande:

$$\epsilon_c = \frac{C}{(1 - \chi_2^2) - i \chi_2 \gamma}$$

avec:
$$C = 2,90$$
, $\gamma = 0,225$, $E'_0 = 4,35$ et: $\chi_2 = \frac{\hbar \omega}{E'_0}$

Saut de bande indirect:

$$\begin{split} \epsilon_{d} &= \frac{2\mathrm{D}}{\pi} \frac{(E_{gL})^{2}}{(\hbar \, \omega + i \, \Gamma_{gL})} \, \left[\ln \left(\frac{E_{C}}{E_{gL}} \right) + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E_{gL}}{\hbar \, \omega + i \, \Gamma_{gL}} \right)^{2} \ln \left(\frac{\hbar \, \omega + i \, \Gamma_{gL} + E_{C}}{\hbar \, \omega + i \, \Gamma_{gL} + E_{gL}} \right) \right] \\ &+ \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E_{gL}}{\hbar \, \omega + i \, \Gamma_{gL}} \right)^{2} \ln \left(\frac{\hbar \, \omega + i \, \Gamma_{gL} - E_{C}}{\hbar \, \omega + i \, \Gamma_{gL} - E_{gL}} \right) \end{split}$$

avec: D = 20.7, $E_C = 2.57$, $E_{gL} = 1.20$ et $\Gamma_{gL} = 0.37$.

Paramètre exitonique:

$$\boxed{\epsilon_e = B_{1x1} (E_{x1}^{2D} - \hbar \omega - i \Gamma^{2D})^{-1} + B_{2x1} (E_{x2}^{2D} - \hbar \omega - i \Gamma^{2D})^{-1}}$$

avec: $B_{1x1} = 0.90$, $B_{2x1} = 0.35$, $\Gamma^{2D} = 0.12$, $E_{x1}^{2D} = 2.56$, $E_{x2}^{2D} = 2.78$.

Ces transitions sommées, il est possible d'extraire la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique:

$$\epsilon = \sum_{i=a}^{e} \epsilon_i$$

soit:
$$\epsilon_{\scriptscriptstyle 1}(\omega) = \Re\,\epsilon\,(\omega) \quad \text{ , } \quad \epsilon_{\scriptscriptstyle 2}(\omega) = \Im\,\epsilon(\omega)$$

Nous pouvons alors calculer par une résolution sous Matlab l'indice de réfraction, le coefficient d'atténuation, et le coefficient d'absorption grâce aux équations <1>, <2> et <3>.

Les résultats sont présentés sous forme de graphiques [Figure 2.9 et Figure 2.10]:

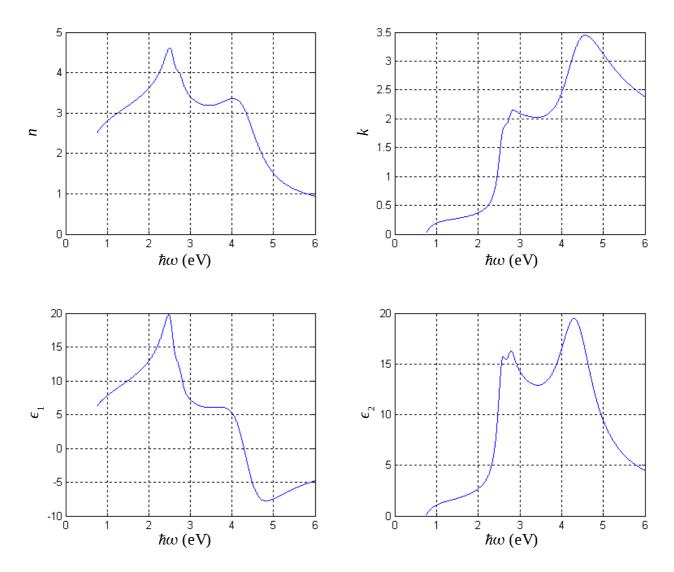


Figure 2.9 : Tracés de n, k, ϵ_1 et ϵ_2 pour l'In $_{0,53}$ Ga $_{0,47}$ As en fonction de $\hbar\omega$ de 0 à 6 eV

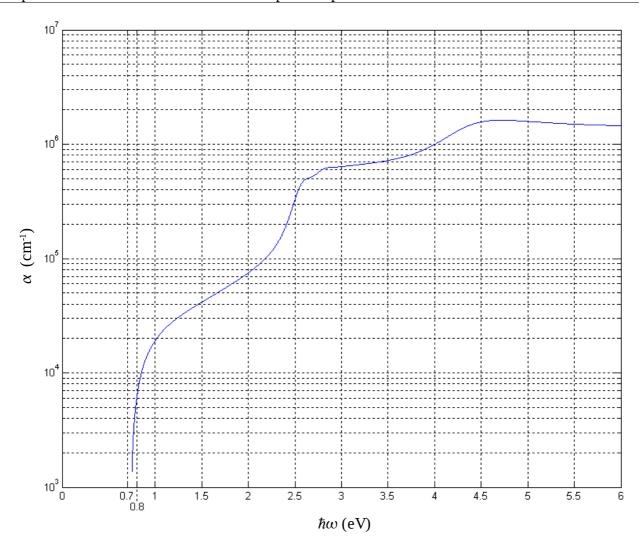


Figure 2.10 : Tracé de α pour l'In $_{0,53}Ga_{0,47}As$ en fonction de $\hbar\omega$ de 0 à 6 eV

2.1.3.2 L'InP

i Paramètres généraux

InP (à 300K) [3]

Masse effective moyenne des électrons m_e/m₀: 0,08

Masse effective moyenne des trous m_h/m_0 : 0,85

Densité d'états des électrons N_C : 0,057.10¹⁹ cm⁻³

Densité d'états des trous N_V : 1,96.10¹⁹ cm⁻³

Énergie de bande interdite: 1,35 eV

Affinité électronique: 4,04 eV

ii Paramètres n, k et α

De façon analogue à l' $In_{0,53}Ga_{0,47}As$, les paramètres n, k et α se déterminent avec les constantes suivantes [4] et [5] :

<i>A</i> = 5,4	$E_0 = 1,35$	$E_0 + \Delta_0 = 1,47$	$\Gamma_{(E0+\Delta0)}=0.015$
$B_1 = 3,60$	$B_2 = 0.90$	$\Gamma = 0,12$	<i>C</i> = 1,20
y = 0.094	$E'_0 = 4,72$	D = 60,4	$E_C = 3,10$
$E_{gL}=1,20$	$\Gamma_{gL} = 0.06$	$B_{1x1} = 1,00$	$B_{2x1} = 0,25$
Γ ^{2D} = 0,12	$E_{x1}^{2D} = 3,08$	$E_{x2}^{2D} = 3,23$	

Les résultats sont illustrés par les Figure 2.11 et Figure 2.12 :

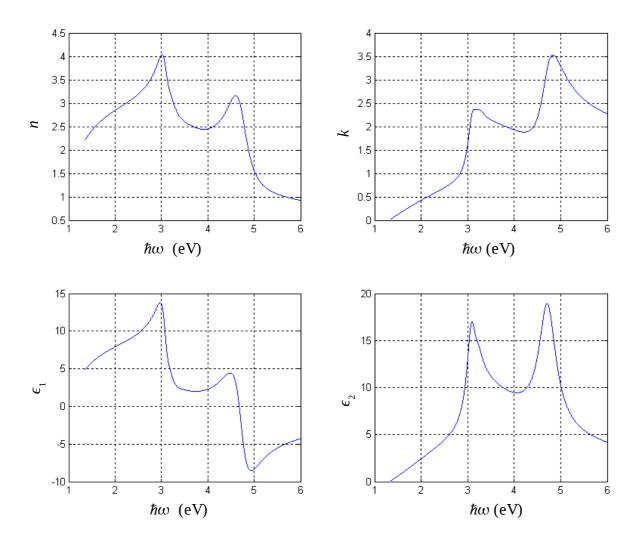


Figure 2.11:Tracés de n, k, ϵ_1 et ϵ_2 pour l'InP en fonction de $\hbar\omega$ de 1 à 6 eV

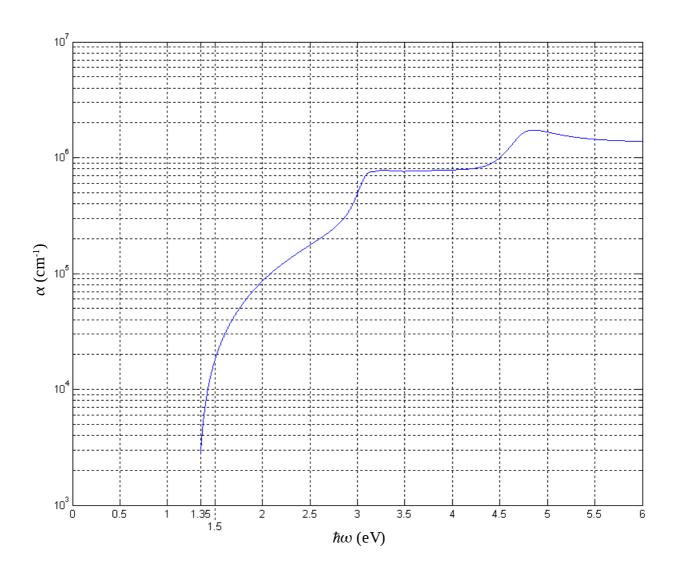


Figure 2.12 : Tracé de α pour l'InP en fonction de $\hbar\omega$ de 0 à 6 eV

2.1.4 Photodiode à hétéro-jonction InP/In_{0,53}Ga_{0,47}As/InP

2.1.4.1 Schéma de bandes

Les matériaux semiconducteurs ont été choisis précédemment. Les contacts seront en InP tandis que la zone d'absorption sera en $In_{0,53}Ga_{0,47}As$. Les épaisseurs et les dopages de cette structure sont les suivants:

Chapitre 2 : Les hétéro-structures P-i-Ns pour les photocathodes

	Épaisseur	Dopage	Fonction
InP In _{0,53} Ga _{0,47} As	0,2 μm 1,0 μm	~ 4.10 ¹⁸ ~ 2.10 ¹⁵	contact N+ absorption
InP	0,2 μm	~ 4.10 ¹⁸	contact P+

De plus, nous avons vu dans le début de ce chapitre comment positionner le niveau de Fermi par rapport aux bandes de conduction et de valence connaissant le dopage des matériaux. Le diagramme de bande de cette structure sous polarisation inverse de 5 V peut alors être représenté [Figure 2.13]:

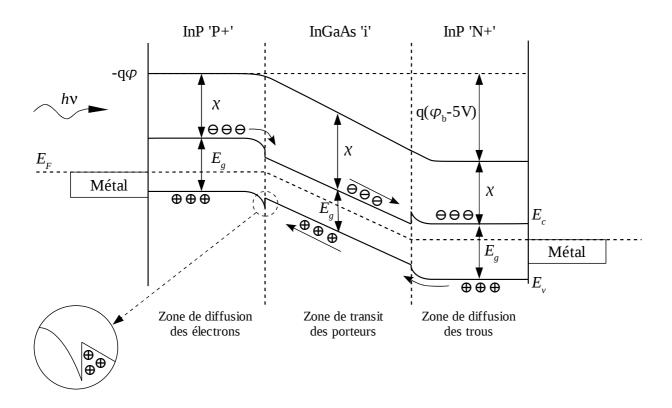


Figure 2.13 : Schéma de bande de l'hétéro-jonction P-i-N : InP/InGaAs/InP polarisée sous -5 V et détail de la discontinuité de la bande de valence à l'interface InP P+ / In_{0.53}Ga_{0.47}As i

(X est l'affinité électronique, $-q\varphi$ l'énergie électrostatique et φ_b la hauteur de barrière)

Cette structure possède un seul inconvénient. Le détail de la Figure 2.13 le met en évidence, c'est le risque de piégeage des trous à l'interface InP P+ / $In_{0,53}Ga_{0,47}As$ i dû à la discontinuité de la bande de valence $\Delta E_v = 0,38$ eV [4],[6]. Ce piégeage peut entraîner un temps de réponse plus lent du

dispositif. Pour y remédier, il est possible d'incorporer à cette jonction un ternaire $In_{0,53}Ga_{0,47}As$ d'un dopage comparable à celui de l'InP. La jonction InP P+ / $In_{0,53}Ga_{0,47}As$ P+ est alors facilement franchissable par effet tunnel puisque sa largeur est d'environ 10 nm [7]. Une autre solution consiste à ajouter plusieurs couches du quaternaire InGaAsP afin d'obtenir un dopage graduel. Cependant cette réalisation est assez complexe.

Dans notre structure finale, pour s'affranchir de ce problème, nous avons décidé de réaliser un dopage graduel original et relativement simple de mise au point. Nous utilisons la diffusion des dopants, qui a lieu pendant les étapes d'épitaxies et la croissance de nanotubes de carbone, pour des températures comprises entre 600 °C et 650 °C [[8] et § 4.1.1]. Le dopant Zinc de l'InP P+ diffuse vers une fine couche d'InP non dopée (préalablement épitaxiée et d'épaisseur ~300 nm) puis pénètre très légèrement dans la couche intrinsèque.

Le risque de piégeage des électrons à l'interface $In_{0.53}Ga_{0.47}As$ i / InP P+ est quant à lui négligeable car la discontinuité des bandes de conduction n'est que de 0,22 eV [9] et la masse effective des électrons est plus faible que celle des trous.

2.1.4.2 Choix de la longueur d'onde

En choisissant de réaliser une hétéro-jonction $InP / In_{0,53}Ga_{0,47}As / InP$, cela implique d'éclairer la structure par un contact en InP. Ce contact sera la face arrière de la photodiode, c'est à dire le substrat. Par conséquent, nous devons considérer une longueur d'onde pour laquelle ce matériau est transparent afin que la zone d'absorption se situe uniquement dans l' $In_{0,53}Ga_{0,47}As$ (matériau qui est choisi pour la photogénération).

En considérant les Figure 2.10 et Figure 2.12, un bon compromis qui assure la transparence dans l'InP et aussi une épaisseur d'absorption non démesurée dans l'In_{0.53}Ga_{0.47}As, se situe autour de l'énergie de 0,8 eV. La longueur d'onde correspondante à cette énergie se détermine par:

$$\lambda = \frac{1,24}{E_g}$$
 (avec λ en μ m et E_g en eV)

Soit: $\lambda = 1,55 \ \mu m$

2.1.5 Temps de réponse

Le temps de réponse d'une photodiode permet de calculer sa fréquence de coupure* correspondante. Cependant, le temps de réponse d'une P-i-N est limité par quatre phénomènes:

^{*}La fréquence de coupure (ou largeur de bande) d'un dispositif se définit par la fréquence à partir de laquelle le signal perd 50% ou 3 dB de sa puissance

- le temps de transit des porteurs vers la zone de charge d'espace
- le temps de charge et de décharge de la capacité de jonction de la P-i-N
- le temps de diffusion vers la zone de charge d'espace des porteurs générés dans la zone où le champ électrique est nul
- le temps de ré-émission des trous piégés à l'interface InP / In_{0.53}Ga_{0.47}As

Ces deux derniers temps ont été résolus précédemment en ajustant les épaisseurs et le dopage des couches constitutives de la structure P-i-N. Ainsi nous ne détaillerons que l'impact du temps de transit et celui de la charge et décharge de la capacité de jonction sur les performances de la photodiode.

2.1.5.1 Temps de transit des porteurs

Le temps de transit des porteurs dans un matériau d'épaisseur W se calcul grâce à la vitesse de dérive des porteurs (exprimée en cm.s⁻¹). Dans l' $In_{0,53}Ga_{0,47}As$ la vitesse de dérive sous champ électrique E (à 300 °K) peut se calculer par les formules empiriques suivantes:

pour les électrons :
$$v_n(E) = \frac{\mu_n E + \beta v_{sat,n} E^{\gamma}}{1 + \beta E^{\gamma}}$$

pour les trous:
$$v_p(E) = v_{sat,p} \tanh \left(\frac{\mu_p E}{v_{sat,p}} \right)$$

avec:
$$\mu_n = 10~000~\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$$
 [10] et $\mu_p = 400~\text{cm}^2.\text{V}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [11] les mobilités des électrons et des trous respectivement,

$$v_{sat,n} = 6.10^6 \,\mathrm{cm.s^{-1}}[12]$$
 et $v_{sat,p} = 4,8.10^6 \,\mathrm{cm.s^{-1}}[13]$

les vitesses de saturation des électrons et des trous respectivement et:

$$\beta = 7.4.10^6$$
 et $\gamma = 2.5$ sont des paramètres d'ajustement.

La Figure 2.14 représente le résultat d'un calcul numérique de la vitesse des porteurs en fonction du champ électrique:

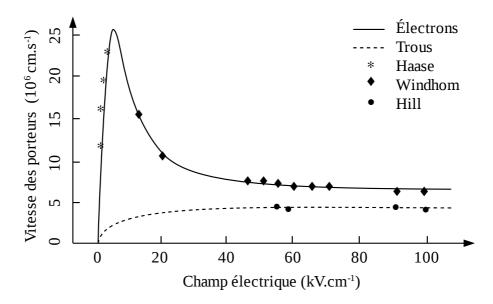


Figure 2.14: Vitesse des porteurs (électrons et trous) pour $In_{0,53}Ga_{0,47}As$ en fonction du champ électrique (à 300 °K) et ajout des valeurs expérimentales [12][13][14]

Nous pouvons remarquer sur la Figure 2.14 deux régimes de vitesse en fonction du champ exercé sur les porteurs:

- un régime ohmique, pour des faibles champs (typiquement inférieurs à 10⁴ V.cm⁻¹): la vitesse est proportionnelle au champ.
- un régime de saturation, pour des forts champs pour lesquels la vitesse tend vers une constante.

En régime ohmique, l'énergie de l'InGaAs croît. Cela induit le peuplement d'une autre bande de conduction dont la masse effective est plus grande et pour laquelle la vitesse est inférieure. Cette transition se caractérise par un régime de sur-vitesse temporaire (voir Figure 2.14). Pour éviter de se trouver dans ce cas défavorable pour le fonctionnement de notre P-i-N, nous nous placerons toujours en régime de saturation, soit pour: $E \ge 50$ kV.cm⁻¹. Par la suite, pour plus de simplicité, nous considérerons que:

$$v_{sat,n} = v_{sat,p} = v_S = 6.10^6 \,\mathrm{cm.s^{-1}}$$

2.1.5.2 Temps de charge et de décharge de la capacité de jonction

Le temps associé à la charge ou à la décharge de la capacité de jonction de la photodiode est souvent appelé 'temps RC'. Cette expression permet de mettre en évidence que ce temps est associé à la charge ou à la décharge d'une capacité C sur une résistance de charge R (typiquement 50 Ω). Ce temps sera noté: $\tau = RC$.

Afin de parfaitement évaluer τ , nous devons avant tout déterminer C (puisque $R = 50 \Omega$). La capacité C se calcul grâce à l'expression suivante:

$$C = \frac{\epsilon S}{W}$$
 avec $\epsilon = 13.4 \epsilon_0$ et $S = \frac{\pi D^2}{4}$ la surface de la diode P-i-N

Dans notre dispositif, les photodiodes ont un diamètre de 3 μ m et une épaisseur de zone intrinsèque de $W = 1 \mu$ m. La capacité vaut alors:

$$C = 8.5.10^{-16} \,\mathrm{F}$$

et le temps *RC* sera donc:

$$\tau = RC = 4.25.10^{-14} \text{ s}$$

2.1.5.3 Fréquence de coupure de la structure P-i-N étudiée

Le temps de réponse d'une photodiode est donc limité par le temps de transit TT (lié à la vitesse de transit) et le temps RC (lié à la charge et décharge de la capacité). Pour calculer la fréquence de coupure globale de la photodiode, nous devons donc considérer la fréquence de coupure apportée par le temps de transit $(f_{-3dB\ TT})$ et celle apportée par le temps RC $(f_{-3dB\ RC})$. Ces deux fréquences de coupure se définissent respectivement par [15]:

$$f_{-3\text{db }TT} = \frac{0.45 v_S}{W}$$
 et $f_{-3\text{dB }RC} = \frac{1}{2\pi RC}$

Elles définissent ensemble la fréquence de coupure totale de la photodiode que nous pouvons calculer par la formule suivante:

$$f_{-3\text{dB}} = \sqrt{\frac{1}{f_{-3\text{dB}}^{-2} T + f_{-3\text{dB}}^{-2} RC}}$$

Grâce à cette expression, nous pouvons tracer simplement la fréquence de coupure d'une photodiode et connaître l'évolution de sa largeur de bande lorsqu'on fait varier son diamètre et/ou son épaisseur [Figure 2.15]:

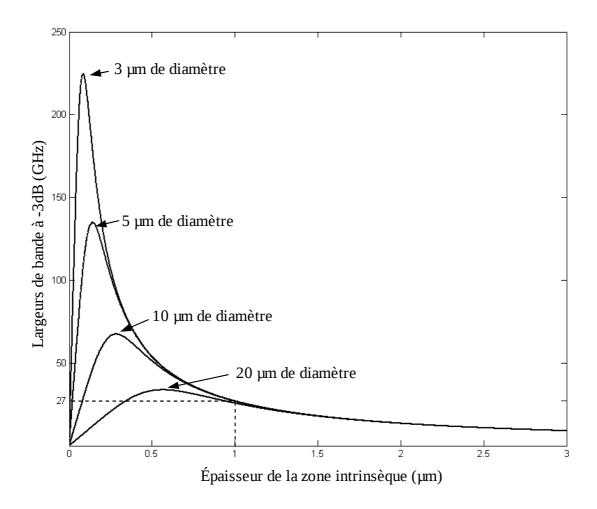


Figure 2.15:Largeurs de bande à -3dB d'une photodiode InP/InGaAs/InP en fonction de l'épaisseur de la zone intrinsèque et de son diamètre

Remarquons sur ce graphique qu'il existe, pour chaque diamètre de photodiode, une épaisseur de zone intrinsèque qui optimise la fréquence de coupure.

Nous avons vu que les dimensions des photodiodes, considérées pour les photocathodes, résultent de compromis: leur diamètre est de 3 μ m et leur épaisseur de zone intrinsèque est de 1 μ m. La fréquence de coupure théorique associée est alors de 27 GHz (voir Figure 2.15).

2.2 Réalisation et caractérisations des P-i-Ns InP/InGaAs/InP

2.2.1 Réalisation technologique des P-i-Ns

Ce paragraphe détaille la réalisation des photodiodes InP/InGaAs/InP. Ces photodiodes vont servir à caractériser les P-i-Ns utilisées pour les photocathodes puisque les photodiodes des photocathodes ne peuvent pas être caractérisées de façon simple. Par exemple, elles ne possèdent pas de piste métallique pour collecter le courant. La fabrication de ces photodiodes 'tests' nécessite un procédé technologique différent de celui des photocathodes (voir Chapitre 4) que nous détaillons ici. Au final, ces photodiodes pourront être étudiées simplement sur des bancs de test appropriés (voir § 2.2.2).

Notons que sur chaque échantillon nous pourrons tester des réseaux des 10x10 photodiodes ainsi que des photodiodes individuelles de différents diamètres [Figure 2.16]:

```
• 4 types de réseaux : 10x10 photodiodes, \phi = 30 µm et pas = 60 µm 10x10 photodiodes, \phi = 20 µm et pas = 40 µm 10x10 photodiodes, \phi = 10 µm et pas = 20 µm 10x10 photodiodes, \phi = 3 µm et pas = 10 µm
```

• 14 types de photodiodes dont les diamètres varient de 2 μm à 500 μm

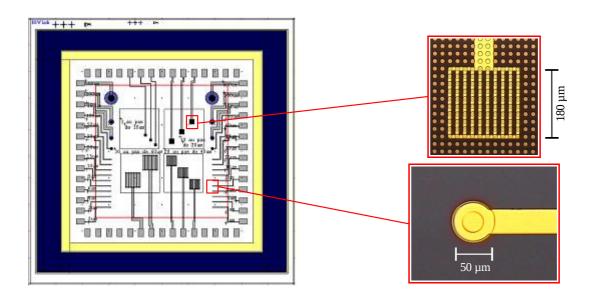


Figure 2.16: A gauche: Dessin illustrant la composition d'un échantillon

A droite: Photos au microscope optique d'un réseau (ϕ = 10 μ m, pas = 20 μ m) et d'une photodiode (ϕ = 50 μ m)

La fabrication, en collaboration avec le III-V Lab., commence par les épitaxies des couches P+, intrinsèque et N+ (voir § 4.1.1: 'Épitaxie des couches P+, Intrinsèque et N+ ' pour plus de détails). Ensuite 50 nm de Nitrure de Titane (TiN) sont déposés par pulvérisation, suivis par un dépôt de 300 nm de Nitrure de Silicium (Si₃N₄) (Figure 2.17 (a)). Cette dernière couche va servir de masque 'dur' pour la gravure ICP (Inductive Coupled Plasma) des photodiodes en mésas*.

Pour réaliser ce masque, nous devons d'abord déposer une résine photosensible sur le Si_3N_4 puis l'insoler à l'aide d'UVs à travers un masque en Chrome déposé sur du verre reproduisant la géométrie des photodiodes (b) (voir aussi: 4.1.6.1 Lithographie optique). C'est la première lithographie optique du procédé technologique. La résine insolée est ensuite développée (retirée) grâce à des solvants. Il ne reste plus que des plots de résine qui définissent un masque pour la gravure RIE (Reactive Ion Etching) du Nitrure de Silicium (c). La gravure faite (c), il devient possible de graver les photodiodes mésas par ICP (d) sous atmosphère de Chlore. En Figure 2.18, deux photos MEB (Microscope Électronique à Balayage) illustrent le résultat de cette gravure. Ensuite, le masque de Si_3N_4 est enlevé par attaque chimique d'acide Fluorhydrique (HF) (e). Les photodiodes sont réalisées, il ne reste plus qu'à passiver/protéger leur flan et contacter les zones P+ et N+ par des pistes métalliques.

Notons que les pistes métalliques en Titane-Platine-Or (Ti-Pt-Au) ne sont pas directement en contact avec l'InP P+ ou N+ de la structure. Au niveau du contact P+, une interface en Or-Zinc (Au-Zn) assurera un contact de type ohmique tandis que le contact N+ utilisera le TiN.

Ainsi, avant l'étape de passivation, nous devons déposer la couche d'Or-Zinc (le TiN est déjà présent). Une deuxième étape de lithographie optique permet de localiser une ouverture au niveau de l'InP P+. Nous procédons ensuite au dépôt d'Au-Zn par évaporation suivit d'un lift-off (voir § 4.1.6.1). L'échantillon exempt de résine peut être passivé.

La passivation est effectuée par un dépôt PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) d'une bi-couche de Silice / Nitrure de Silicium (voir § 'La passivation des photodiodes) (f).

Pour connecter les pistes métalliques aux interfaces Au-Zn et TiN, nous devons graver localement cette bi-couche qui recouvre tout l'échantillon. Une troisième lithographie optique est nécessaire. Elle localise les ouvertures et autorise la gravure RIE. Une fois cette gravure réalisée, d'éventuels résidus sont enlevés par une brève attaque chimique d'acide Fluorhydrique (HF). Il apparaît alors une petite marche dans la bi-couche au niveau des ouvertures (g). La différence de vitesse de gravure de la Silice et du Nitrure de Silicium par le HF explique ce décrochement.

Enfin, une quatrième lithographie optique définit les pistes des contacts P+ et N+ (h). Ces pistes en Titane-Platine-Or sont déposées par évaporation puis liftées ((h) et (i)) .

Nous obtenons ainsi les connexions désirées, aussi bien pour les réseaux de photodiodes que pour les photodiodes uniques. Les photos MEB de la Figure 2.19 montrent les pistes métalliques (N+) contactant un réseau (à gauche) et une photodiode seule (à droite).

.

^{*} Un mésa désigne une surépaisseur dont le dessus est plat et les cotés abruptes

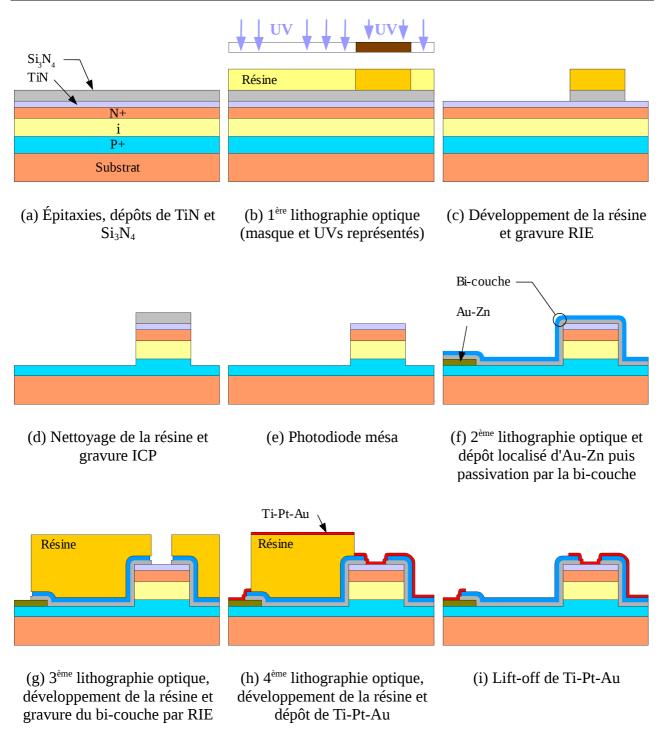
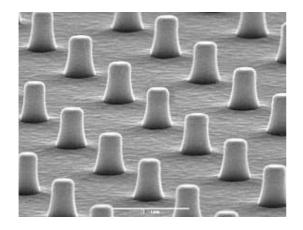


Figure 2.17: Étapes technologiques du procédé de fabrication d'une photodiode 'test'



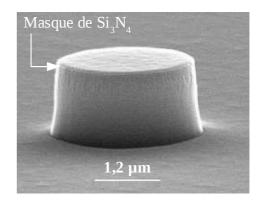
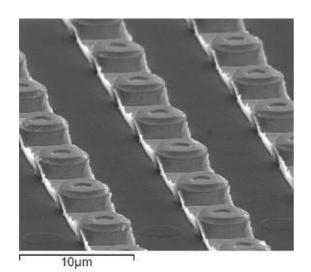


Figure 2.18: A gauche: Photo MEB d'un réseau de photodiodes mésas (ϕ = 1 μ m , h = 1,5 μ m) gravé par ICP

A droite: Photo MEB d'une photodiode (ϕ = 3 μ m , h = 2 μ m) sous son masque de Nitrure de Silicium gravé par ICP



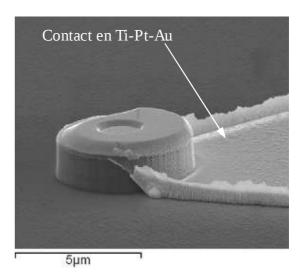


Figure 2.19: A gauche: Photo MEB d'un réseau de photodiodes contactées en ligne (contacts N+)

A droite: Photo MEB d'une photodiode et son contact N+

Enfin, le substrat est découpé en échantillon de $10x10 \text{ mm}^2$ puis collé sur une céramique [Figure 2.20] où tous les contacts sont reportés à l'aide de fils d'Or. Ainsi chaque échantillon pourra être caractérisé sur le banc de tests.

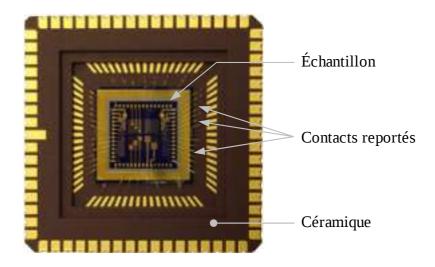


Figure 2.20: Photo d'un échantillon collé sur une céramique

2.2.2 Caractérisations des photodiodes P-i-Ns

2.2.2.1 Rendement quantique

Le rendement quantique des photodiodes étudiées a été déduit à partir d'une photodiode de référence et de spectres en transmission. Les spectres en transmission sont réalisés sur gamme de longueurs d'ondes 0,9 à 1,9 µm. En supplément de sa valeur brute, nous avons voulu connaître l'impact du traitement anti-reflet déposé en face arrière des photodiodes. Nous avons donc mesuré la transmission deux types de photodiodes (en plus de la référence):

- photodiodes sans traitement anti-reflet
- photodiodes avec traitement anti-reflet

Sur la Figure 2.21, nous pouvons comparer les résultats:

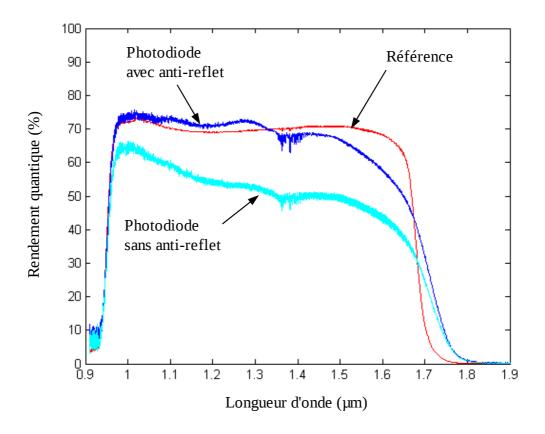


Figure 2.21: Rendement quantique en fonction de la longueur d'onde Photodiode sans et avec traitement anti-reflet et photodiode de référence

Le rendement quantique d'une photodiode est d'environ 62 % à 1,55 μ m avec un traitement antireflet. C'est 25% de mieux par rapport à une photodiode sans anti-reflet. Le traitement joue parfaitement son rôle et annihile totalement les réflexions Air-InP.

Cependant, l'obtention d'un rendement quantique de 62 % n'est pas compatible avec les dimensions des P-i-Ns. En effet, l'absorption du flux lumineux (λ =1,55 µm) se réalise sur une épaisseur maximale de1 µm d'InGaAs : le rendement quantique théorique est alors de 45 % (α = 6.10³ cm⁻¹). Toutefois il est possible, pour ces photodiodes de très petites dimensions (proches de la longueur d'onde incidente), qu'en plus de l'absorption du flux de photons dans l'épaisseur, une absorption dans la largeur des P-i-Ns (ϕ = 3 µm) s'effectue par diffraction de la lumière. Dans ce cas le rendement quantique est augmenté.

2.2.2.2 Réponse
$$I = f(V)$$
 à l'état Off et à l'état On

i Mesures de I = f(V) à l'état Off

Les photodiodes ont été caractérisées électriquement à l'obscurité (état Off) selon trois méthodes. A chaque fois, nous avons relevé les caractéristiques du courant en fonction de la tension inverse

appliquée.

La première méthode de caractérisation utilise les photodiodes de tests précédemment décrites, tandis que les deux autres utilisent des photodiodes réalisées pour les photocathodes. La différence vient de la prise de contact. De cette façon, nous pouvons vérifier que les photodiodes de tests ou dédiées aux photocathodes sont identiques.

Avec les photodiodes de tests, les contacts métalliques sont disponibles et l'échantillon peut être monté sur une céramique dans un banc de mesures adapté [Figure 2.22].

Avec les photodiodes utilisées pour les photocathodes, les contacts n'existent pas. Ils seront donc amenés, d'une part, par le substrat collé à la laque d'argent et d'autre part, par le sommet d'un mésa en contact avec une pointe d'AFM (utilisée en mode rériscope) ou une pointe en Tungstène (montée dans un MEB sur des déplacements nanométriques) (voir illustrations Figure 2.23).

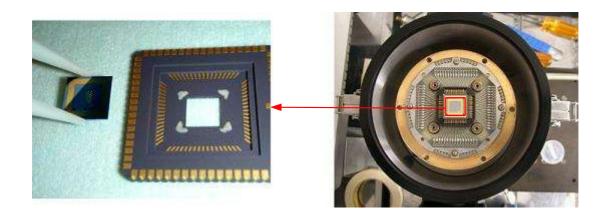


Figure 2.22: Montage d'un échantillon sur sa céramique (à gauche) et montage électrique sur le banc de test (à droite)

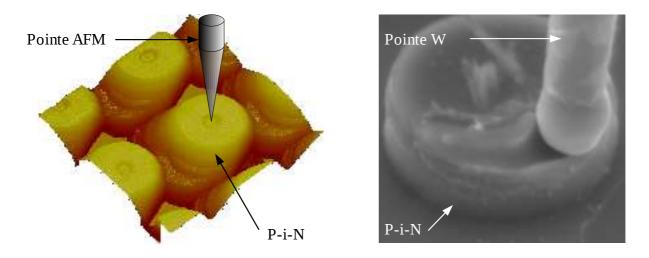


Figure 2.23:A gauche: Image AFM illustrant la mesure I=f(V) par AFM en mode résiscope A droite: Image MEB illustrant la mesure I=f(V) d'une P-i-N à l'aide d'une pointe Tungstène

Les résultats des caractéristiques I = f(V) d'une photodiode ($\phi = 3 \mu m$ et $W = 1 \mu m$) mesurée par les trois méthodes sont superposées sur la Figure 2.24:

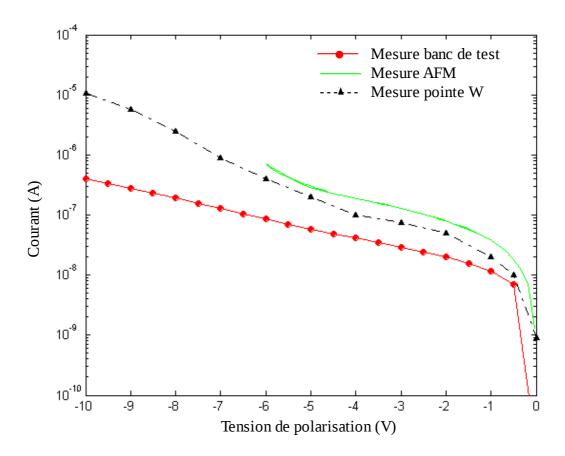


Figure 2.24: Réponses I = f(V) d'une photodiode test (ronds rouges) et d'une photodiode pour les photocathodes mesurée par AFM (trait vert continu) et par pointe Tungstène (triangles noirs)

Nous pouvons remarquer que la mesure effectuée avec le banc de caractérisations est la meilleure: à -5 V, le courant d'obscurité est de 6.10^{-8} A. Ce résultat n'est pas étonnant car les deux méthodes de mesures, par AFM et par pointe MEB, endommagent en partie la structure P-i-N à cause du contact mécanique. Les réponses I = f(V) sont alors légèrement dégradées. Cependant ces méthodes nous permettent d'avoir un aperçu fiable de la réponse du courant à l'état Off de la photodiode destinée aux photocathodes.

ii Mesures de I = f(V) à l'état On

Les mesures I = f(V) à l'état On, c'est à dire la réponse en courant selon la tension de polarisation lorsque la P-i-N est éclairée par un LASER ($\lambda = 1,55~\mu m$ et $\phi = 1~mm$), n'ont pas pu être réalisées sur une photodiode unique mais seulement sur un réseau de 100 P-i-Ns destinées aux photocathodes.

Comme ce réseau ne possède aucun contact, nous avons donc métallisé (par un dépôt d'Or) sa face supérieure afin de connecter toutes les zones N+ au sommet des photodiodes. La face arrière est quant à elle collée à la laque d'argent sur un support conducteur percé en son centre, pour permettre l'illumination. Le schéma en Figure 2.25 illustre le montage.

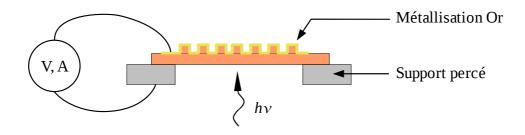


Figure 2.25: Schéma de montage du réseau de photodiodes en vue d'une mesure I = f(V) éclairée

Les résultats des mesures présentés dans la Figure 2.26 rendent compte de l'évolution du courant en fonction de la puissance optique incidente. Nous vérifions en même temps que le courant est proportionnel à la puissance optique en régime de saturation [Figure 2.27] et que la valeur du rendement quantique est en accord avec les mesures précédentes.

Pour calculer le rendement quantique, η , nous utilisons la formule suivante:

$$\eta = \frac{I}{P_{opt}} \frac{h \nu}{q} = \frac{I}{P_{opt}} \frac{1,24}{\lambda}$$
 λ est en μ m

Soit numériquement : $\eta = 42 \%$.

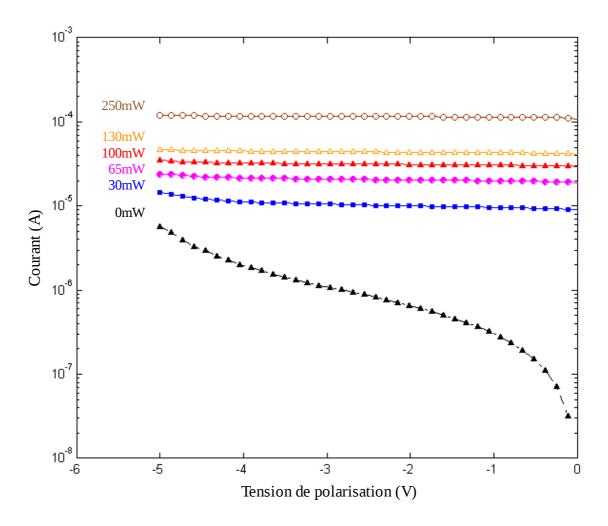


Figure 2.26: Réponses en courant d'un réseau de 100 photodiodes en fonction de la polarisation et de la puissance optique (à température ambiante)

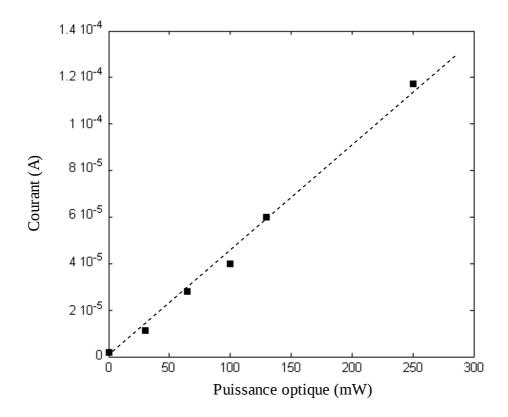


Figure 2.27: Courant du réseau de 100 photodiodes ($\phi = 3 \mu m$ et $W = 1 \mu m$) sans traitement antireflet polarisées à -5 V en fonction de la puissance optique incidente ($\phi_{faisceau} = 1 mm$)

2.2.2.3 Évolution du courant selon la température de recuit simulant la croissance des nanotubes

Nous verrons au Chapitre 4 que la dernière étape dans la réalisation des photocathodes est la croissance des nanotubes de carbone sur les diodes P-i-Ns. Cette étape implique de soumettre pendant 30 minutes les photodiodes à haute température (autour de 600 °C).

Ainsi, pour connaître la dégradation du courant d'obscurité engendrée par ce type de 'recuit' nous avons soumis 5 photodiodes à 5 recuits différents simulant la croissance de nanotubes. Les échantillons sont exposés pendant 30 minutes à des températures comprises entre 575 et 700 °C. Ensuite, nous avons réalisé une caractérisation pour chaque photodiode et relevé les valeurs du courant d'obscurité pour une tension de polarisation de -5 V.

Ces mesures permettent de tracer l'évolution de la dégradation du courant d'obscurité des photodiodes en fonction de l'élèvement de température [Figure 2.28]:

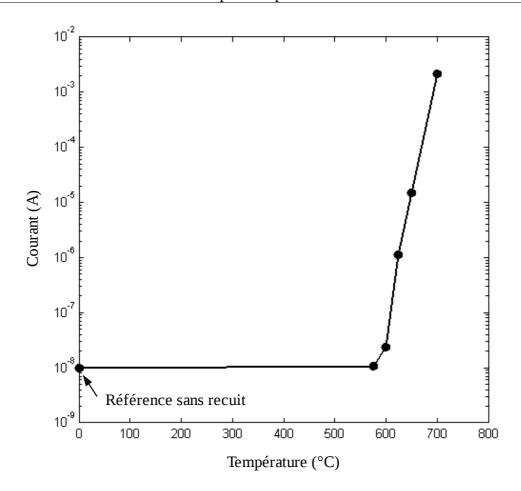


Figure 2.28: Évolution du courant d'obscurité des photodiodes polarisées à -5 V, en fonction la température de recuit simulant une croissance de nanotubes. Chaque point correspond à la mesure d'un échantillon soumis à la température indiquée pendant 30 minutes

Ce tracé permet de déterminer la température maximale à laquelle les P-i-Ns pourront être exposées tout en maintenant une valeur acceptable du courant d'obscurité.

Nous remarquons qu'il se dégrade brutalement dès que le recuit dépasse 600 °C. En effet, le courant chute de cinq ordres de grandeur lorsque la température s'élève de 100 °C (en passant de 600 °C à 700 °C).

Ainsi, les photodiodes pourront être au maximum exposées pendant 30 minutes à une température de 600 °C. Pour ce recuit, la valeur du courant d'obscurité reste acceptable pour le fonctionnement des futures photocathodes d'autant plus que nous ne recherchons pas des performances importantes sur l'état Off de celles-ci.

Conclusion:

La physique des semi-conducteurs appliquée aux photodiodes ainsi qu'une étude sur les paramètres des matériaux III-V (l'InP et l'In_{0.53}Ga_{0.47}As), ont permis de concevoir une hétéro-structure P-i-N

idéale pour les photocathodes. A la longueur d'onde de 1,55 µm, la différence de largeur de bande interdite entre l'InP et l'In_{0,53}Ga_{0,47}As permet d'utiliser l'InP comme substrat transparent pour éclairer les photodiodes par leur face arrière et l'In_{0,53}Ga_{0,47}As pour absorber le flux de photons. De plus, le dimensionnement des photodiodes et leur fréquence de coupure coïncident avec les performances souhaitées pour les photocathodes. Leur réalisation suivie de caractérisations, à l'obscurité et sous éclairement, se sont montrées concluantes. Le rendement quantique des P-i-Ns atteint 62 % lorsqu'elles sont pourvues d'un traitement anti-reflet. Enfin, une étude a déterminé le temps et la température maximale d'exposition des photodiodes, avant une forte dégradation de leur courant d'obscurité, lorsqu'elles sont soumises à un recuit thermique simulant une croissance de nanotubes de carbone.

- [1] S. Mottet, "Physique des Semiconducteurs", cours ENSSAT.
- [2] K-H. Goetz, D. Bimberg, H. Jurgensen, J. Selders, A.V.Solomonov, G.F.Glinskii, M. Razeghi, *J. Appl. Phys.*, 54, no.8, pp.4543-4552(1983).
- [3] www.ioffe.ru: paramètres des semiconducteurs InGaAs et InP.
- [4] S. Adachi, "Physical Properties of III-Y Semiconductor compounds", John Wiley and Sons.1992.
- [5] S. Adachi, J. Appl. Phys. 66, 12 (1989) 6030-6040.
- [6] J.E. Bowers and C.A. Burrus,"Ultrawide-Band Long-Wavelength p-i-n Photodetectors", Journal Of Lightwave Technology, Vol. LT-5, N°10, 1987.
- [7] M. Dentan and B. de Cremoux, "Numerical Simulation of Nonlinear Response of a p-i-n Photodiode Under High Illumination", Journal Of Lightwave Technology, Vol. LT-8, N°8, 1990.
- [8] F.G. Kellert, S.R. Sloan, M.J. Ludowise and J.E. Turner, "Zn-Doping in OMVPE Grown InP:Zn/InGaAs/InP p-i-n double heterojunctions with InGaAs:Zn contacting layers", Journal of Electronic Materials, 21 (10), 1992, pp.983-987
- [9] M.S. Hybertsen, *Appl. Phys. Lett.*, 58, no.16, pp.1759-1761(1991).
- [10] J-F. Carlin, "Chemical Beam Epitaxiy of GaInAsP Quaternary Compounds for Optoelectronic Devices", Thèse N°1181, École Polytechnique Fédérales de Lausanne (EPFL), 1993.
- [11] T.P. Pearsall, G. Beuchet, J.P. Hirtz, N. Visentin and M. Bonnet, "Electron and Hole Mobilities in InGaAs", Proc. of the 8th Int. Symp. GaAs and Rel. Comp. (IPCS N°56), 1980, pp.639-649.
- [12] T.H. Windhom, L.W. Cook and G.E. Stillman, "Temperature Dependent Electron Velocity-Field Characteristics for InGaAs at High Electric Field", J. Electron. Mat., 11 (6), pp.1065-1082, 1982.
- [13] P. Hill, J. Schlafer, W. Powasinik, M. Urban, E. Eichen and R. Olshansky, "Measurement of Hole Velocity in n-type InGaAs", Appl. Phys. lett., 50 (18), pp. 1260-1262, 1987.
- [14] M.A. Haase, V.M. Robbins, N. Tabatabaie and G.E. Stillman, "Subthreshold Electron Velocity-Field Characteristics of GaAs and In_{0.53}Ga_{0.47}As", J. Appl.Phys., 57 (6), pp.2295-2298, 1985.
- [15] S.M. Sze,"Physics of Semiconductor Devices",2nd ed., Wiley, NewYork, 1981, p758.

Les photocathodes à base de nanotubes de carbone

3.1 Propriétés d'émission de champ des photocathodes	91
3.1.1 Principe de l'émission de champ	
3.1.1.1 Le mécanisme d'émission de champ	
3.1.1.2 Le choix de la pointe émettrice	
3.1.1.3 La formule de Fowler-Nordheim	94
3.1.2 Considérations préliminaires sur les cathodes à nanotubes	97
3.1.2.1 Le facteur d'amplification β	
3.1.2.2 Le pas du réseau	
3.1.3 Les photocathodes à nanotubes	100
3.1.3.1 Influence du mésa sur le facteur d'amplification	100
3.1.3.2 Influence du mésa sur le pas du réseau	102
3.2 Fonctionnement détaillé des photocathodes	104
3.2.1 Courant d'émission d'une photocathode	104
3.2.1.1 Considérations préliminaires	
3.2.1.2 Émission du courant proportionnel à la puissance optique	106
i La photodiode est fortement éclairée	106
ii La photodiode est moyennement éclairée	107
iii La photodiode est à l'obscurité	107
3.2.1.3 Polarisation de la photodiode	108
3.2.1.4 Tensions de polarisation	110
3.2.2 Fréquence de coupure de la photocathode	
3.2.2.1 Calcul de la transconductance: gm	
3.2.2.2 Évaluation de la fréquence de coupure et perspectives	
i Amélioration de la conductivité électrique des nanotubes	
ii Diminution de la capacité de la photodiode	118

Ce chapitre relate les propriétés d'émission de champ des photocathodes à base de nanotubes de carbone. Il commence par un rappel théorique succinct du principe de l'émission de champ. Ensuite des simulations numériques viennent expliquer comment les lois de l'émission de champ régissent le fonctionnement des cathodes à base de nanotubes de carbone. Nous utiliserons ces bases pour mieux comprendre celui des photocathodes. Nous aboutirons ainsi à une explication détaillée du principe de l'émission électronique modulée des photocathodes contrôlées optiquement. Une étude plus poussée sur la détermination de la largeur de bande permettra d'avoir un point de vu global du dispositif et de connaître ses possibilités d'évolution.

3.1 Propriétés d'émission de champ des photocathodes

3.1.1 Principe de l'émission de champ

3.1.1.1 Le mécanisme d'émission de champ

L'émission de champ est basée sur un effet purement quantique qui permet aux électrons de franchir la barrière de potentiel comprise entre un métal et le vide, c'est l'effet tunnel. Si cette barrière de potentiel est suffisamment étroite (2 à 3 nm), le caractère ondulatoire d'un électron lui permet de la traverser. A l'interface métal – vide, il est possible de réduire artificiellement la largeur de la barrière en appliquant un champ électrique E_{local} . Dans ce cas, des électrons peuvent être émis à température ambiante [Figure 3.1]. C'est pour cette raison que le mécanisme prend souvent le nom d'émission froide.

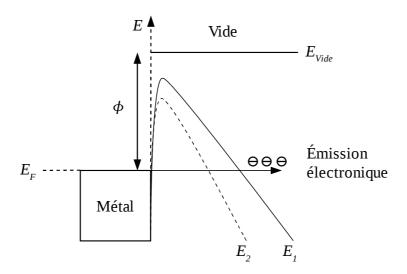


Figure 3.1: Barrières de potentiel à l'interface métal – vide en présence de deux champs électriques, $E_1 = 2 \text{ V.nm}^{-1}$ et $E_2 = 3 \text{ V.nm}^{-1}$

 E_F et E_{Vide} sont les niveaux de Fermi du métal et du vide respectivement, ϕ est l'affinité électronique i.e. le travail de sortie

Pour calculer la densité d'électrons émis, nous intégrons la formule liant la densité de courant J en fonction de la vitesse v des électrons J = nev (loi d'Ohm) sur l'ensemble des électrons de la bande de conduction. Nous obtenons alors la formule:

$$J(E) = \alpha_1 E_{local}^2 \exp\left(-\frac{\alpha_2}{E_{local}}\right)$$

où E_{local} est le champ local et α_1 , α_2 des constantes.

D'après cette loi, notons que pour détecter un courant tunnel, il faut appliquer un champ électrique local de l'ordre de 3000 V.µm⁻¹ sur des métaux possédant un travail de sortie proche de 4,5 eV.

Pour obtenir un tel champ une méthode consiste à utiliser l'effet de pointe. En effet, une pointe possède un fort rapport d'aspect et permet de développer à son sommet un champ local, E_{local} , qui sera égal au produit du champ appliqué, $E_{appliqué}$, par le facteur d'amplification, β , de la pointe (voir aussi 'Le facteur d'amplification β ' pour plus de détails):

$$E_{local} = E_{appliqué} \beta$$

Dans ce cas il devient possible d'émettre des électrons avec des champs électriques raisonnables.

3.1.1.2 Le choix de la pointe émettrice

Différents types de pointes ont été étudiés pour l'émission de champs [1],[2],[3], mais le nanotube de carbone et le nanofil métallique [4],[6] se détachent nettement des autres concurrents grâce à leur meilleure caractéristique d'émetteur de champ.

La Figure 3.2 souligne d'ailleurs ce point en comparant les différentes formes de pointes étudiées. associées à leur facteur de qualité, par rapport à la pointe idéale: la sphère.

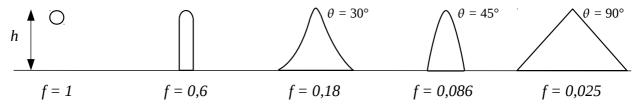


Figure 3.2: Différentes formes de pointes associées à leur facteur de qualité f

Les photos prisent au microscope électronique à balayage (MEB) en Figure 3.3 donnent un aperçu des réalisations technologiques qui ont suivi ces études:

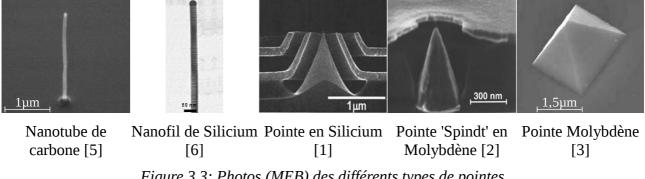


Figure 3.3: Photos (MEB) des différents types de pointes

Les hauteurs micrométriques et les diamètres nanométriques des nanotubes de carbone leurs assurent un rapport d'aspect excellent. Composés par des multiples feuillets de graphite enroulés, ils attestent en plus d'une très bonne conductivité électrique.

La réalisation technologique de tels tubes de façon reproductible sur des grandes surfaces est relativement simple en comparaison des pointes et des nanofils.

Nous avons ainsi choisi les nanotubes de carbone pour réaliser des cathodes et des photocathodes pour l'émission de champ.

3.1.1.3 La formule de Fowler-Nordheim

La formule de Fowler-Nordheim (F-N) va permettre de déterminer le courant émis par émission de champ [7],[8].

Commençons par exprimer la probabilité de transmission d'un électron du métal vers le vide.

Notons $D(E_x)$ la probabilité de transmission d'un électron d'énergie E_x à traverser la barrière de potentiel de largeur x.

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:

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

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 (selon x). Si on caractérise un électron libre par:

un vecteur d'onde $\vec{k} = [k_x, k_y, k_z]$ une fonction d'onde $\Psi(\vec{r}) = A e^{i\vec{k}.\vec{r}}$

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

Nous pouvons alors calculer la densité de courant en utilisant la loi d'Ohm (J = nev):

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

avec $dn(k_x) = g(\vec{k})dk_x \iint_{-\infty-\infty}^{+\infty+\infty} f(E_x, E_F, T)dk_y dk_z$ et $g(\vec{k}) = \frac{2}{(2\pi)^3}$ la densité d'états dans l'espace des \vec{k} par unité de volume.

En intégrant, l'expression devient: $J = 2e \int_{\vec{k}} f(E_x, E_F, T) D(E_x) v_x \frac{d^3 \vec{k}}{(2\pi)^3}$

Si on applique un champ E_{local} , le potentiel dans le vide est, en tenant compte de la charge image (lorsqu'un 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):

$$V(x) = E_{Vide} - e E_{local} x - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{4x}$$

Pour calculer le facteur de transmission D, nous résolvons l'équation de Schrödinger $H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle$ en raccordant les fonctions d'onde Ψ comme le montre la Figure 3.4:

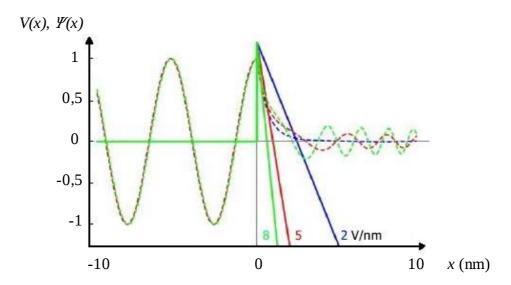


Figure 3.4: Résolution de l'équation de Schrödinger, raccordement des fonctions d'onde Y

En utilisant l'approximation WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin), nous en déduisons 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:
$$E_x = \frac{\hbar^2 k_x^2}{2m}$$
, et $V(x_{1,2}) = E_x$

Fowler et Nordheim 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 E_{local} [7],[8]:

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

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

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

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

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

peuvent être approchées par [9]:

$$v(y) \approx 0.96 - y^2$$

$$t(y) \approx 1,049$$

Ainsi, en remplaçant par des valeurs numériques, l'expression de la densité de courant émise en fonction du champ électrique s'écrit:

$$J_{FN}(E_{local}) = \frac{1,42.10^6}{\phi} E_{local}^2 \exp\left(\frac{10,4}{\sqrt{\phi}}\right) \exp\left(\frac{-6,56.10^9 \phi^{3/2}}{E_{local}}\right)$$

avec J_{FN} la densité de courant (en A.m⁻²), E_{local} le champ électrique (en V.m⁻¹) et ϕ le travail de sortie (en eV).

Finalement le courant est donné par:

$$I_{FN} = S J_{FN}(E_{local})$$

où S est la surface émettrice en m².

Théoriquement, dans le cas d'une surface plane, *S* représente uniquement l'aire de la zone émissive. Mais en pratique, dans le cas d'un nanotube, *S* ne peut pas être directement relié à la surface de son extrémité, équivalente à la surface d'une demi-sphère. Ce paramètre n'est pas significatif ou même indicateur et il est rarement évalué à titre de comparaison entre différents émetteurs.

Nous avons dû déterminer sa valeur numérique de façon empirique en ajustant la loi théorique de F-N aux résultats expérimentaux obtenus sur plusieurs dizaines de cathodes et photocathodes à base de nanotubes de carbone.

La surface *S* étant connue, nous avons résolu numériquement toutes les constantes présentes dans la loi de F-N ce qui nous a permis d'aboutir à une écriture simplifiée de la loi:

$$I_{FN} = A \left(\beta E_{appliqu\acute{e}}\right)^2 \exp\left(\frac{-B}{\beta E_{appliqu\acute{e}}}\right)$$

où $A = 1,3359.10^{-20}$ et $B = 7,1154.10^{10}$ sont des constantes calculées en utilisant comme valeur de travail de sortie $\phi = 4,9$ eV et β est le facteur d'amplification (voir § précédent).

3.1.2 Considérations préliminaires sur les cathodes à nanotubes

3.1.2.1 Le facteur d'amplification β

Nous avons vu au Chapitre 1 que les cathodes à base de nanotubes de carbone, qui utilisent les propriétés de l'effet de pointe, possèdent une architecture spécifique. En effet, pour éviter un fort écrantage du champ électrique et maximiser le facteur d'amplification β au sommet de chaque nanotube, il est nécessaire d'organiser chaque émetteur verticalement en réseau avec un pas suffisamment grand. Cette propriété est illustrée par les simulations de la Figure 3.5 [10] qui met en évidence le cas d'un écrantage du champ lorsque les nanotubes sont répartis de façon désordonnée (Figure de gauche) et le cas d'une amplification de celui ci lorsque les nanotubes sont disposés verticalement et périodiquement (Figure de droite).

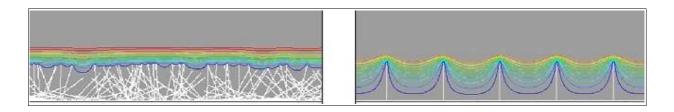


Figure 3.5:A gauche: Écrantage du champ électrique en bleu

A droite: Amplification du champ électrique en bleu

Nous devons d'abord déterminer le facteur d'amplification pour un nanotube isolé puis celui pour un nanotube dans un réseau périodique. Ensuite nous pourrons choisir la valeur de la période, aussi appelé *Pas*, qui optimise le facteur d'amplification.

Dans le cas des cathodes à base de nanotubes, plusieurs simulations ont été réalisées par E. Minoux dans sa thèse [11]. Une méthode de calcul par charges surfaciques, c'est à dire que les charges apparaissent à la surface des électrodes lorsqu'un potentiel est appliqué, a été utilisée. De cette façon il est possible de modéliser un ou plusieurs nanotube(s) positionné(s) verticalement sur un substrat et d'appliquer un champ électrique $E_{appliqué}$. Le champ local E_{local} qui se développe au sommet du nanotube est calculé et le facteur d'amplification β peut alors se déduire grâce au rapport suivant:

$$\beta = \frac{E_{local}}{E_{appliqu\'e}}$$

Ce facteur d'amplification est basé entièrement sur l'effet de pointe. Autrement dit, β est dépendant du rapport d'aspect de la pointe. Ainsi, nous pouvons établir une relation simple qui le lie avec les propriétés géométriques du nanotube de carbone.

En simulant un nanotube unique [Figure 3.6] et en faisant varier ses propriétés géométriques (hauteur h et rayon r), nous pouvons représenter le facteur d'amplification en fonction du rapport

d'aspect h/r [Figure 3.6]:

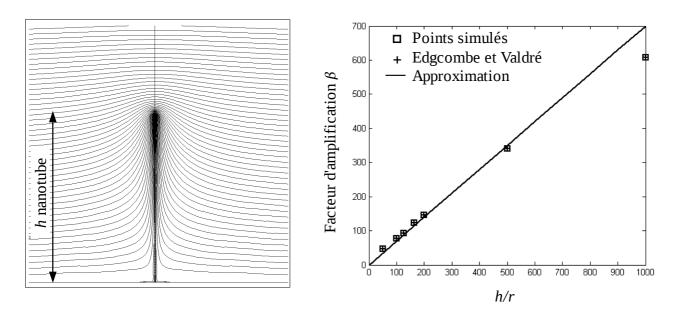


Figure 3.6: A gauche: Exemple de maillage d'un nanotube pour la simulation et représentation des lignes de champ

A droite: Facteur d'amplification en fonction du rapport d'aspect d'un nanotube (de hauteur h et de rayon r), points simulés et points rapportés d'après Edgcombe et Valdré [12]

Les résultats sont en bon accord avec les valeurs calculées par Edgcombe et Valdré [12], nous vérifions ainsi la validité de notre modèle, ce qui nous permet d'établir la relation entre le facteur d'amplification et le rapport d'aspect d'un nanotube:

$$\beta = 0.7 \frac{h}{r}$$

3.1.2.2 Le pas du réseau

En procédant de la même manière, il est possible de simuler un réseau de nanotubes de carbone et d'évaluer l'impact de la proximité des nanotubes, c'est à dire du Pas du réseau, sur l'écrantage du champ électrique pour un nanotube de hauteur h et de rayon r fixés.

Un réseau de cinq nanotubes a donc été modélisé [Figure 3.7]. Nous avons fait varier le pas du réseau jusqu'à 5 fois la hauteur des nanotubes et extrait à chaque fois les résultats de la simulation sur l'émetteur central entouré de quatre voisins.

Au final, ces simulations permettent de représenter l'évolution du facteur d'amplification (normalisé) en fonction du rapport *Pas/h* [Figure 3.7]:

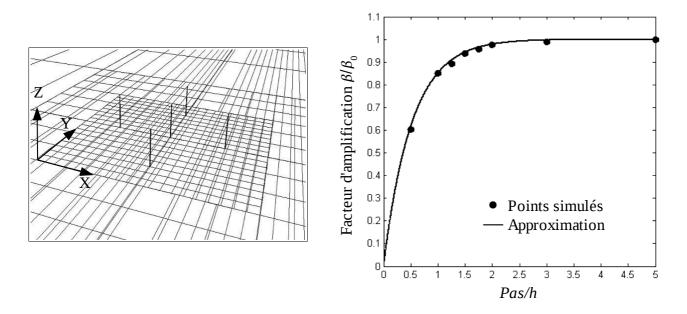


Figure 3.7: A gauche: Maillage du réseau de nanotubes pour la simulation

A droite: Facteur d'amplification normalisé d'un nanotube dans un réseau en fonction du rapport Pas/h

Avec les points simulés, nous déduisons la loi approximant le facteur d'amplification d'un nanotube dans un réseau en fonction du rapport *Pas/h*:

$$\frac{\beta}{\beta_0} = 1 - \exp\left(-1.917 \frac{Pas}{h}\right)$$

Finalement, pour les cathodes à base de nanotubes de carbone, un bon compromis entre:

- un facteur d'amplification élevé (β/β_0 proche de 1)
- une densité d'émetteurs importante sur les cathodes de petites surfaces

se situe pour un pas du réseau égal au double de la hauteur des nanotubes, soit:

$$Pas = 2h$$

Avec ces lois et les possibilités de réalisations technologiques, les cathodes à base de nanotubes de carbone sont fabriquées avec des nanotubes de 5 μ m de hauteur, 25 nm de rayon au pas de 10 μ m. La valeur β par nanotube est alors de 137 contre 140 lorsqu'il est totalement isolé.

3.1.3 Les photocathodes à nanotubes

3.1.3.1 Influence du mésa sur le facteur d'amplification

Toutefois, nous ne pouvons pas directement appliquer les résultats des cathodes à nanotube pour concevoir des photocathodes. En effet, les photocathodes ont une particularité géométrique différente des cathodes à nanotubes. Les nanotubes sont associés à des photodiodes mésas. Ces photodiodes vont avoir une influence sur le rapport d'aspect du nanotube et donc sur le β .

Ainsi, pour évaluer l'effet induit par ces mésas nous avons, dans un premier temps, simulé une unique photocathode: 'nanotube + photodiode' [Figure 3.8]. Nous avons fait varier le rayon $r_{mésa}$ mais aussi la hauteur du mésa en respectant:

$$h_{m\acute{e}sa} + h_{tube} = constante = 5 \ \mu m$$

et en imposant $r_{nanotube} = 25nm$ dans le but de pouvoir comparer les résultats avec ceux d'un nanotube unique de β égal à 140 $\left(=0.7\frac{5\,\mu\text{m}}{25\,\text{nm}}\right)$.

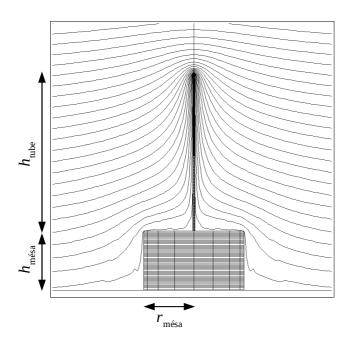


Figure 3.8: Exemple d'un maillage pour un couple 'nanotube-photodiode' pour la simulation et représentation des lignes de champ

Au final, trois paramètres peuvent varier et le rayon $r_{m\acute{e}sa}$ est la seule variable indépendante de la hauteur totale de la photocathode. Dans ce cas, la simulation nécessite d'être très méthodique et la présentation la plus simple des résultats se trouve sous forme d'iso-lignes. Nous les appellerons dans notre cas des 'Iso- β '. Elles expriment le lieu où β reste constant en fonction des couples

 $h_{tube}/h_{m\acute{e}sa}$ - $h_{tube}/r_{m\acute{e}sa}$ [Figure 3.8].

Nous constatons à l'aide de la Figure 3.8 que le mésa ne modifie pas de façon radicale le facteur d'amplification.

Par exemple prenons: $h_{tube}/h_{m\acute{e}sa} = h_{tube}/r_{m\acute{e}sa} = 2$, avec $h_{m\acute{e}sa} + h_{tube} = 5$ µm. Les dimensions de la P-i-N sont:

$$h_{m\acute{e}sa} = 1,65 \text{ } \mu\text{m}, \ \phi = 2 \ r_{m\acute{e}sa} = 3,3 \text{ } \mu\text{m}$$

Bien que la photodiode soit assez imposante, le facteur d'amplification est encore de 139 contre 140 pour un nanotube isolé.

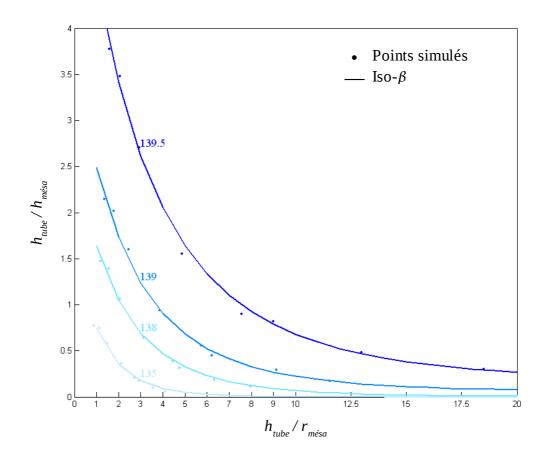


Figure 3.9: Iso- β d'une photocathode: rapport $h_{tube}/h_{m\acute{e}sa}$ en fonction du rapport $h_{tube}/r_{m\acute{e}sa}$

Ce résultat important pour la conception future de la photocathode permet dès à présent de quantifier l'effet du mésa sur le facteur β , mais il n'est pas suffisant pour l'évaluer dans le cas de photocathodes en réseau.

3.1.3.2 Influence du mésa sur le pas du réseau

Ainsi dans une démarche analogue à celle des cathodes, nous avons réalisé la simulation d'un réseau de photocathodes. Pour pouvoir comparer les résultats obtenus, les dimensions des photocathodes ont été choisies de telle sorte que le β soit proche de 140.

Ainsi, nous allons pouvoir chiffrer la valeur critique du *Pas* du réseau pour laquelle l'écrantage réduit de façon trop significative le facteur d'amplification des photocathodes.

Nous avons donc modélisé un réseau de cinq photocathodes [Figure 3.10] et fait varier le *Pas* du réseau jusqu'à 5 fois la hauteur des nanotubes.

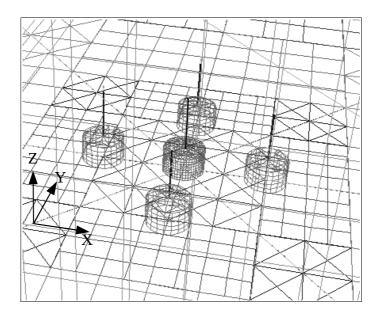


Figure 3.10: Maillage du réseau de photocathodes pour la simulation

Les résultats des simulations ont été obtenus sur la photocathode centrale entourée de quatre voisins ce qui permet de représenter l'évolution du facteur d'amplification (normalisé) d'un couple 'nanotube + photodiode' dans un réseau en fonction de rapport *Pas/h* [Figure 3.11].

Notons que pour cette simulation nous avons choisi comme dimension pour chaque photocathode: $\phi = 3 \mu m$ et une hauteur totale: $h_{tube} + h_{m\acute{e}sa} = 4 \mu m$. C'est pour cette raison que la courbe approximant les valeurs simulées n'est pas définie pour $Pas/h \le 0.75$.

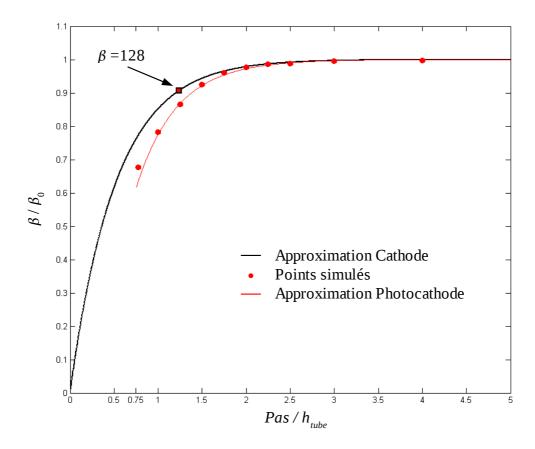


Figure 3.11: Facteur d'amplification normalisé d'une photocathode dans un réseau en fonction du rapport Pas/h et comparaison avec celui des cathodes

Les points simulés dévient légèrement de la courbe approximant le facteur d'amplification d'une cathode, ce qui confirme la faible influence du mésa sur le facteur β , tant que celui-ci reste pas trop imposant.

Grâce aux points simulés, nous déduisons la loi exprimant le facteur d'amplification d'une photocathode dans un réseau en fonction des rapports Pas/h et Pas/ϕ :

$$\frac{\beta}{\beta_0} = 1 - \exp\left(-1.917 \frac{Pas}{h}\right) - \exp\left(-1.917 \frac{Pas}{\phi}\right)$$

Nous pouvons maintenant conclure sur le choix du pas du réseau à adopter pour les photocathodes. Un pas égal à deux fois la hauteur des nanotubes avait été déterminé pour les cathodes.

Pour les photocathodes nous ne pouvons pas exactement considérer la même loi. Nous devons tenir compte:

- des performances souhaitées pour les photodiodes (voir le § 'Photodiode à hétéro-jonction InP / In0,53Ga0,47As / InP ' pour plus de détails) qui imposent une dimension spécifique des mésas: $\phi = 3 \, \mu m$ et $h_{mésa} = 1,5 \, \mu m$.
- des contraintes de réalisation technologique de la taille des nanotubes sur les mésas (voir le \S 'Le choix du temps de croissance 'pour plus de détails) qui impliquent: $h_{tube} = 2,5 \mu m$.

De plus, dans le but de densifier le nombre d'émetteurs pour optimiser le courant total tout en conservant un écrantage relativement faible, nous avons décidé de réaliser une réseau quatre fois plus dense que celui des cathodes. Ainsi le nombre d'émetteurs est de 10 000 pour la même surface $(500 \, \mu m \, x \, 500 \, \mu m)$. Le pas du réseau est deux fois plus petit, d'où: $Pas = 5 \, \mu m$

Finalement, le pas du réseau des photocathodes en fonction de leur hauteur sera tel que:

$$Pas = 5 \mu m$$
 et $h = h_{tube} + h_{m\acute{e}sa} = 2.5 \mu m + 1.5 \mu m = 4 \mu m$

soit:
$$Pas = 1,25h$$

Le facteur d'amplification du réseau de photocathodes correspondant à cette valeur est de 123 contre 128 si nous le comparons à une cathode équivalente (voir Figure 3.11). Nous constatons encore que le mésa ne dégrade pas de façon significative le coefficient β .

Notons aussi que cette valeur n'est que de 14 points (= 137-123) inférieurs au cas d'une cathode de *Pas* = 2*h*. L'écrantage reste donc très modéré sachant que le réseau comporte quatre fois fois plus de sites émetteurs.

3.2 Fonctionnement détaillé des photocathodes

Nous venons de déterminer le design des photocathodes, nous allons maintenant nous intéresser à leur fonctionnement.

Tout d'abord, nous pouvons remarquer que le réseau est composé de photocathodes semblables. Celles ci disposées en parallèle peuvent donc être étudiées d'un point de vu électrique de façon individuelle. C'est pourquoi nous allons nous attacher au comportement détaillé d'un élément unique, 'nanotube + P-i-N'.

3.2.1 Courant d'émission d'une photocathode

3.2.1.1 Considérations préliminaires

Une étude minutieuse du courant maximal émis par nanotube a été réalisée par E. Minoux dans sa thèse [11]. Il résulte qu'en moyenne un nanotube peut émettre un courant de 35 μ A après un recuit thermique. Le nanotube d'une photocathode n'est pas soumis à un recuit thermique mais à un recuit LASER (voir 'La technique de recuit post-croissance ' pour plus de détails), toutefois nous admettrons que nous pouvons atteindre les mêmes performances. Nous schématiserons le nanotube par une impédance équivalente notée Z_{CNT} .

La photodiode de la photocathode peut être représentée par le schéma équivalent en petits signaux comme l'illustre la Figure 3.12, il comprend six éléments:

- une source de photocourant où les porteurs sont photogénérés, notée I_{ph}
- une capacité de jonction associée à la surface et l'épaisseur de la photodiode, notée *C*
- une capacité parasite, C_p , due à la métallisation de la couche fortement dopée N, de l'ordre de 25 fF, que l'on négligera
- une résistance de fuite de la diode notée R_f , de l'ordre de la dizaine de mégohms qui a un effet totalement négligeable
- une résistance série notée R_S , qui est la somme de la résistance de la région intrinsèque et de la résistance des contacts. Cependant, sous polarisation inverse, la résistance de la région intrinsèque tend vers zéro et R_S s'approche de la résistance des contacts. Cette dernière dépend beaucoup de la technologie de fabrication, mais une valeur de $10~\Omega$ lui est typiquement associée. Cette résistance sera négligée par la suite.
- une impédance de charge connectée aux bornes de la diode symbolisée par une impédance Z_C . Cette impédance est de 50 Ω pour une photodiode classique elle correspond en réalité au nanotube de carbone pour une photocathode. Nous détaillerons ce point dans les paragraphes suivants.

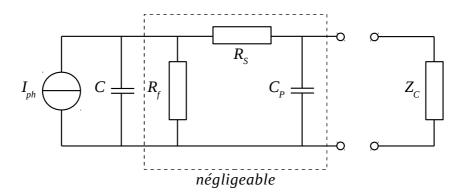


Figure 3.12: Schéma équivalent petits signaux de la photodiode

Finalement, après simplifications, et en considérant un montage petits signaux, nous aboutissons au schéma équivalent suivant pour une photocathode [Figure 3.13]:

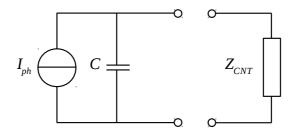


Figure 3.13:Schéma équivalent petits signaux de la photocathode

3.2.1.2 Émission du courant proportionnel à la puissance optique

Nous venons de définir la photocathode comme une simple source de photocourant, de capacité de jonction C extrêmement faible compte tenu de la taille de la P-i-N (voir 2.1.5.3), qui débite sur une 'résistance de charge' le nanotube. Pour comprendre le processus d'émission du courant contrôlé par la puissance optique nous allons considérer les cas suivants:

- i la photodiode est fortement éclairée
- ii la photodiode est moyennement éclairée
- iii la photodiode est à l'obscurité

i La photodiode est fortement éclairée

Nous pouvons, dans ce cas, considérer que la source de photocourant est saturée en puissance optique et qu'aucun paramètre ne limite le passage du courant; chaque photon donne un électron qui peut participer au courant:

la P-i-N est équivalente à une réserve d'électrons totalement remplie.

Alors le nanotube, placé sous champ électrique, va pouvoir émettre le courant disponible dans la photodiode et répondre parfaitement à la loi de Fowler-Nordheim dans la seule limitation de son courant maximal d'émission de 35µA, comme le présente la Figure 3.14.

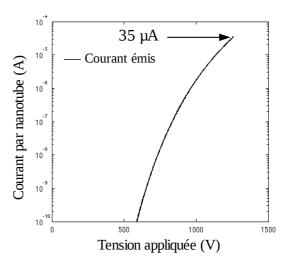


Figure 3.14: Courant émis par nanotube dans la cas d'une photodiode saturée (exemple)

ii La photodiode est moyennement éclairée

La photodiode n'est plus saturée et ne peut fournir qu'une quantité d'électrons égale au nombre de photons disponibles provenant de la source optique qui l'illumine.

Dans ce cas, la P-i-N est équivalente à une réserve d'électrons à moitié pleine.

Le nanotube, sous champ électrique, aura alors deux régimes de fonctionnement:

Il va pouvoir, dans un premier temps, émettre un courant qui répond à la loi de Fowler-Nordheim (F-N) tant que champ appliqué reste modéré, c'est à dire tant que le courant vérifiant la loi de F-N et correspondant à ces champs est disponible dans la P-i-N.

Dans un deuxième temps, pour des champs plus élevés, le courant nécessaire pour satisfaire la loi de F-N n'est plus en quantité

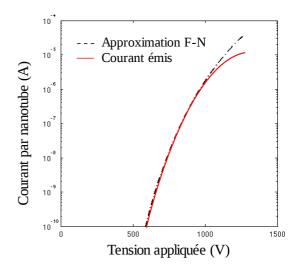


Figure 3.15: Courant émis par nanotube dans la cas d'une photodiode moyennement éclairée (exemple)

suffisante dans la photodiode. C'est pourquoi le nanotube qui continue d'émettre le courant qui lui est fourni par la P-i-N présente un comportement qui dévie de la loi de F-N. La Figure 3.15 illustre ce phénomène.

iii La photodiode est à l'obscurité

Ce dernier cas est semblable au précédent. La différence se trouve uniquement dans la quantité d'électrons disponible dans la P-i-N. Le courant d'obscurité (I_{obs}) est le seul courant présent lorsque le photodiode n'est pas illuminée. La P-i-N, comme réserve d'électrons, se trouve alors dans son état le plus vide.

Le courant émis par le nanotube aura aussi le même comportement que précédemment. Toutefois une différence plus marquée sur la déviation du courant par rapport à la loi de Fowler-Nordheim, comme l'illustre la Figure 3.16, est à noter. Cela provient simplement du fait que le nanotube n'émet que le courant (I_{obs}) disponible dans la photodiode.

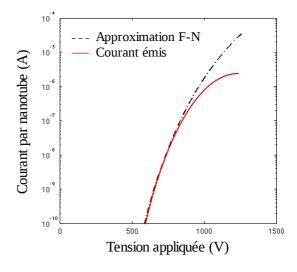


Figure 3.16: Courant émis par nanotube dans la cas d'une photodiode à l'obscurité (exemple)

Finalement, à l'aide de ces trois cas, nous venons de voir que le courant émis par le nanotube est proportionnel au courant disponible dans la photodiode pour des forts champs électriques (>20 V.µm⁻¹). Autrement dit, **le courant émis par le nanotube est proportionnel à la puissance optique qui illumine la P-i-N pour des champs électriques élevés**.

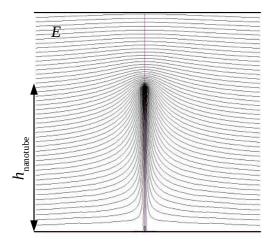
3.2.1.3 Polarisation de la photodiode

Précédemment, nous détaillons l'émission du courant par le nanotube sous champ électrique sans traiter de la polarisation de la photodiode. De plus au Chapitre 2, nous avons vu que la P-i-N entrait dans un régime de fonctionnement idéal dès que la polarisation à ses bornes atteignait -5 V. Nous allons donc préciser dans ce paragraphe le processus de mise sous tension de la photodiode.

Le courant émis est proportionnel à la puissance optique et nous avons remarqué dans le paragraphe ci-dessus que celui ci s'écarte d'autant plus de la loi de Fowler-Nordheim qu'il s'amenuise. E. Minoux, dans sa thèse [11], a déjà traité d'un phénomène analogue dans le cas de cathodes à nanotubes qui ont un comportement saturant pour de forts champs électriques.

Le nanotube de carbone est un élément résistif qui possède une limitation en courant pour un champ électrique donné au delà duquel il entre dans un régime de saturation avant sa destruction par effet joule. Dans ce régime de saturation, le nanotube ne peut donc plus satisfaire la loi de Fowler-Nordheim, c'est pourquoi il dévie de la loi d'émission de champ.

Des simulations, utilisant la méthode de calcul par charges surfaciques, ont permis de montrer qu'il résulte de cette situation une chute de potentiel localisée au pied du nanotube de carbone. Sous champ (E), un nanotube de carbone qui développe une tension supplémentaire (V) à son pied induit une modification locale de ses lignes de champ électrique. Ce processus équivaut à réduire artificiellement son facteur d'amplification β , par une réduction de son rapport d'aspect ($h_{nanotube}$ diminue), comme le présente la Figure 3.17.



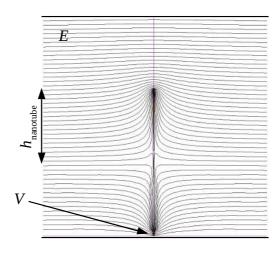


Figure 3.17: Réduction artificielle du β causée par une chute de potentiel au pied du nanotube de carbone modifiant localement les lignes de champ électrique

Grâce à ces simulations, il devient possible de déduire une loi qui lie le facteur d'amplification modifié et la chute de potentiel selon le champ électrique, pour un nanotube. La loi est la suivante:

$$\beta_{\text{modifi\'e}} = \beta \left(1 - \alpha \frac{V}{hE} \right)$$

où *β* est le facteur d'amplification initial du nanotube, $\alpha = 0.92$ une constante, V la chute de potentiel (V), h la hauteur du nanotube (μ m) et E le champ appliqué (V. μ m⁻¹).

Dans le cas des cathodes, le nanotube de carbone développe cette chute de potentiel en régime de saturation, à cause de son caractère résistif. Pour les photocathodes, c'est la photodiode contrôlée par la puissance optique qui impose un courant, équivalent à une caractéristique plus ou moins résistive, au nanotube. Le courant émis dévie en proportion par rapport à la loi de Fowler-Nordheim [Figure 3.18] et une chute de potentiel apparaît au pied du nanotube.

Finalement, la photodiode fixe le courant d'émission du nanotube de carbone qui, en contre partie, rétrocède une chute de potentiel polarisant la photodiode.

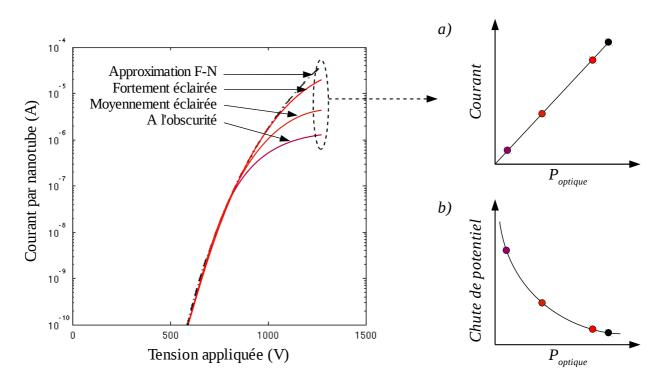


Figure 3.18: Variation du courant émis par un nanotube en fonction de la tension appliquée selon différentes puissances optiques $P_{optique}$ (exemple de principe)

- a) Lorsque la P-i-N est en régime de saturation, le courant émis est proportionnel à la puissance optique incidente
- b) Pour une tension constante, la chute de potentiel augmente quand la puissance optique diminue et vice versa

3.2.1.4 Tensions de polarisation

Pour avoir un ordre de grandeur de la chute de potentiel qui se crée au pied du nanotube de carbone, nous allons calculer la variation du courant émis pour un nanotube en fonction de la chute de potentiel V pour un champ E constant.

Ce calcul est relativement simple à exécuter puisqu'il suffit de remplacer dans la loi de Fowler-Nordheim le facteur d'amplification β par son expression modifiée, $\beta_{\text{modifié}}$, pour un champ électrique constant.

Nous utiliserons donc:

$$\beta_{\text{modifi\'e}} = \beta \left(1 - \alpha \frac{V}{hE} \right) \quad \text{ et } \quad I_{FN} = A \left(\beta E \right)^2 \exp \left(\frac{-B}{\beta E} \right)$$

où A et B sont des constantes respectivement égales à $1.3359.10^{-20}$ et $7,1154.10^{10}$ (voir § pour plus de détails).

Finalement, la formule résultante est:

$$I_{FN} = A \left(\beta \left(1 - \alpha \frac{V}{hE} \right) E \right)^{2} \exp \left(\frac{-B}{\beta \left(1 - \alpha \frac{V}{hE} \right) E} \right)$$

Il devient maintenant possible de représenter, pour un champ constant, la variation du courant émis pour un nanotube en fonction de la chute de potentiel V [Figure 3.19], avec la condition initiale telle que le courant maximal par nanotube soit fixé à I_{FN} = 35 μ A (pour une chute de tension nulle):

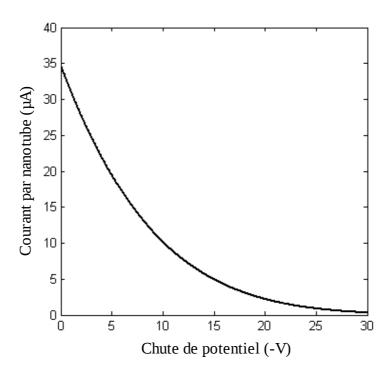


Figure 3.19: Courant émis par nanotube en fonction de la chute de potentiel V

La chute de potentiel apparaît avec des tensions relativement faibles qui sont tout à fait compatibles avec les tensions de polarisation des photodiodes.

Afin de déterminer avec exactitude quelle tension polarise la photodiode, nous allons représenter le courant de la P-i-N pour une puissance optique donnée, $P_{opt}1$, en fonction de la chute de potentiel. Le courant émis par le nanotube étant celui fourni par la photodiode, l'intersection des deux courbes, $I_{nanotube} = f(V)$ et $I_{PiN} = f(V)$, correspond à la tension de polarisation de la photodiode. La Figure 3.20 illustre simplement la manière de connaître la polarisation de la photodiode.

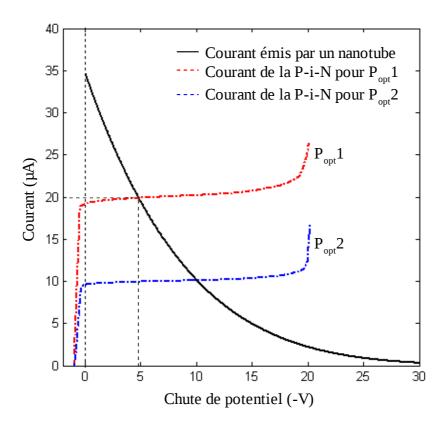


Figure 3.20: Courant émis par un nanotube corrélé aux courants fournis par une photodiode à $P_{opt}1$ et $P_{opt}2$ en fonction de la chute de potentiel $(P_{opt}1 > P_{opt}2)$

Notons que:

- La puissance optique, P_{opt}1 a été ajustée de telle sorte que la chute de potentiel (la tension de polarisation) soit proche de -5 V, c'est à dire correspondant au début du régime de saturation de la P-i-N (voir aussi § 'Error: Reference source not found').
- Il faudra illuminer les P-i-Ns avec des puissances optiques pas trop faibles pour ne pas engendrer des chutes de potentiel importantes et risquer leur claquage. Pour rappel, les photodiodes possèdent 1 µm d'InGaAs qui a un champ de claquage de 30 V.µm⁻¹.

Sur la Figure 3.20 nous avons aussi représenté la caractéristique I = f(V) de la même photodiode mais pour une puissance optique $P_{opt}2$ correspondant à un photocourant réduit de moitié (par rapport à $P_{opt}1$): 10 μ A. L'intersection de cette courbe avec celle représentative du courant émis par nanotube détermine la nouvelle tension de polarisation de la P-i-N; soit: -10 V.

En alternant successivement ces puissances optiques sur la photodiode ($P_{opt}1$, $P_{opt}2$, $P_{opt}1$, $P_{opt}2$...), c'est à dire en modulant l'intensité lumineuse sur l'hétérojonction, le photocourant est modulé en proportion ($20 \mu A$, $10 \mu A$, $20 \mu A$, $10 \mu A$...) et le courant émis sera lui aussi modulé.

En admettant que le nanotube répond parfaitement à la modulation du courant sur une très large

bande de fréquences [13], la fréquence de coupure de la photodiode est la seule limite de la modulation de la photocathode.

Notons toutefois que la profondeur de modulation du faisceau d'électrons, émis par la photocathode, est calculée telle que:

$$m = \frac{I_1 - I_2}{I_1 + I_2}$$

et s'évalue à m = 33 % pour les courants entre 20 et 10 μ A.

3.2.2 Fréquence de coupure de la photocathode

Pour déterminer la fréquence de coupure de la photocathode, nous rappelons que:

- la photodiode doit se trouver en régime de saturation (sa polarisation est de -5 V au minimum)
- la photocathode doit donc être illuminée en conséquence et être placée sous un fort champ électrique constant, typiquement 20 V.µm⁻¹ [voir Figure 3.20]

Une méthode de calcul couramment utilisée se base sur l'étude petit signaux du dispositif et fait appel aux schémas du § 'Considérations préliminaires '. Elle permet de calculer la transconducance*, notée gm, de la photocathode. A partir de cette expression, la fréquence de coupure f_{gm} de la photocathode se déduira simplement par la formule suivante:

$$f_{gm} = \frac{gm}{2\pi C}$$

Considérant cette expression, il ne reste plus qu'à résoudre algébriquement l'inconnue: *gm*. Ensuite, nous représenterons numériquement la fréquence de coupure en fonction de la chute de potentiel. Il sera alors possible de déduire la fréquence de coupure de la photocathode.

3.2.2.1 Calcul de la transconductance: gm

Le courant émis par le nanotube selon la loi de Fowler-Nordheim, I_{FN} , est le courant photogénéré par la photodiode I_{ph} . D'autre part, la chute de potentiel qui a lieu dans le nanotube, V, est égale à la tension de polarisation de la photodiode. Le schéma équivalent en petits signaux devient:

^{*}La transconductance d'un système correspond au rapport entre la variation du courant de sortie et la variation de la tension d'entrée, exprimée en A.V⁻¹.

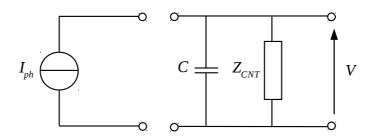


Figure 3.21: Schéma équivalent en petits signaux de la photocathode

Finalement nous avons:
$$Z_{CNT} = \frac{dV}{dI_{FN}} = \frac{dV}{dI_{nh}}$$
 et $Z_{CNT} = \frac{1}{gm}$

Pour plus de simplicité, nous posons $I_{ph} = I$, d'où:

$$gm = \frac{dI}{dV}$$

Nous remarquons qu'il est possible de décomposer cette dérivée en introduisant $\beta_{\text{modifié}}$:

avec:
$$\frac{d\,I}{d\,V} = \frac{d\,I}{d\,\beta_{modifi\acute{e}}} \frac{d\,\beta_{modifi\acute{e}}}{d\,V}$$

$$\frac{d\,I}{d\,\beta_{modifi\acute{e}}} = \frac{A\,(\beta_{modifi\acute{e}}\,E\,)^2\,\exp\!\left(\frac{-B}{\beta_{modifi\acute{e}}}E\right)}{d\,\beta_{modifi\acute{e}}}$$
 soit:
$$\frac{d\,I}{d\,\beta_{modifi\acute{e}}} = AE\,\left(B + 2\,\beta_{modifi\acute{e}}\,E\right)\exp\!\left(\frac{-B}{\beta_{modifi\acute{e}}}E\right)$$
 et:
$$\frac{d\,\beta_{modifi\acute{e}}}{d\,V} = \frac{d\,\beta\left(1 - \alpha\,\frac{V}{hE}\right)}{d\,V}$$
 soit:
$$\frac{d\,\beta_{modifi\acute{e}}}{d\,V} = -\beta\,\frac{\alpha}{hE}$$

Finalement, l'expression de la transconductance se réécrit plus simplement:

$$gm = \frac{dI}{dV} = -\beta \frac{\alpha}{h} A \left(B + 2 \beta_{modifi\acute{e}} E \right) \exp \left(\frac{-B}{\beta_{modifi\acute{e}} E} \right)$$

Notons que l'expression est négative à cause de la chute de potentiel V qui est une différence de

potentiel négative. C'est pourquoi la transconductance sera utilisée en valeur absolue pour les calculs fréquentiels suivants.

Il ne reste qu'à déterminer la bande passante associée: elle se définit comme la fréquence de coupure, f_C , à -3 dB du module de la fonction de transfert H du circuit. Elle est solution de l'équation:

$$|H(\omega_C)| = \frac{H_{max}}{\sqrt{2}}$$
 , avec: $H_{max} = H(\omega \rightarrow 0) = 1$

et ω_C la pulsation de coupure telle que: $\omega_C = 2\pi f_C$

La fonction de transfert globale, compte tenu du circuit, se décompose en deux :

• Pour une photodiode dont la vitesse de réponse n'est limitée que par le temps de transit t_{tr} des porteurs dans la zone intrinsèque, la fonction de transfert de la P-i-N est du type:

$$H_{PiN}(j\omega) = \frac{I}{1 + j\omega \frac{t}{t_{rr}}}$$

• Celle correspondante à la réponse *RC* du circuit (passe-bas), c'est à dire créée par la charge et la décharge de la capacité *C* à travers *Z*_{CNT}, est du type:

$$H_{RC}(j\omega) = \frac{A}{1 + j\omega RC}$$

s'identifiant dans notre cas à: $H_{RC}(j\omega) = \frac{Z_{CNT}}{1 + j\omega Z_{CNT}C}$

Finalement, la fonction de transfert totale du dispositif est donnée par le produit des fonctions de transfert, soit:

$$H_{total}(j\omega) = \frac{Z_{CNT}}{1 + j\omega Z_{CNT}C} \frac{I}{1 + j\omega \frac{t}{t_{tr}}}$$

Le module de cette expression s'écrit de la façon suivante:

$$|H_{total}(\omega_C)| = \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega_C Z_{CNT} C)^2}} \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega_C \frac{t}{t_{tr}})^2}}$$

Ainsi, la bande passante sera limitée soit par la charge et la décharge de la capacité C sur Z_{CNT} , soit par le temps de transit t_{tr} .

Dans notre cas, c'est la charge et la décharge de la capacité C sur $Z_{CNT} \neq 50~\Omega$ qui limite la fréquence de coupure devant le temps transit qui apporte une fréquence de coupure de 27 GHz (voir Chapitre 2). Ainsi, il vient:

$$\frac{1}{\sqrt{1+(\omega_C Z_{CNT}C)^2}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ , d'où } \omega_C Z_{CNT}C = 1$$

Alors, la fréquence de coupure globale f_C que nous noterons désormais f_{gm} vaut:

$$f_{gm} = \frac{1}{2\pi Z_{CNT}C} = \frac{|gm|}{2\pi C}$$

Il est maintenant possible de la représenter en fonction de la chute de potentiel *V* comme le montre le tracé de la Figure 3.22.

Le calcul permettant de tracer cette courbe utilise la condition initiale suivante:

le courant maximal par nanotube est fixé à I_{FN} = 35 μ A (pour une chute de tension nulle)

et les valeurs numériques ci dessous:

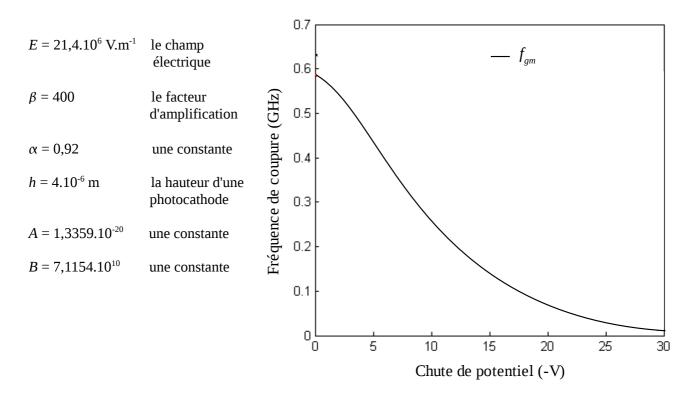


Figure 3.22: Fréquence de coupure d'une photocathode en fonction de la chute de potentiel

3.2.2.2 Évaluation de la fréquence de coupure et perspectives

Une photocathode modulée entre $P_{opt}1$ et $P_{opt}2$ (voir § précédent) émet un courant modulé entre 20 et 10 μ A. La chute de potentiel polarisant la photodiode varie entre -5 et -10 V. En se reportant à la Figure 3.22 nous déterminons la fréquence de coupure de la photocathode (limitée par la fréquence de coupure la plus faible, i.e. la chute de potentiel la plus forte), soit: 0,25 GHz.

Pour cette profondeur de modulation, la fréquence de coupure est assez faible, cependant nous remarquons qu'elle dépend entièrement du courant émis par nanotube. Plus le courant est fort, plus la chute de potentiel diminue et plus la fréquence de coupure augmente.

i Amélioration de la conductivité électrique des nanotubes

Avec des nanotubes moins résistifs, il serait possible d'augmenter la fréquence de coupure des photocathodes. Cette perspective est illustrée par la Figure 3.23. Chaque point correspond à une fréquence de coupure, pour laquelle la photocathode module le faisceau d'électron avec une profondeur de modulation de 33 %, en fonction du courant émis par nanotube à V = -5 V (i.e. lorsque la photodiode est en régime de saturation).

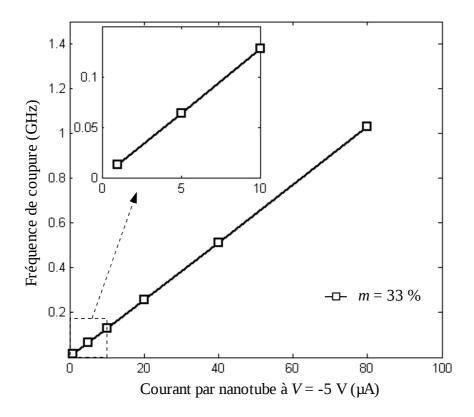


Figure 3.23: Évolution de la fréquence de coupure de la photocathode, pour une profondeur de modulation de 33 %, en fonction du courant émis par nanotube à -5 V

Toutefois, l'amélioration de la résistivité des nanotubes est un défi de longue haleine qui demande d'importantes études sur la structure cristalline, la croissance et le recuit (thermique ou LASER) des nanotubes de carbone.

ii Diminution de la capacité de la photodiode

Néanmoins, une autre solution pour augmenter la bande passante des photocathodes se trouve dans la diminution de la capacité de la photodiode.

En réalisant la croissance de nanotubes sur des photodiodes mésas d'un diamètre plus petit, nous réduisons la capacité de jonction *C* des P-i-Ns en conservant un facteur d'amplification de 123.

Des simulations couplées aux possibilités de réalisations technologiques ont permis de montrer qu'une diminution de la capacité de jonction de la photodiode proche d'un facteur 9 était envisageable. Pour réaliser ce calcul, nous avons comparés les valeurs de la capacité des deux photocathodes suivantes:

	Photocathode de référence	Photocathode modifiée	
h _{tube}	2,5 μm	2,5 μm	
r_{tube}	12,5 nm	12,5 nm	
$h_{m\acute{e}sa}$	1,5 μm	1,5 μm	
$r_{m\acute{e}sa}$	1,5 µm	0,5 µm	
r _{mésa}	1,5 μm	0,5 μm	

Elles sont illustrées par le résultat final de la simulation en Figure 3.24 qui fait intervenir les lignes de champ électrique.

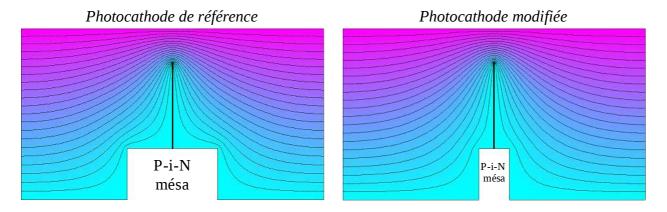


Figure 3.24: Schémas utilisés pour les simulations

Représentation des photocathodes et de leur lignes de champ

Pour connaître l'impact réel de la diminution de la capacité de la photodiode entre la *photocathode de référence* et la *photocathode modifiée*, nous avons décidé d'évaluer leur largeur de bande en fonction de la chute de potentiel. Nous avons considéré pour ces calculs des facteurs d'amplification proches des résultats pratiques, soit: $\beta = 400$. En effet, une photocathode conçue avec un facteur d'amplification théorique de 123 vaut en pratique environ 400 (voir Chapitre 5). La Figure 3.25 présente les résultats.

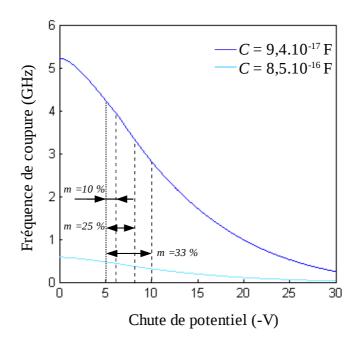


Figure 3.25: Évolution de la fréquence de coupure des photocathodes en fonction de la chute de potentiel selon la diminution de la capacité de jonction des photodiodes

Nous notons, d'après ces courbes, que la fréquence de coupure augmente d'autant plus vite que la profondeur de modulation ou la différence de chute de potentiel (dès que la P-i-N est en régime de saturation à partir de -5 V) est faible.

Par exemple, une profondeur de modulation réduite à 10 % permet d'atteindre 4 GHz de fréquence de coupure.

Dans le but de confirmer ces simulations sur un plan expérimental, nous avons dans un premier temps entrepris quelques essais de réalisation technologique. Les photos prisent au microscope électronique à balayage (MEB) en Figure 3.26 prouvent la faisabilité. Ce travail, en cours de réalisation et complété par des caractérisations, devrait amener à confirmer les résultats des simulations.

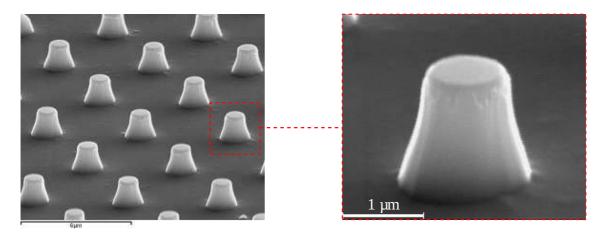


Figure 3.26: Photos MEB d'un réseau de photodiodes mésas gravées par ICP (à gauche) et agrandissement d'une photodiode (à droite)

Conclusion:

En s'appuyant sur les propriétés d'émission de champ des cathodes à nanotubes de carbone nous avons pu dimensionner le réseau de photocathodes. L'évaluation du facteur d'amplification d'une photocathode individuelle, à l'aide de simulations, a d'abord fixé le rayon et la hauteur du mésa. Le pas du réseau a ensuite été déterminé. Il résulte d'un compromis entre la hauteur du nanotube sommée à la hauteur de la photodiode mésa et la densité de photocathodes.

La compréhension du principe de fonctionnement des photocathodes puis le calcul de leur transconductance ont apporté une solution pour déterminer leur fréquence de coupure. Celle-ci limitée par le nanotube devenu équivalent à une impédance de charge, est relativement basse (< 0,5 GHz). Néanmoins des solutions ont été envisagées pour atteindre des fréquences de modulation plus élevées.

- [1] M. Takeda *et al.*, "Emission and focusing characteristics of volcano-structured double-gated field emitter arrays", J. Vac. Sci. Technol. B Volume 27, Issue 2, pp. 701-704 (March 2009)
- [2] A.F. Bernhardt *et al.*, J. Vac. Sci. Technol. B Volume 18, 1212, (2002)
- [3] Paul Sherrer Institut, Laboratory for Micro and Nanotechnology
- [4] K.B.K. Teo, IEEE Review 49, 38 (2003)
- [5] N. Le Sech, A. Guilley, C.S. Cojocaru, "Croissance PECVD de nanotubes de carbone à partir d'un plot catalytique réalisé par lithographie électronique", École Polytechnique LPICM - Thales Research & Technology, 2007
- [6] G. Patriarche, F. Glas, M. Tchernycheva, C. Sartel, L. Largeau, J.-C. Harmand and G. E. Cirlin, "Wurtzite to zinc zlende phase transition in GaAs nanowires induced by epitaxial burying", Nano Letters 8, 1638 (2008)
- [7] R.H. Fowler and L.W. Nordheim, Proc. R. Soc. London, Ser. A. 119, 173 (1928)
- [8] L.W. Nordheim, Proc. R. Soc. London, Ser. A. 119, 173 (1928)
- [9] I. Brodie and C. Spindt, Adv. Electron. Electron Phys, 83, 1 (1993)
- [10] O. Gröning et al, J. Vac. Sci. Technol. B 18, 665, (2000)
- [11] E. Minoux, "Etude et Développement de Sources Electroniques à Emission de Champ à Base de Nanotubes de Carbone. Application aux Tubes Hyperfréquences", Thèse de l'Ecole Polyechnique, 2006
- [12] C.J. Edgcombe et al, Solid-State Electronics 45, 857, 2001
- [13] H. Manohara, W.L. Dang, P.H. Siegel, M. Hoenk, A. Husain, A. Scherer, "Field emission testing of carbon nanotubes for THz frequency vacuum microtube sources", Proc. SPIE, Vol. 5343, 227 (2004)

Réalisation des photocathodes

4.1 Procédé technologique de réalisation des photocathodes III-V	125
4.1.1 Épitaxie des couches P+, Intrinsèque et N+	
4.1.2 Le polissage du substrat	129
4.1.3 Les barrières de diffusion	130
4.1.3.1 La Silice: SiO2	130
4.1.3.2 Le Nitrure de Titane: TiN	132
4.1.3.3 Le Nitrure de Titane-Tungstène: TiWN	140
4.1.4 La gravure des photodiodes mésas	140
4.1.5 La passivation des photodiodes	141
4.1.5.1 La Mono-couche de Silice	142
4.1.5.2 La Bi-couche: Silice - Nitrure de Silicium	142
4.1.5.3 La Tri-couche: Molybdène - Silice - Nitrure de Silicium	145
4.1.6 Alignement des ouvertures	148
4.1.6.1 Lithographie optique	149
4.1.6.2 Lithographie électronique	150
4.1.7 La croissance des nanotubes de carbone	153
4.1.8 Le choix de la chimie de croissance	153
4.1.8.1 Acétylène et vapeur d'eau ou Iso-propanol et vapeur d'eau	153
4.1.9 Le choix de la température de croissance	154
4.1.10 Le choix du temps de croissance	154
4.1.11 Le traitement anti-reflet	155
4.1.12 Procédé technologique définitif pour la photocathode	156
4.2 La technique de recuit post-croissance	158
4.2.1 Intérêt et réalisation	
4.2.2 Résultats en émission de champ sur les photocathodes III-V	
r	

Ce chapitre est consacré à la fabrication des photocathodes III-V. Il a vocation à décrire tout le cheminement des étapes technologiques qui a permis d'aboutir à la réalisation finale des photocathodes : du substrat brut jusqu'au recuit LASER des nanotubes de carbone. C'est pour cette raison qu'en supplément du procédé définitif, de nombreuses étapes technologiques seront détaillées. Certaines dans un cadre purement informatif et d'autres pour mettre en évidence les difficultés rencontrées lors de l'utilisation des matériaux III-V.

4.1 Procédé technologique de réalisation des photocathodes III-V

4.1.1 Épitaxie des couches P+, Intrinsèque et N+

La première étape de fabrication des photocathodes III-V consiste à réaliser les épitaxies des différentes couches: P+, Intrinsèque et N+. Ces couches définissent la structure des hétéro-jonctions P-i-Ns qui y seront gravées (voir § 'Photodiode à hétéro-jonction InP / In0,53Ga0,47As / InP ' du Chapitre 2).

Les couches sont épitaxiées par la méthode Metal Organic Vapour Phase Epitaxy (MOVPE) qui permet à chaque plan atomique de s'organiser en accord de maille avec le précédent pour former au final une structure cristalline parfaite.

Une épitaxie d'InP sur un substrat d'InP (par exemple) consiste à introduire dans un réacteur de croissance MOVPE, sous vide à 650 °C, du Trimethylindium ($(CH_3)_3$ In) et de la Phosphine (PH_3). Le Trimethylindium réagit avec la surface d'InP, Figure 4.1 (1) et il se crée une sous espèce qui s'incorpore à la la structure cristalline du plan. En même temps, la Phosphine réagit aussi avec la surface (2). Le Phosphore peut alors se lier à l'Indium, libérant du Méthane (CH_4) (3).

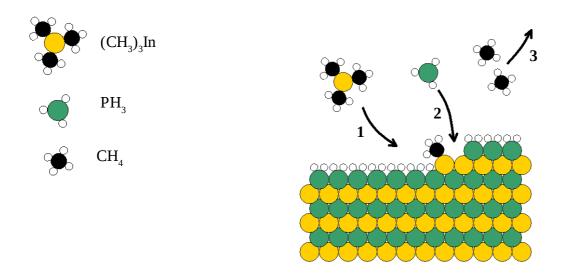


Figure 4.1 : Principe de l'épitaxie MOVPE d'InP

Les types de matériaux, les dopages, les épaisseurs des épitaxies pour réaliser la structure P-i-N ont été choisis de manière spécifique en garantissant les conditions suivantes:

- Permettre l'éclairage des photodiodes par leur face arrière \Rightarrow utilisation d'un substrat en **InP** : ce matériau est transparent à $\lambda = 1,55 \mu m$.
- Être **en accord de maille avec l'InP** ⇒ utilisation de matériaux du **groupe III** de type InGaAs (ce matériau est particulièrement bien adapté pour la photodétection dans l'infrarouge).
- Le déplacement des **électrons** de la couche **P**+ vers la couche **N**+ (cette dernière en contact avec les nanotubes) ⇒ la **polarisation** des P-i-Ns se fait en **inverse**, les photodiodes sont polarisées négativement.
- Absorber un maximum de photons sans avoir une photodiode mésa d'une hauteur démesurée ⇒ l'épaisseur de la **zone intrinsèque** (absorbante) est de **1 μm**.
- Contrôler la **diffusion des dopants** (Zinc) qui se produit de la couche P+ vers la zone intrinsèque pendant l'épitaxie et lors de la croissance de nanotubes de carbone ⇒ utilisation d'une **couche tampon** en InP (~300 nm).

Finalement, la réalisation de la structure P-i-N commence par le choix du substrat. Bien que la structure photodiode, polarisée en inverse, préconise un substrat d'InP dopé P+, c'est un substrat d'InP N+ dopé Soufre à $\sim 4.10^{18}$ cm⁻³ qui a été retenu. Des mesures en transmission ont montré [Figure 4.2] qu'un substrat d'InP P+ dopé Zinc ne peut pas convenir car il absorbe 95,5 % du faisceau incident à 1,55 μ m. Pourvu d'un anti-reflet minimisant les deux réflexions Air-InP ~ 25 %,

l'absorption serait alors de $92 \% = 100 \% - \frac{4,5 \%}{0,75^2}$. Un substrat d'InP faiblement dopé Zinc

 $(\sim 2.10^{17}~{\rm cm}^{-3})$ pourrait convenir mais le contact avec l'anode de la P-i-N ne serait pas bien assuré. En revanche, un substrat dopé N+ au Soufre absorbe moins de 46 % ou encore moins de 1 % avec un anti-reflet .

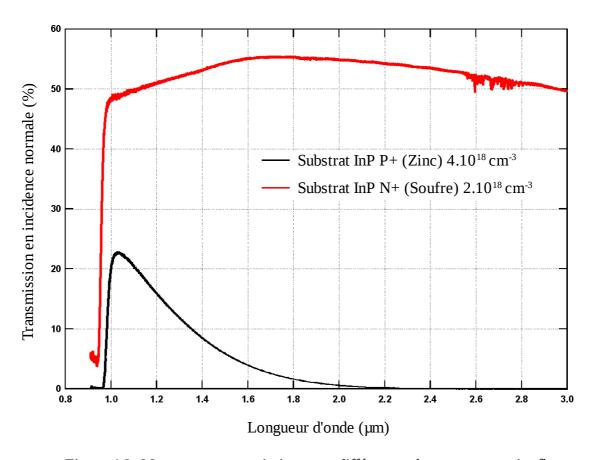


Figure 4.2: Mesures en transmission pour différents substrats sans anti reflet

Ce choix implique une reprise d'épitaxie avec de l'InP P+. Ce type de dopage est nécessaire à la jonction P-i-N. Cependant une homo-jonction N-P est créée. Elle n'altère pas le contact au niveau de l'anode car cette diode, polarisée en inverse, est passante [Figure 4.3].

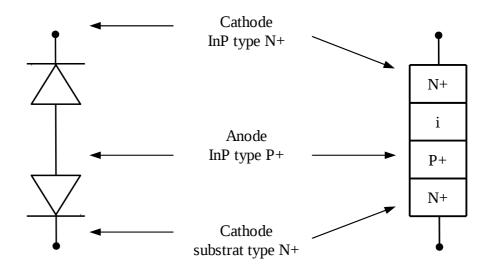


Figure 4.3: Schéma électrique et schéma de structure des jonctions N-P et P-i-N de la photocathode

Cette reprise d'épitaxie est donc une couche de 1,2 μ m d'InP P+ dopée Zinc à ~2.10¹⁸ cm⁻³. Ensuite la couche tampon, non intentionnellement dopée (n.i.d), est réalisée. Elle joue le rôle d'absorbant de dopants, pour ceux qui diffusent de la couche P+ vers la zone intrinsèque pendant l'épitaxie et pendant la croissance de nanotubes. Cette couche apporte ainsi une zone de dopage graduel entre l'InP et l'InGaAs. Son épaisseur a été étalonnée grâce à une analyse SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) préalable qui compare la diffusion des dopants après épitaxie et après un recuit à 600 °C pendant 30 minutes simulant la croissance de nanotubes. La Figure 4.4 met en évidence les deux étapes de diffusion du Zinc du substrat dans la couche tampon :

- a) diffusion sur 320 nm pendant l'épitaxie
- b) diffusion sur 40 nm supplémentaires pendant la croissance de nanotubes

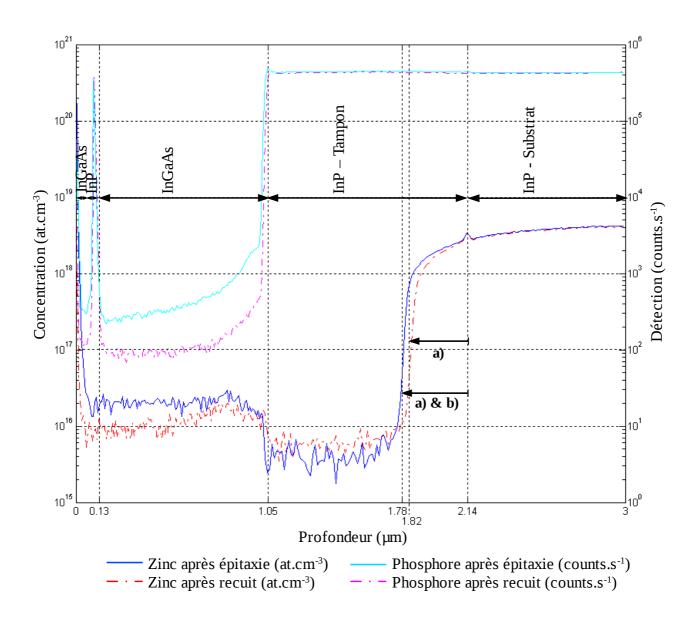


Figure 4.4 : Analyse du **Zinc** et du **P**hosphore: comparaison après l'épitaxie et après un recuit à 600 °C pendant 30 minutes

Au final la diffusion du Zinc s'étend sur 360 nm. Pour s'assurer un dopage graduel de l'InP à l'InGaAs, une épaisseur de 300 nm a été fixée pour la couche tampon des photocathodes.

L'In $_{0,53}$ Ga $_{0,47}$ As en accord de maille sur l'InP est ensuite épitaxié. C'est la couche intrinsèque non intentionnellement dopée (n.i.d) qui va absorber les photons à 0,8 eV (soit λ = 1,55 µm). Son épaisseur a été fixée à 1 µm. Nous avons vu au Chapitre 2 que cette valeur ne permet pas d'absorber 100% des photons incidents. Cependant, ce choix a été fait pour obtenir un compromis entre une absorption acceptable et une hauteur de photodiode mésa ne dépassant 1,5 µm (Pour rappel, la hauteur des mésas ajoutée à la hauteur des nanotubes (~2,5 µm) doit être égale à 4 µm).

La dernière couche épitaxiée est de l'InP dopé N+ à 1.10^{18} cm⁻³. Cette couche termine la structure photodiode P-i-N. Son épaisseur est de $0,2~\mu m$.

Le schéma [Figure 4.5] suivant résume les différentes épitaxies :

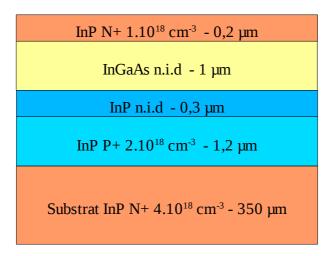


Figure 4.5 : Structure finale des épitaxies

4.1.2 Le polissage du substrat

La dernière étape avant le dépôt de la barrière de diffusion est le polissage du substrat de quelques microns pour permettre l'illumination des photodiodes par leur face arrière (coté InP P+). Ce polissage est nécessaire car la face des wafers utilisés est doucie, c'est à dire non transparent optiquement. Voici une photo [Figure 4.6] de la face arrière d'un wafer d'InP après polissage.



Figure 4.6 : Photo de la face arrière d'un wafer d'InP collé sur son support après polissage

C'est aussi ce coté qui recevra un traitement anti-reflet après la croissance des nanotubes (voir 'Le traitement anti-reflet' de ce Chapitre).

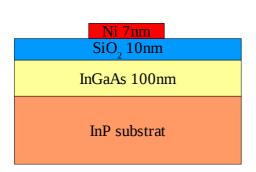
4.1.3 Les barrières de diffusion

Nous avons vu au Chapitre 1 qu'il était nécessaire d'utiliser une barrière de diffusion pour empêcher toute interaction entre le Nickel et le Silicium lors de la croissance des nanotubes de carbone. Dans le cas des photocathodes III-V, c'est la réaction entre le Nickel et la couche N+ qu'il faut éviter pendant la phase de nucléation de la croissance. Les dépôts de barrières de diffusion ont été, en premier lieu, réalisés sur une couche N+ en l'InGaAs. Cependant, nous avons obtenu des résultats peu satisfaisants, c'est pourquoi nous avons remplacé ce ternaire par de l'InP.

Différentes barrières de diffusion ont pu être testées sur ces deux matériaux. Le déroulement des recherches vers une barrière de diffusion efficace est développé ci dessous.

4.1.3.1 *La Silice: SiO*₂

La Silice, déposée par PECVD, est une barrière de diffusion de qualité même en couche mince de 10nm. Elle présente très peu de défauts et elle est chimiquement stable. Ces deux caractéristiques en font souvent une référence pour des essais préalables de croissance de nanotubes. C'est pour cette raison que nous avons réalisé une croissance de nanotubes de carbone sur un empilement: Nickel(7nm) - SiO₂(10nm) - InGaAs(100nm) - InP(substrat) [Figure 4.7] dans un réacteur PECVD à 550 °C pendant 40 minutes, sous vapeurs d'acétylène (C₂H₂) et d'eau (H₂O). La photo prise au microscope électronique à balayage (MEB) de la Figure 4.8 présente le résultat obtenu. Les nanotubes ont cru verticalement et leur hauteur correspond à la taille attendue dans ces conditions de croissance. Une analyse Auger [Figure 4.9] confirme que la Silice répond bien à ces critères de barrière de diffusion : les espèces non pas diffusées vers la surface. En effet, sur ce profil en profondeur, nous pouvons distinguer clairement chaque espèce chimique cantonnée à son emplacement prévu. Nous pouvons considérer ce résultat comme une référence pour la suite de l'étude des barrières de diffusion.



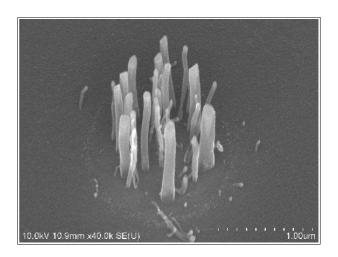


Figure 4.7: Schéma en coupe de l'empilement Ni-SiO₂-InGaAs-InP avant croissance

Figure 4.8 : Croissance de nanotubes de carbone sur Silice/InGaAs

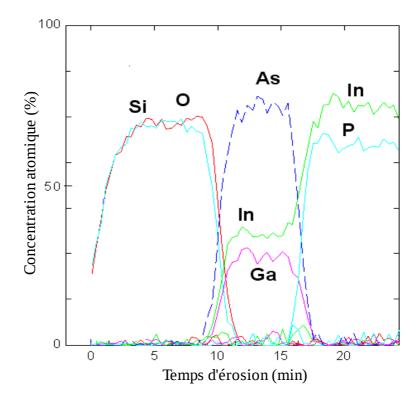


Figure 4.9 : Analyse Auger: Profil en profondeur de l'empilement SiO₂-InGaAs-InP après croissance

Cependant, les propriétés diélectriques de la Silice en font une mauvaise candidate pour la réalisation finale des photocathodes. Il est en effet nécessaire d'avoir la plus faible résistivité entre le substrat et les nanotubes. D'autres barrières de diffusion ont donc été étudiées.

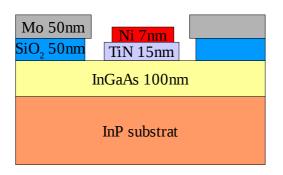
4.1.3.2 Le Nitrure de Titane: TiN

Le TiN a été longuement étudié dans le laboratoire NanoCarb pour mettre au point le procédé technologique des cathodes à base de nanotubes de carbone. Dans ce procédé technologique, le dépôt d'une couche mince de 15 nm par pulvérisation cathodique suffit pour jouer le rôle de barrière entre le Nickel et le Silicium même soumis à des fortes températures jusqu'à 750 °C (température de croissance de nanotubes classique pour réaliser des cathodes). Toutefois il se distingue surtout de la Silice par sa faible résistivité: $0.15~\Omega.cm$.

Nous avons testé cette barrière sur un empilement proche de celui réalisé avec la Silice (paragraphe précédent): Nickel(7 nm) – TiN(15 nm) – InGaAs(100 nm) - InP(substrat) [Figure 4.10] et dans les mêmes conditions de croissance. Dans un premier temps, nous avons choisi de déposer une épaisseur de TiN identique à celle utilisée dans le procédé des cathodes (15 nm). Il faut noter ici, que les deux couches minces de Molybdène(50 nm) et de SiO₂(50 nm) qui passivent/protègent le substrat, ont été ouvertes chimiquement de façon localisée pour laisser place aux dépôts de Nickel et de TiN. (l'ouverture réalisée par photolithographie mesure 1 µm de diamètre). La Silice a pour rôle d'empêcher l'exo-diffusion des espèces contenues dans le substrat (nous avons constaté au paragraphe précédent que c'était bien le cas) pendant l'étape de croissance des nanotubes tandis que le Molybdène permet d'écouler les charges lors de cette même étape (le substrat est polarisé à environ -50 V dans le réacteur de croissance). L'étude de la passivation sera discutée au paragraphe suivant : 'La passivation des photodiodes'.

Ce procédé technologique permet de se placer dans des conditions proches de la réalisation finale des photocathodes (ouverture de $1\mu m$ au sommet des photodiodes mésas).

Nous pouvons remarquer que la croissance a échoué [Figure 4.11]. Le film de Nickel s'est d'abord mis sous forme d'agrégats. Puis ceux-ci ont été rapidement pollués par le dégazage du substrat. La catalyse n'a donc pas pu s'effectuer. Ce dégazage est causé par la gravure de l'InP qui est rendu possible après la gravure du TiN en trop faible épaisseur et comportant des joints de grains importants: le TiN est d'aspect 'poreux'. C'est le bombardement ionique qui intervient pendant l'étape de croissance qui est responsable de ces gravures réactives. Des formes en 'piliers' [Figure 4.11] apparaissent. Elles sont le résultat d'une gravure anisotrope se servant des agrégats de Nickel comme masque.



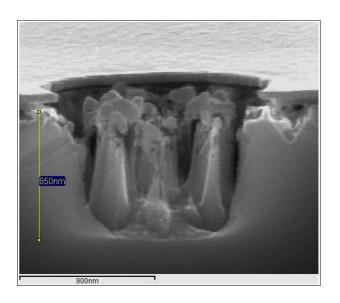


Figure 4.10 : Schéma en coupe de l'empilement Figure 4.11 : Vue MEB en coupe de l'empilement Ni-TiN-InGaAs-InP avant croissance

Ni-TiN-InGaAs-InP après essai de croissance

Une analyse Auger sur un agrégat de Nickel [Figure 4.12 et Figure 4.13] a permis de mettre en évidence cette pollution. Le profil en profondeur de la Figure 4.13 nous prouve que c'est principalement le Phosphore qui annihile la catalyse des nanotubes en formant un composé de type Ni-P (composé connu pour sa propriété inoxydable).

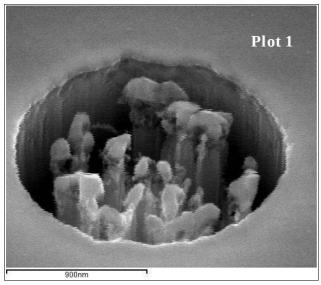


Figure 4.12 : Vue MEB d'un plot où a été effectué l'analyse Auger

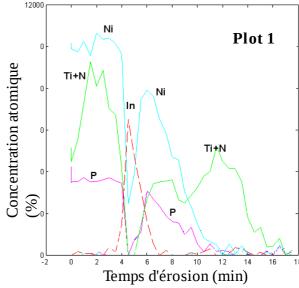
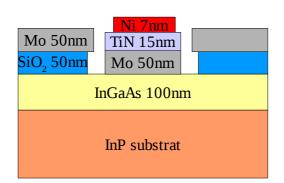
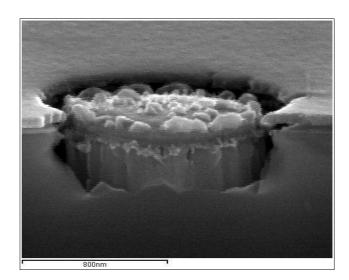


Figure 4.13 : Analyse Auger: Profil en profondeur révélant le présence de Phosphore dans les agrégats de Nickel (ex: Plot 1)

Sur la Figure 4.11 nous pouvons noter que le film de Molybdène (50 nm) déposé en dehors du plot a masqué la gravure des couches inférieures. Ce résultat a amené la réalisation et le test en croissance (conditions inchangées) d'un empilement utilisant cette propriété du Molybdène: Nickel(7 nm) - TiN(15 nm) - Mo(50 nm) - InGaAs(100 nm) - InP(substrat) [Figure 4.14].

Le résultat de la croissance [Figure 4.15] est semblable au précédent: la croissance échoue encore à cause de l'empoisonnement du catalyseur par le Phosphore. Ce constat était prévisible, car le substrat n'est pas parfaitement passivé/protégé comme le montre la Figure 4.14: la périphérie du plot Ni/TiN/Mo en contact avec l'InGaAs est à nu. Il est donc compréhensible que l'InGaAs puis l'InP soient gravés par les ions pendant l'étape de croissance des nanotubes. Cependant, le Molybdène a parfaitement joué son rôle de masque aux endroits où il avait été déposé, c'est la raison pour laquelle nous observons une forme cylindrique gravée sur la photo MEB Figure 4.15.

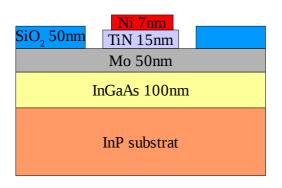




Ni-TiN-Mo-InGaAs-InP avant croissance

Figure 4.14 : Schéma en coupe de l'empilement Figure 4.15 : Vue MEB en coupe de l'empilement Ni-TiN-Mo-InGaAs-InP après essai de croissance

Une solution simple pour protéger entièrement l'InGaAs et le substrat est de déposer les 50 nm de Molybdène avant la Silice de passivation. La Figure 4.16 présente la réalisation de cet empilement : Nickel(7 nm) - TiN(15 nm) - Mo(50 nm) - InGaAs(100 nm) - InP(substrat).



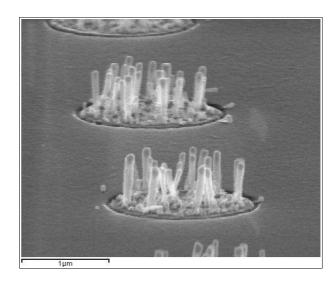


Figure 4.16 : Schéma en coupe de l'empilement Ni-TiN-Mo-InGaAs-InP avant croissance

Figure 4.17 : Croissance de nanotubes stoppée prématurément par empoisonnement du catalyseur

La photo MEB de la Figure 4.17 révèle que la catalyse des nanotubes débute mais est stoppée après quelques minutes à cause d'un empoisonnement du catalyseur. En effet le sommet des nanotubes est arrondie: c'est une forme incohérente avec une croissance typique Acétylène-vapeur d'eau [voir comparaison en Figure 4.18]. Leur taille n'excède pas 800 nm. Pour cette température et ce temps de croissance les nanotubes devraient approcher les 2,5 µm.

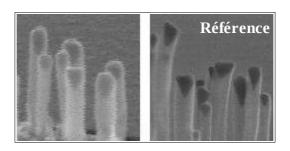


Figure 4.18 : Image de gauche: sommet arrondi, catalyseur empoisonné

Image de droite: sommet facetté (référence)

Pendant la croissance, les espèces composantes de l'InGaAs et de l'InP diffusent vers le Molybdène. La preuve est apportée par l'analyse Auger [Figure 4.19] qui indique la présence importante d'Indium situé à l'interface TiN - Molybdène. Mais aussi du Phosphore qui, petit à petit, a empoisonné le Nickel en diffusant à travers le TiN. La croissance s'est finalement stoppée prématurément.

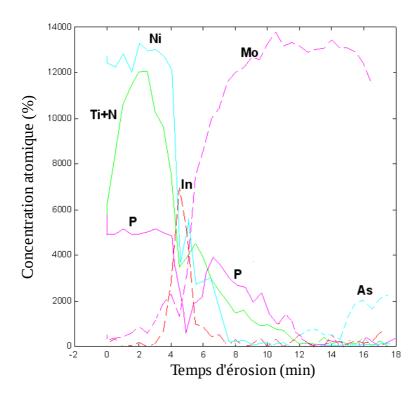


Figure 4.19 : Analyse Auger: profil en profondeur révélant la présence d'Indium à l'interface TiN-Mo et des traces de Phosphore dans le Nickel

Nous venons de voir avec les deux cas précédents que le Molybdène est un masque résistant à la gravure de type RIE pendant la croissance de nanotube. Néanmoins, il ne peut pas servir comme couche mince dans la réalisation de la barrière de diffusion à cause de son rôle prépondérant dans l'inter-diffusion avec les composés III-V lorsqu'ils sont soumis à des fortes températures.

Finalement, tous ces résultats nous ont permis de converger vers une solution apparemment idéale. Elle combine:

- une barrière de diffusion plus 'épaisse' avec peu de défauts: 50 nm de TiN
- une passivation en Silice (50 nm) qui protège tout le substrat
- une couche mince en Molybdène (50 nm) pour écouler les charges de surface (pendant la croissance).

La Figure 4.20 présente cet empilement: Nickel(7 nm) – TiN(50 nm) – InGaAs(100 nm) - InP(substrat).

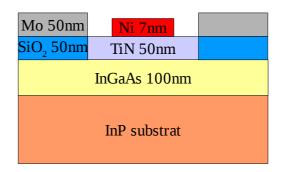
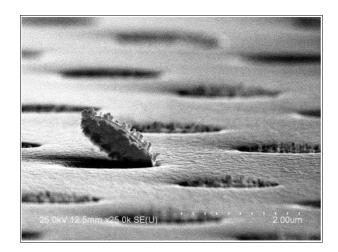


Figure 4.20 : Schéma en coupe de l'empilement Ni-TiN-InGaAs-InP avant croissance

Après un essai de croissance de nanotubes, le résultat obtenu est surprenant. Nous découvrons sur les images MEB [Figure 4.21] que le TiN n'adhère pas sur l'InGaAs. Les dépôts de Ni/TiN sont quelquefois soulevés, laissant place à des ouvertures dans le substrat qui subissent alors une gravure [Figure 4.22]. Certains plots 'gonflent' [Figure 4.23] tandis que d'autres laissent place à des bulles d'Indium [Figure 4.24].



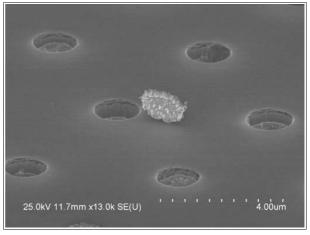
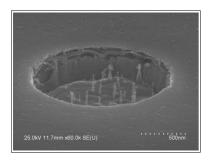


Figure 4.21 : Sous fortes contraintes, les plots de Ni/TiN sont arrachés





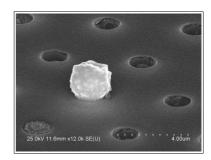


Figure 4.22 : Gravure de l'ouverture une fois le plot de Ni/TiN arraché

Figure 4.23 : 'Gonflement' du substrat au niveau d'une ouverture

Figure 4.24 : Bulle d'Indium à l'emplacement d'un plot

Cette solution qui paraissait idéale est en réalité celle qui donne les résultats les plus inattendus. Cependant elle nous apporte une information importante:

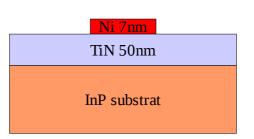
• **Une couche mince de TiN n'adhère pas sur de l'InGaAs.** Une couche d'accroche, comme du Titane, pourrait être déposée, mais ce serait revenir au problème de l'inter-diffusion Métal-InGaAs (voir les résultats avec le Molybdène précédemment étudiés). C'est pour cette raison que l'InGaAs N+ a été remplacé par de l'InP N+ dans le procédé final. L'adhérence du TiN sur ce matériau a pu être vérifiée de façon satisfaisante.

Nous retiendrons de touts ces premiers résultats que :

- Le Molybdène, comme d'autres métaux tel que le Titane-Tungstène, sont des vecteurs à l'exo-diffusion des espèces lorsqu'ils sont soumis aux températures de croissance des nanotubes.
- Le TiN déposé en film mince de 15 nm, n'est pas suffisamment épais pour jouer parfaitement le rôle de barrière de diffusion.
- Le TiN a une très mauvaise adhérence sur l'InGaAs.

Ainsi, la dernière solution envisagée, a été de maintenir l'épaisseur de la couche de TiN à 50 nm (présence de peu de défauts) mais cette fois ci déposée sur de l'InP N+ (dont l'adhérence a été préalablement vérifiée). Un empilement simplifié: Nickel(7 nm) – TiN(50 nm) - InP(substrat) [Figure 4.25] a été réalisé puis placé dans le réacteur de croissance avec les conditions inchangées: $550 \, ^{\circ}\text{C} - 40 \, \text{minutes} - (\text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O})$. Le Molybdène et la Silice ont été écartés de cet empilement, car le TiN de 50 nm devrait jouer à lui seul une barrière de diffusion efficace sur tout le substrat (rôle de la Silice) et écouler les charges (rôle du Molybdène).

Le résultat après croissance [Figure 4.26] est concluant. Les nanotubes sont semblables à ceux crus sur la Silice [Figure 4.8]. Les nanotubes sont verticaux, leur taille avoisine les 2 μ m, et ils ont un sommet facetté.



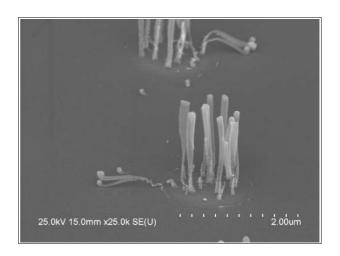


Figure 4.25 : Schéma en coupe de l'empilement Ni-TiN-InP avant croissance

Figure 4.26 : Croissance de nanotubes de carbone sur TiN 50 nm

Le profil en profondeur de l'analyse Auger [Figure 4.27], réalisé après croissance, met en évidence l'efficacité du dépôt de TiN qui joue parfaitement son rôle de barrière de diffusion.

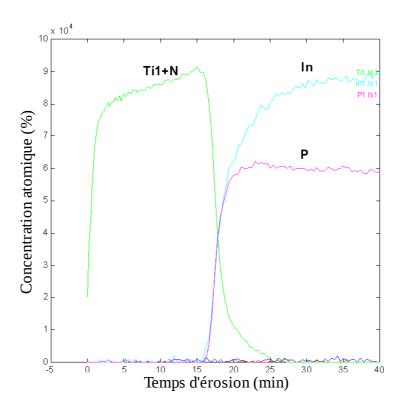


Figure 4.27 : Analyse Auger - profil en profondeur : le TiN comme barrière de diffusion

Finalement le TiN déposé en film mince de 50 nm (sur de l'InP) sera retenu comme barrière de diffusion dans la suite de la réalisation des photocathodes.

4.1.3.3 Le Nitrure de Titane-Tungstène: TiWN

Le TiWN est une alternative au TiN. Sa résistivité est légèrement plus grande: 0,7 Ω.cm, mais ce désavantage est contre balancé par sa caractéristique de mouillage avec le Nickel plus importante. Cela permet d'obtenir des agrégats de Nickel plus petits pendant la phase de nucléation de la croissance. Comme un agrégat catalyse un nanotube (voir Chapitre 1), les nanotubes auront un diamètre plus fin. C'est ce que l'on peut vérifier en déposant sur un substrat d'InP: 50 nm de TiWN puis 7 nm de Nickel [Figure 4.28 et Figure 4.29].



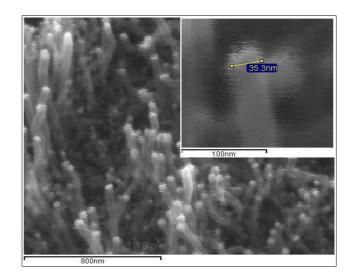


Figure 4.28 : Schéma en coupe de l'empilement Ni-TiWN-InP avant croissance

Figure 4.29 : Croissance de nanotubes de carbone sur TiWN 50 nm

La mesure du diamètre des nanotubes est d'environ 35 nm. En comparant avec une croissance réalisée sur TiN, nous obtenons 80 nm.

4.1.4 La gravure des photodiodes mésas

Après le dépôt de la barrière de diffusion (d'épaisseur 50 nm), les photodiodes sont gravées en mésas par ICP (voir le Chapitre 2 pour plus de détails). Un réseau de diodes P-i-Ns mésas de 1,5 µm de haut et 3 µm de diamètre au pas de 5µm est ainsi réalisé. Le schéma de la Figure 4.30 présente le résultat obtenu pour 3 P-i-Ns:

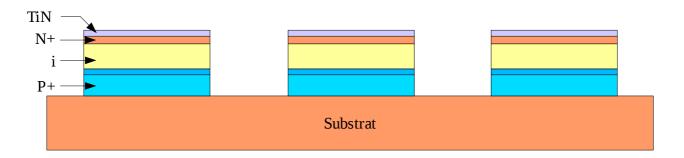


Figure 4.30 : Schéma des photodiodes P-i-Ns gravées (h = 1,5 \mum , \phi = 3 \mum et pas = 5 \mum)

4.1.5 La passivation des photodiodes

Les photodiodes gravées en mésas (voir aussi Chapitre 2) doivent être passivées / protégées pour :

- Bloquer les fuites qui pourraient se produire sur la périphérie des mésas entre les couches P+, i et N+ lors de leur mise sous tension.
- Empêcher l'éxo-diffusion des matériaux III-V pendant l'étape de croissance des nanotubes.

Cette passivation n'est donc pas aussi simple à réaliser en comparaison des photodiodes classiques, elle doit ici répondre à un critère supplémentaire:

'être compatible avec un procédé de croissance de nanotubes de carbone'

C'est à dire, la passivation doit :

- Résister au bombardement ionique à hautes températures (entre 550 °C et 650 °C). Dans le cas contraire, le substrat sera gravé et la croissance de nanotubes échouera de la même façon qu'une barrière de diffusion inefficace (voir le premier essai avec le TiN).
- Ne pas être constituée par des dépôts diélectriques épais à caractère très résistif pour ne pas modifier la polarisation appliquée sur le substrat pendant la croissance des nanotubes et ainsi ralentir ou même arrêter leur croissance.

Différentes solutions ont été réalisées. Nous présentons ici les trois principales.

4.1.5.1 La Mono-couche de Silice

La Silice (SiO₂) déposée par PECVD à 340 °C présente de bonnes caractéristiques diélectriques, de tenue en températures et une bonne résistance à la gravure ionique réactive. De plus, nous avons vu précédemment [Figure 4.9] qu'elle joue parfaitement son rôle de barrière de diffusion. Son seul point faible se trouve dans son incapacité à recouvrir uniformément des structures en relief, telles que des mésas, avec un dépôt de 50 nm voir 100 nm d'épaisseur.

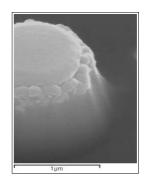


Figure 4.31 : Mésa passivé par 50 nm de SiO₂

Par exemple, un dépôt de 50 nm sur une photodiode mésa de 1 µm de haut [Figure 4.31] illustre bien le problème: d'importants défauts sont visibles tout le long de la périphérie supérieure du mésa. Nous pourrions épaissir le dépôt mais dans la limite des 200 nm. Au delà le substrat devient trop résistif et la croissance des nanotubes est considérablement ralentie. Toutefois, même avec cette épaisseur, nous ne serions pas certain que de petits défauts ne persistent pas. Finalement le mono-couche de Silice n'est pas une passivation satisfaisante.

4.1.5.2 La Bi-couche: Silice - Nitrure de Silicium

Nous venons de voir que la Silice n'est pas la solution idéale pour passiver correctement les photodiodes. Néanmoins, nous retiendrons sa qualité de résistance à la gravure.

Un autre matériau utilisé pour la passivation est le Nitrure de Silicium (Si_3N_4). Il possède les critères inverses de ceux de la Silice mis à part l'aspect diélectrique. Déposé par PECVD à 250 °C dans des conditions de dépôts optimisés, son taux de recouvrement sur des structures en relief est très bon mais il est moins résistant à la gravure ionique. C'est à cause de cette dernière caractéristique que son utilisation en mono-couche ne peut pas convenir.

Cependant, une bi-couche de Silice sur Nitrure de Silicium permet d'obtenir une passivation qui (dans cet ordre de dépôt seulement) combine avantageusement les 'défauts' et les qualités de ces deux diélectriques:

- L'uniformité de la passivation est assurée pas le Nitrure de Silicium
- La résistance à la gravure ionique est assurée par la Silice

La réalisation de cette bi-couche $SiO_2(100 \text{ nm}) - Si_3N_4(100 \text{ nm})$ [Figure 4.32] donne des résultats très satisfaisants de façon reproductible. Les Figure 4.33 et Figure 4.34 mettent en avant respectivement l'uniformité de la passivation (sur les flancs, et sur le sommet des mésas) et détaillent les deux dépôts.

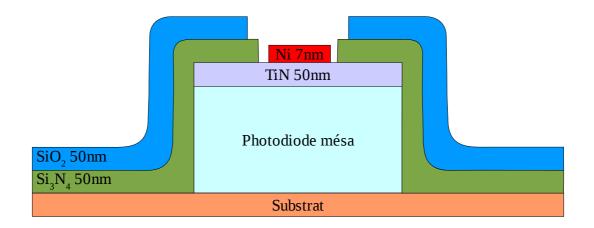


Figure 4.32 : Schéma en coupe de la bi-couche: Silice - Nitrure de Silicium

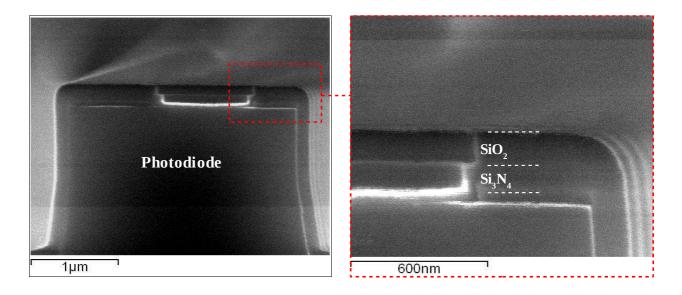


Figure 4.33 : Vue en coupe d'une photodiode passivée par la bi-couche

Figure 4.34 : Détail de la passivation $(SiO_2 - Si_3N_4)$

Notons sur ces deux dernières images MEB, que des ouvertures ont été réalisées aux sommets de chaque photodiode (voir paragraphe suivant) jusqu'au TiN (zone blanche et brillante au fond de l'ouverture). Un dépôt de Nickel suivi d'un lift-off nous permet de soumettre l'échantillon à un essai de croissance de nanotubes de carbone. La puce est placée dans le réacteur de croissance PECVD à 575 °C pendant 30minutes, sous vapeurs d'isopropanol (IPA) et d'eau (H₂O).

Les Figure 4.35 et Figure 4.36 présentent le résultat obtenu. Les nanotubes ont cru de façon droite et ont tous une taille quasi uniforme d'environ 2,2 µm [Figure 4.36].

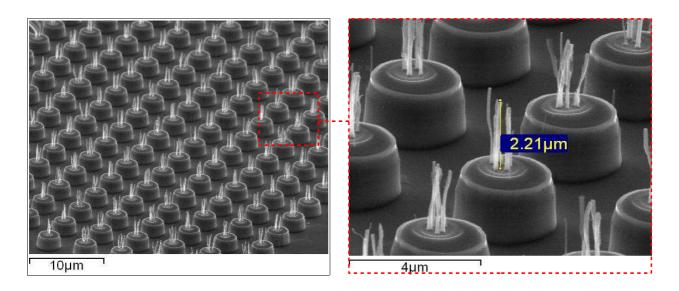


Figure 4.35 : Croissance de nanotubes sur les Figure 4.36 : Zoom sur quelques mésas et mesure photodiodes P-i-Ns de la hauteur des nanotubes

Cependant, nous pouvons remarquer que les mésas ont subi une légère gravure de leur passivation au niveau de leur périphérie supérieure. La Figure 4.37 permet de mieux s'en rendre compte.

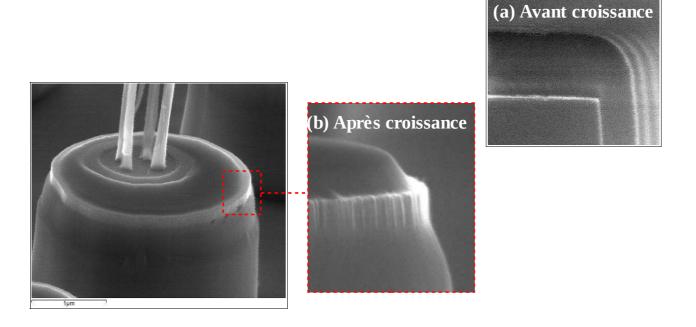


Figure 4.37 : Bord du mésa gravé par les ions lors de la croissance des nanotubes (a) – (b) : Comparaison Avant-Après l'étape de croissance respectivement

Le zoom de la Figure 4.37 (b) met en évidence les effets de la gravure ionique présente dans le réacteur de croissance. Ici, la bi-couche a d'abord été gravée puis le TiN mis à nu a servi de masque sur environ 100 nm. Les stries verticales, que nous pouvons apercevoir, sont révélatrices d'une gravure le long des grains qui composent le TiN.

La gravure se fait préférentiellement sur le bord des photodiodes car la polarisation appliquée (pendant l'étape de croissance) sur les mésas induit une réorganisation des équipotentielles de façon plus dense à cet endroit. Les lignes de champ sont modifiées en conséquence. Les ions convergent plus fortement vers ce bord anguleux. Cet effet de bord illustré par la simulation Matlab en Figure 4.38 permet de comprendre simplement la cause de la gravure ionique.

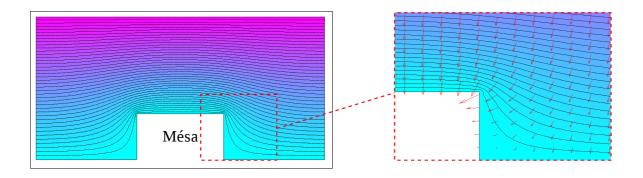


Figure 4.38 : Gauche: simulation des équipotentielles dans le cas d'un mésa

Droite: Agrandissement d'un bord avec représentation des équipotentielles et des lignes de champ (flèches rouges)

Cette gravure pourrait causer d'importantes fuites et dégrader les performances des photodiodes. Mais ce problème peut être résolu en modifiant légèrement les paramètres de croissance des nanotubes. Il est en effet possible d'avoir des conditions de croissance moins 'agressives'. Nous verrons dans la partie 'La croissance des nanotubes' les résultats.

Une autre solution est la réalisation d'une tri-couche (développée dans le paragraphe suivant) qui pourrait être une passivation très robuste.

Toutefois, c'est cette passivation par bi-couche qui sera retenue comme solution dans le procédé de fabrication final des photocathodes.

4.1.5.3 La Tri-couche: Molybdène - Silice - Nitrure de Silicium

Dans l'étude des barrières de diffusion, nous avions utilisé un dépôt en couche mince de Molybdène pour écouler les charges pendant l'étape de croissance des nanotubes. Mais nous avions surtout noté que ce métal était un très bon masque à la gravure ionique.

Pourquoi ne pas se servir de cette propriété pour éviter la gravure périphérique des mésas? Ainsi nous avons décidé de réaliser et de tester dans les conditions de croissance la tri-couche: $Mo(100 \text{ nm}) - SiO_2(100 \text{ nm}) - Si_3N_4(100 \text{ nm})$ [Figure 4.39].

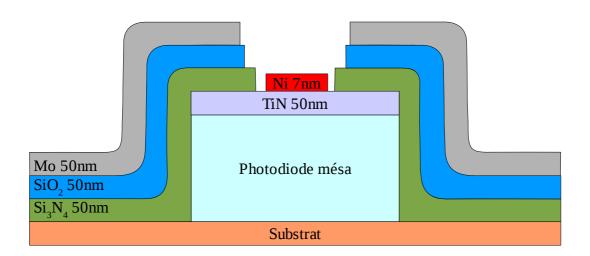


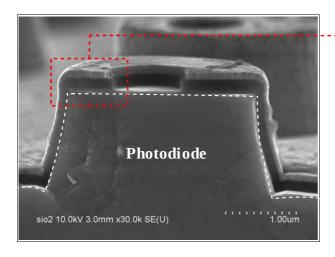
Figure 4.39 : Schéma en coupe de la tri-couche: Molybdène - Silice - Nitrure de Silicium

Cette passivation comporte de multiples atouts:

- Le Molybdène sert de masque à la gravure ionique
- Le Molybdène écoule parfaitement les charges pendant la croissance
- Le Molybdène peut servir comme couche réfléchissante dans le cas de l'éclairage face arrière de la photocathode ou être facilement retiré après l'étape de croissance par un solution chimique d'ANPE (si l'on constate des court-circuits 'nanotube-Molybdène', par exemple)
- Tous les avantages de la bi-couche SiO₂ Si₃N₄ sont conservés

En contre partie, cette tri-couche demande plus d'étapes technologiques que la bi-couche; sa mise au point est plus complexe. Il faut d'abord réaliser la bi-couche de SiO_2 - Si_3N_4 puis déposer le Molybdène par pulvérisation (dans notre cas, nous avons utilisé un bâtit d'ion beam etching (IBE) en mode pulvérisation). Ensuite, dans le procédé de réalisation des photocathodes il faudra ouvrir les sommets des mésas jusqu'au TiN (voir § suivant) et déposer puis lifter le Nickel.

Les Figure 4.40 et Figure 4.41 nous présentent la réalisation de cette tri-couche. Le résultat que nous obtenons est concluant. Nous devons maintenant vérifier son comportement après un essai de croissance de nanotubes.



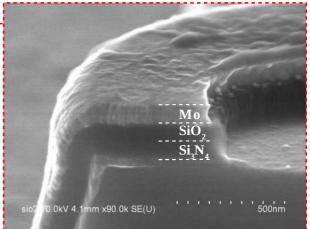
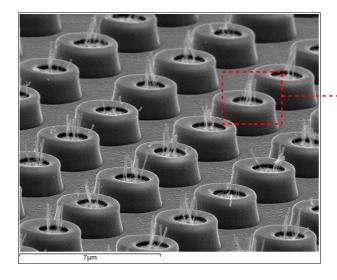


Figure 4.40 : Vue en coupe d'une photodiode passivée par la tri-couche

Figure 4.41 : Détail de la passivation (Mo-SiO₂- Si₃N₄)

L'échantillon est placé dans le réacteur de croissance PECVD à 575 °C pendant 30 minutes, sous vapeurs d'isopropanol (IPA) et d'eau (H_2O) . Les Figure 4.42 et Figure 4.43 illustrent le résultat.



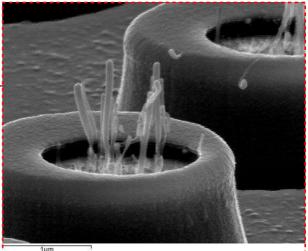


Figure 4.42 : Croissance de nanotubes sur les photodiodes P-i-Ns

Figure 4.43 : Détail de la base des nanotubes

Les bords des mésas sont intacts. Le Molybdène a parfaitement masqué la gravure ionique. En revanche, les nanotubes ont poussé mais leur hauteur n'est pas homogène et leur pied est affiné. Ce résultat surprenant au niveau du pied des nanotubes s'explique par une légère gravure due au fort flux ionique. Les mésas recouverts de Molybdène et les nanotubes sont parfaitement conducteurs.

Lorsqu'un champ est appliqué, les lignes de champ et les équipotentielles sont localement réorganisées sous l'effet de pointe des mésas et des nanotubes de carbone. Cette modification provoque une convergence des ions vers les mésas et la base des nanotubes comme l'illustre la Figure 4.44.

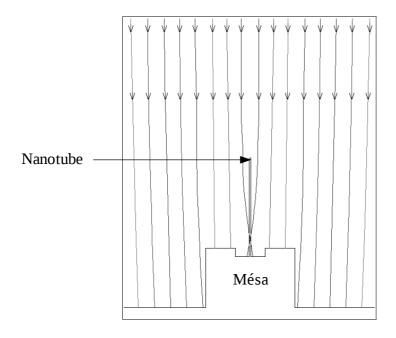


Figure 4.44 : Sous champ, les ions convergent vers le mésa et la base du nanotube

L'utilisation de cette tri-couche avec des conditions de croissance actuelles (champs appliqués importants et vapeurs d'IPA + H_2O) ne peut pas convenir au procédé final de réalisation des photocathodes. Nous utiliserons donc la bi-couche précédemment mise en œuvre.

4.1.6 Alignement des ouvertures

Nous avons détaillé précédemment le rôle important de l'association P-i-Ns-Nanotubes de carbone pour réaliser des photocathodes. Les nanotubes de carbone sont localisés sur chaque mésa, en contact avec la couche N+ des photodiodes (via l'interface en TiN). Pour réaliser cette association nous devons donc déposer, de façon localisée, du Nickel sur le TiN au sommet de chaque mésa. Il est donc nécessaire de graver dans la passivation (bi-couche) des ouvertures au sommet de chaque mésa et déboucher sur la couche de TiN.

Pour réaliser cette étape, nous utilisons un procédé de lithographie aligné pour localiser l'ouverture au centre des mésas. Le diamètre de l'ouverture réalisée dépendra du choix de la lithographie: optique (~1 µm) ou électronique (100-400 nm). Ensuite une étape de gravure permet d'atteindre le TiN. Le Nickel peut ensuite être déposé. Selon le type de lithographie et donc du diamètre de l'ouverture réalisé, le volume de Nickel déposé varie. Nous obtiendrons donc plusieurs nanotubes par plot ou un seul (voir aussi Chapitre 1).

Nous détaillons ci dessous les deux procédés de lithographie: optique et électronique.

4.1.6.1 Lithographie optique

Le procédé de lithographie optique permet de réaliser des ouvertures jusqu'à 1 µm de diamètre à l'aide d'un masque dans une résine photosensible.

Le réseau de mésas, comprenant la barrière de diffusion en TiN, est passivé par la bi-couche [Figure 4.45](a). La résine est ensuite déposée (b), puis des UVs (λ_{UV} = 248 nm) insolent cette résine à travers un masque de trous (réseau de trous de ϕ = 1 µm) (c). Ce masque est préalablement aligné sur les mésas grâce à des croix d'alignements situées tout autour de l'échantillon. Cet alignement garantit la position des trous au centre de chaque mésa. Cette étape difficile nécessite un savoir faire particulier car l'alignement est réalisé avec une erreur inférieure à 700 nm, uniquement à l'œil!

Enfin la résine est 'développée' : une solution chimique attaque de façon sélective la résine exposée aux UVs. Nous obtenons ainsi des trous localisés au sommet de chaque mésa (d). Il ne reste plus qu'à ouvrir la passivation au ¾ de sa profondeur par une gravure anisotrope, de type RIE, puis terminer la gravure par une attaque chimique, type HF (Acide Fluorhydrique) (e) et [Figure 4.46]. Cette technique (gravure sèche suivie d'une gravure humide) permet d'éviter toute contamination du TiN par des agents présents dans le plasma RIE (Fluor, Soufre...) et toute gravure involontaire par les ions du plasma. Enfin le Nickel est déposé par lift-off (f). Le lift-off consiste à déposer le Nickel par évaporation sur tout l'échantillon puis retirer la couche de résine. Au final, ce procédé permet de déposer du Nickel uniquement dans les ouvertures.

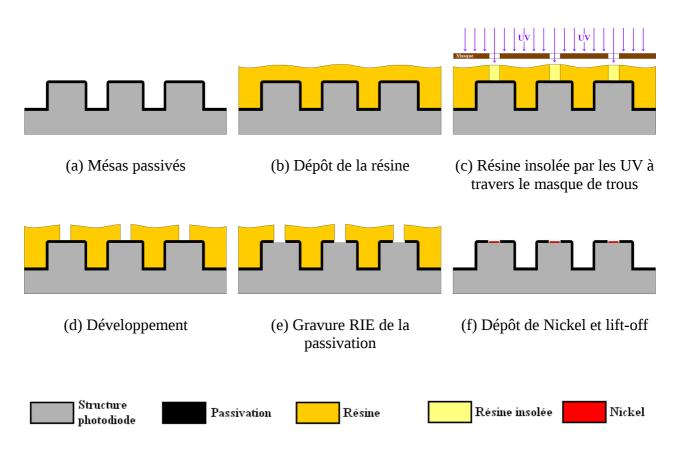


Figure 4.45 : Étapes technologiques permettant de déposer le Nickel au sommet des mésas de façon localisée

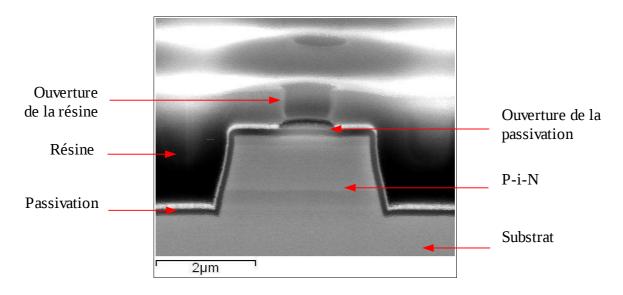


Figure 4.46 : Vue en coupe d'une photodiode à l'étape de : Gravure de la passivation

4.1.6.2 Lithographie électronique

Le procédé de lithographie électronique permet de réaliser des ouvertures inférieures au micron à l'aide d'un masque numérique et d'une résine électron-sensible.

Le masque numérique est réalisé par un fichier informatique qui détaille toutes les coordonnées (positions, dimensions) des trous à réaliser en lithographie.

Sur le réseau de mésas passivés par la bi-couche [Figure 4.48](a), la résine est déposée (b) , l'étape de lithographie peut commencer. Pour garantir le centrage des trous sur les mésas, le faisceau d'électrons doit être préalablement aligné par rapport au réseau de mésas. Trois croix sur le substrat permettent de définir un repère $\{X,Y\}$ et une origine. Une fois l'étape d'alignement réalisée, le substrat se déplace selon X et Y en reproduisant le masque numérique, sous le faisceau d'électrons pour réaliser la lithographie (réseau de trous de ϕ = 300 nm). Le faisceau insole ainsi la résine de façon localisée (c). Les croix sont réalisées par gravure du substrat en même temps que les mésas. Ces gravures, profondes de 1,5 µm dans le substrat, suffisent pour être détectées automatiquement par le faisceau électronique comme repères. Le bon contraste, donné par l'acquisition des électrons rétro-diffusés au sommet et au pied de la gravure comme l'illustre la Figure 4.47 l'atteste.

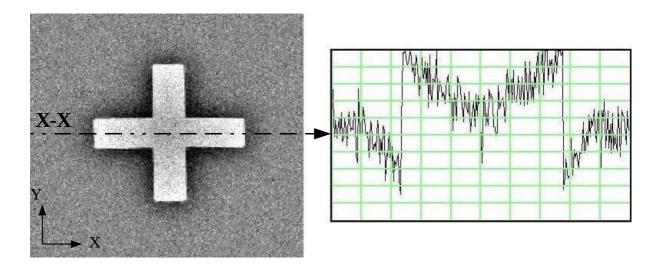


Figure 4.47 : Image de la détection d'une croix par le faisceau d'électrons et graphique de son contraste selon X-X

Ensuite la résine est 'développée': une solution chimique attaque de façon sélective la résine exposée aux électrons. Nous obtenons ainsi des trous localisés au sommet de chaque mésa (**d**), [Figure 4.49]. L'épaisseur de résine étant très mince au sommet des mésas*, il faut d'abord la recuire 5 minutes à 110 °C. La résine devient ainsi plus résistante face à la gravure ionique réactive utilisée pour ouvrir la passivation au ¾ de sa profondeur. Le ¼ restant est alors éliminé par une attaque chimique de type HF (Acide Fluorhydrique) (**e**). Enfin le Nickel est déposé par lift-off (**f**).

151

-*

^{*} Par rapport à la résine utilisée en lithographie optique, la résine électron-sensible se dépose ici en couche plus fine. Le taux de recouvrement au sommet des mésas est donc moins bon.

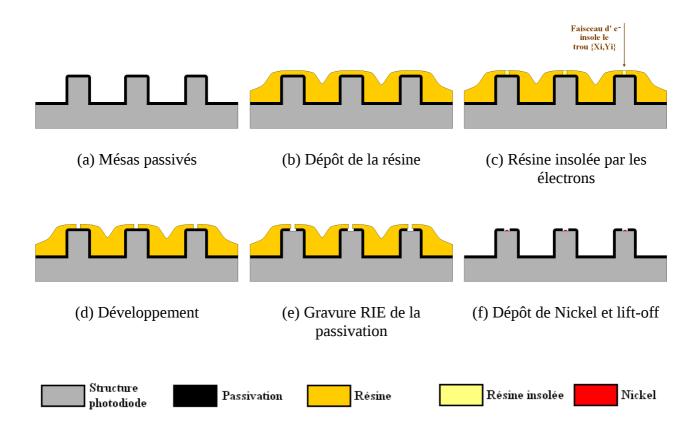


Figure 4.48 : Étapes technologiques permettant de déposer le Nickel au sommet des mésas de façon localisée

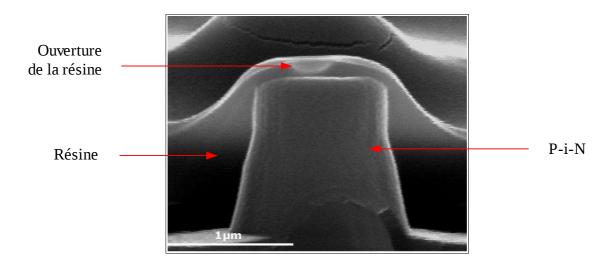


Figure 4.49 : Vue en coupe d'une photodiode à l'étape de : Développement

4.1.7 La croissance des nanotubes de carbone

La croissance de nanotubes de carbone est la dernière étape dans le procédé de réalisation des photocathodes. La technique utilisée est celle de la croissance orientée verticalement (voir aussi Chapitre 1) à l'aide d'un réacteur PECVD [Figure 4.50] développé au LPICM de l'école Polytechnique.

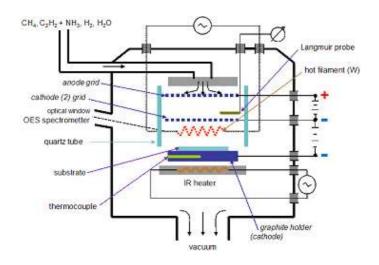


Figure 4.50:Schéma du réacteur PECVD

Les choix de la chimie utilisée, de la température et du temps de croissance sont des paramètres très importants car ils influent fortement sur le résultat final.

Une chimie trop agressive gravera la passivation des photodiodes. Une trop forte température va dégrader les matériaux III-V (exo-diffusion des espèces ou diffusion des dopants) (voir 'Les barrières de diffusion 'et 'Évolution du courant selon la température de recuit simulant la croissance des nanotubes '). Un temps de croissance mal adapté donnera des nanotubes de petites tailles si le temps est trop court ou, au contraire, exposera l'échantillon trop longtemps au bombardement ionique. Il est donc nécessaire de trouver un bon compromis entre toutes ces variables.

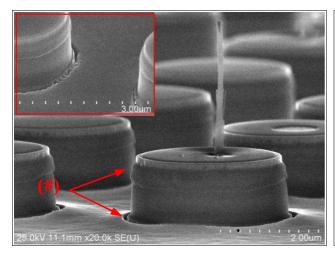
Nous détaillons chaque paramètre dans les paragraphes suivants.

4.1.8 Le choix de la chimie de croissance

4.1.8.1 Acétylène et vapeur d'eau ou Iso-propanol et vapeur d'eau

Afin de déterminer la chimie la plus adaptée à la croissance de nanotubes sur les photocathodes, nous avons réalisé deux échantillons identiques. Ils ont été ensuite soumis à une croissance de nanotubes en présence de $C_2H_2+H_2O$ et $IPA+H_2O$ respectivement. Dans les deux cas la température de croissance est de 600 °C et le temps de croissance de 30 minutes.

Une observation au microscope électronique (MEB) permet de comparer les deux échantillons. Voici les résultats:



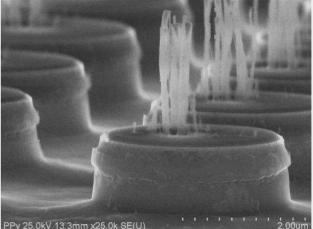


Figure 4.51 : Croissance $C_2H_2+H_2O-600^{\circ}C$ 30 minutes

Figure 4.52 : Croissance IPA+H₂O – 600°C 30 minutes

Nous remarquons que la chimie $C_2H_2+H_2O$ attaque plus fortement la passivation. La photo Figure 4.51 et son encart, révèlent une gravure importante au pied et au sommet du mésa (#). En comparaison, la chimie IPA+ H_2O semble plus 'douce' [Figure 4.52].

Par la suite, nous utiliserons donc une croissance en présence d'Iso-propanol et de vapeur d'eau.

4.1.9 Le choix de la température de croissance

Au Chapitre 2, nous avons étudié les effets d'un recuit thermique simulant la croissance de nanotubes sur les photodiodes. Nous avons montré que la dégradation du courant d'obscurité engendré par ce type de recuit était encore acceptable pour une température de 600 °C (pendant 30 minutes). Les matériaux ne sont pas dégradés, seul le dopant (Zinc) diffuse légèrement sur environ 40 nm. Une analyse SIMS réalisée sur un échantillon témoin a permis de mettre en évidence ce phénomène de diffusion (voir § 'Épitaxie des couches P+, Intrinsèque et N+ ' de ce Chapitre). La diffusion à 600 °C pendant 30 minutes est parfaitement contrôlée grâce à une couche tampon.

C'est donc cette température qui sera choisie dans le procédé final de réalisation des photocathodes.

4.1.10 Le choix du temps de croissance

Le choix du temps de croissance n'est pas un paramètre aussi facile qu'il parait à déterminer dans la réalisation des photocathodes III-V. Il ne se limite pas seulement à une valeur correspondante à une taille de nanotubes connaissant la vitesse de croissance de ceux ci par minute. Nous devons aussi tenir compte de:

• la vitesse de gravure des ions qui endommagent la passivation (bi-couche)

• le temps d'exposition de l'échantillon à une température de 600 °C qui impacte la diffusion des dopants

Finalement, un bon compromis (taille des nanotubes / gravure de la passivation / temps d'exposition) se trouve pour un temps de 30 minutes. Les nanotubes mesurent environ 2,5 μ m (nous respectons alors la loi: $Pas = 1,25 \times h_{nanotube}$; 5 μ m = 1,25 \times (2,5 μ m + 1,5 μ m)), la passivation sera très légèrement gravée (voir § précédent) et la diffusion du dopant (Zinc) contrôlée (voir § 'Épitaxie des couches P+, Intrinsèque et N+ ' et 'Le choix de la température de croissance ' de ce Chapitre)

4.1.11 Le traitement anti-reflet

Un traitement Anti-Reflet (AR) permet un gain d'environ 25% sur le rendement quantique des photodiodes (voir le Chapitre 2). Cet AR est une bi-couche de $TiO_2 - SiO_2$ dont les épaisseurs sont choisies pour obtenir un pourcentage de réflexion minimum à 1,55 µm. Ce minimum de réflexion se se situe à $\frac{\lambda}{4}$ soit une épaisseur de : $\frac{1550}{4} = 387$ nm . L'AR déposé pour les photocathodes a une épaisseur proche de l'optimum: 341 nm. Son pourcentage de réflexion est inférieur à 0,3% à 1550 nm [Figure 4.53]. Notons que cet AR est déposé après la croissance des nanotubes car il constitue une couche résistive qui pourrait perturber la polarisation du substrat pendant la croissance. Le dépôt se faisant pas PECVD, il suffit de retourner l'échantillon sur un support troué comme le présente l'encart de la Figure 4.53.

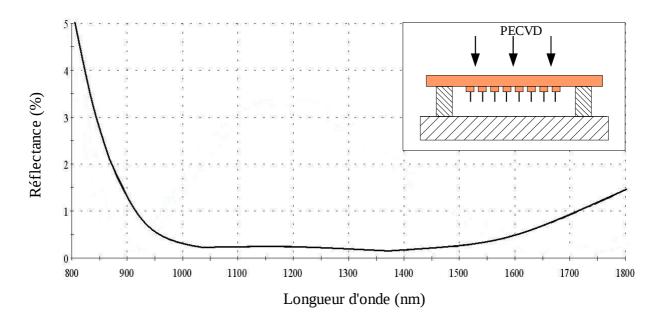


Figure 4.53 : Mesure du pourcentage de réflexion de l'AR en fonction de la longueur d'onde

Encart : Positionnement de l'échantillon pour le dépôt de la bi-couche

4.1.12 Procédé technologique définitif pour la photocathode

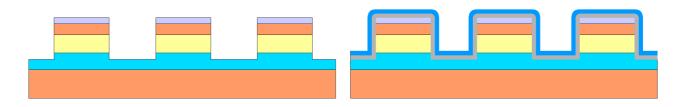
Nous résumons dans cette partie l'ensemble du procédé technologique aboutissant à la réalisation de photocathodes à base de nanotubes de carbone sur substrat semi-conducteur III-V.

Cette réalisation, qui nécessite environ deux mois d'exécution, a pu être menée à terme grâce à des fortes collaborations avec le III-V Lab., pour la réalisation des structures P-i-Ns et le LPICM pour la croissance de nanotubes de carbone.

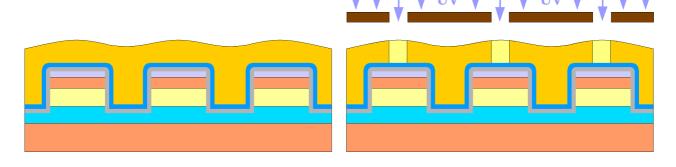
Notons que la couche d'InP Tampon n'est pas représentée sur les schémas suivants pour plus de clarté.



- 1 : Épitaxies des couches P+, i , N+ et désoxydation de l'InP de surface
- 2 : Dépôt de 50 nm de TiN par pulvérisation

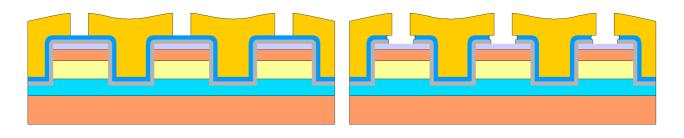


- 3 : Gravure des mésas par ICP (h = 1,5 μ m, ϕ = 3 μ m, pas = 5 μ m)
- 4 : Passivation bi-couche SiO₂/Si₃N₄



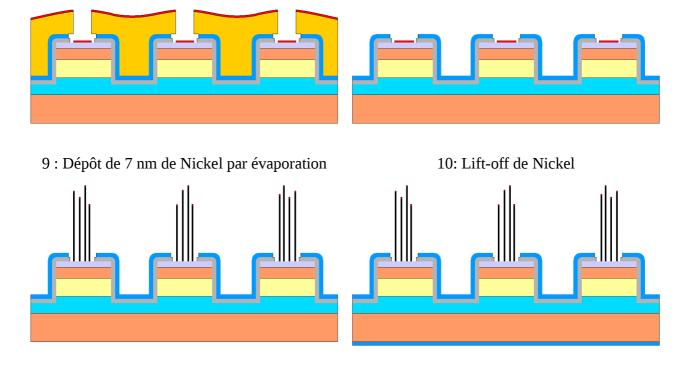
5 : Résinage

6 : Lithographie optique (ϕ = 1 μ m)



7 : Développement de la résine isolée

8 : Gravure de la passivation par RIE puis HF



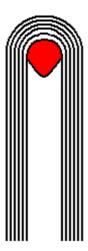
11 : Croissance de nanotubes (600 °C – 30 min – IPA + H_2O)

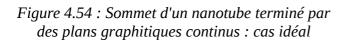
12 : Dépôt de l'anti-reflet TiO_2 - SiO_2

4.2 La technique de recuit post-croissance

4.2.1 Intérêt et réalisation

Les nanotubes de carbone crus par PECVD ont une qualité cristalline moins bonne que ceux déposés par décharge électrique. La technique de croissance utilisée oxyde fortement le catalyseur de Nickel qui termine le sommet des nanotubes. De ce fait, les sommets des nanotubes sont très déstructurés et ne présentent pas de calotte graphitique continue [Figure 4.54 et Figure 4.55]. Des analyses au microscope à transmission (TEM) complétées par une analyse de spectrométrie par perte d'énergie des électrons (EELS) ont révélé la présence désordonnée d'oxyde de Nickel (NiO & NiO $_x$ H $_y$) et de petits plans graphitiques au sommet des nanotubes [Figure 4.56].





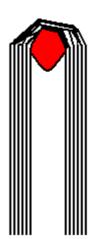


Figure 4.55 : Sommet d'un nanotube après croissance (notre cas)

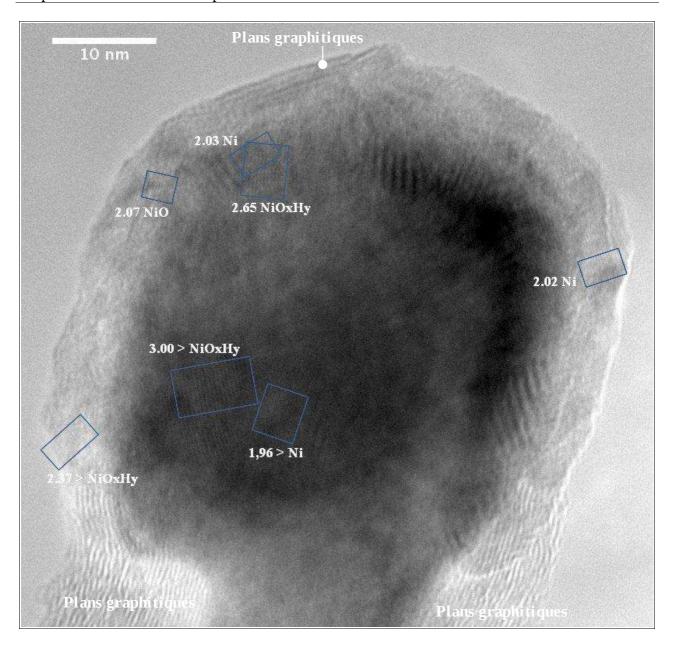


Figure 4.56 : Image TEM haute résolution du sommet d'un nanotube et analyse chimique EELS

Ces défauts structurels affectent la conduction électrique des nanotubes. L'oxyde de Nickel apporte une résistance supplémentaire à l'émission des électrons. Le courant émis par les nanotubes est alors bridé ce qui se traduit par une saturation de l'émission de champ.

Un recuit LASER a ainsi été mis au point afin d'améliorer la qualité cristalline aux sommets des nanotubes. Ce procédé s'est imposé de lui même, car un recuit dans un four à 900 °C sous vide, identique à celui décrit par E. Minoux [thèse], détruirait en totalité les matériaux III-V constituant les photodiodes. Le recuit LASER sous vide (~5.10⁻⁵ mbar) consiste donc à reformer une structure graphitique au sommet des nanotubes par un dépôt local d'énergie, bref et intense, qui va 'recristalliser' les plans graphitiques tout autour de la particule de Nickel. Ce dépôt est réalisé par une

impulsion LASER de15 ns apportant une énergie de 50 mW provenant d'un LASER YAG triplé (λ = 355 nm). Les Figure 4.57 et Figure 4.58 illustrent le banc de recuit.

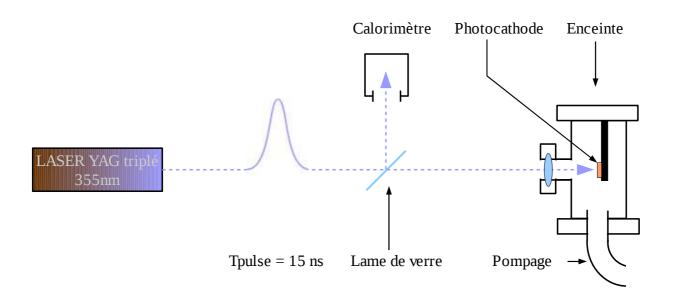


Figure 4.57 : Schéma du banc de recuit LASER sous vide

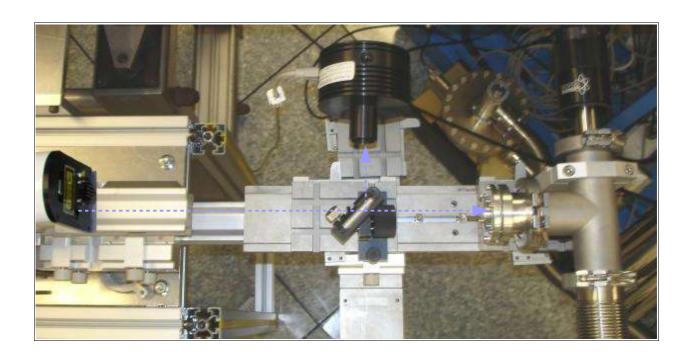


Figure 4.58: Photo du banc de recuit LASER

Après recuit LASER, la géométrie du catalyseur de Nickel est transformée. L'aspect facetté a laissé la place à un forme plus arrondie comme le montrent les images MEB suivantes [Figure 4.59]:

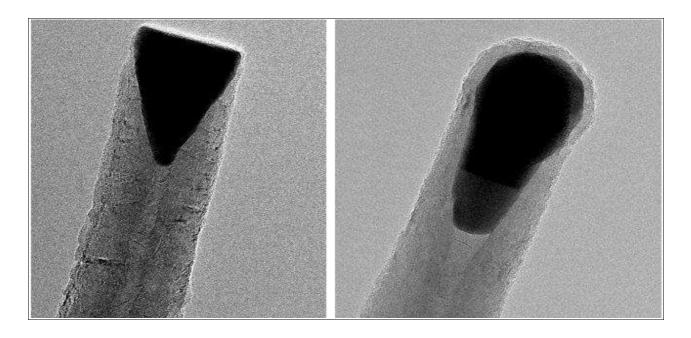


Figure 4.59 : Images TEM du sommet des nanotubes avant et après recuit LASER

C'est d'ailleurs grâce à cette transformation, que nous avons pu déterminer la valeur optimale de puissance optique nécessaire pour le recuit. Nous avons soumis un même nanotube à quatre recuits LASER et imagé le résultat à chaque fois. La Figure 4.60 illustre la géométrie du sommet de ce nanotube, avant et après chaque recuit. Elle indique clairement que la puissance optique doit être comprise entre 25 mW et 50 mW. Au dessus de cette gamme de puissance, le catalyseur de Nickel semble vouloir être éjecté en dehors du nanotube.

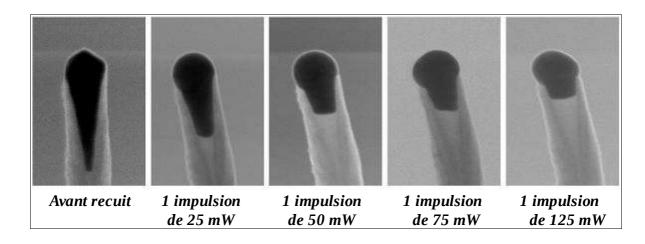


Figure 4.60 : Images MEB du sommet d'un nanotube avant et après quatre recuit LASER : la puissance optique varie de 25 à 125 mW

Une analyse TEM a permis de préciser les effets du recuit LASER sur la structure cristalline au sommet du nanotube et de la particule de Nickel. Cette étude met en avant la formation de plans graphitiques structurés en partie en-capsulés par un oxyde de Nickel ou qui en-capsulent le catalyseur de Nickel. Les images TEM de la Figure 4.61 présentent ce résultat dans les deux cas.

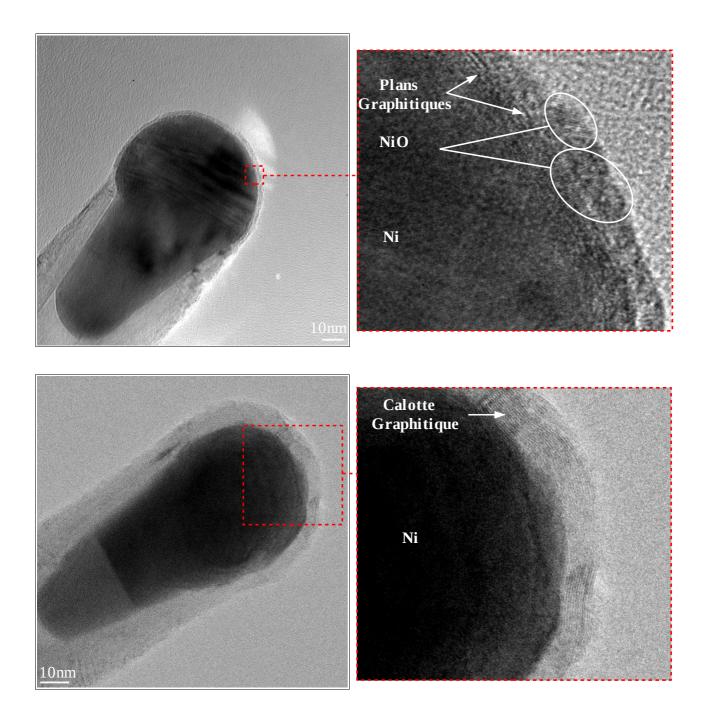


Figure 4.61 : Images TEM de plans graphitiques au sommet du nanotube après recuit LASER (une impulsion de 50 mW)

Images du haut : présence d'oxyde de Nickel au dessus des plans de graphites Images du bas : les plans de graphites forment une calotte autour du catalyseur de Nickel Par ce recuit LASER, nous améliorons considérablement la qualité cristalline du sommet des nanotubes et réduisons ainsi leur résistance: le courant émis devrait être amélioré. Nous verrons ces résultats dans le paragraphe suivant.

Notons toutefois, que le recuit n'agit que sur la structure cristalline au sommet des nanotubes (où est présent le catalyseur) et pas sur le corps ou le pied des nanotubes (Thèse E. Minoux).

Tableau comparatif entre : recuit LASER et recuit thermique:

	Compatible	Homogénéité	Effets du recuit			Temps total
	tous substrats	sur le réseau	tête	corps	pieds	de réalisation*
Recuit LASER sous vide	√		*	non observé	non observé	< 30 min
Recuit FOUR 900 °C sous vide	Silicium uniquement		V	V	~	24h

4.2.2 Résultats en émission de champ sur les photocathodes III-V

Les résultats obtenus en émission de champ avec un recuit LASER sont très différents de ceux que l'on obtient habituellement avec un recuit thermique sur une cathode avec un substrat en Silicium.

Un recuit thermique repousse le seuil de saturation** (S_{sat}) des nanotubes de carbone vers des champs plus forts et permet ainsi un gain d'un facteur ~10 sur le courant émis. La Figure 4.62 présente les caractéristiques d'émission de champ d'une cathode avec un substrat en Silicium avant et après un recuit thermique (T = 850 °C - 10 minutes).

^{*} Le temps total de réalisation comprend les temps de pompage sous vide, de recuit et de remise à pression atmosphérique de l'échantillon

^{**} Le seuil de saturation correspond à la tension appliquée minimale à partir de laquelle le courant émis ne suit plus la loi de Fowler- Norheim

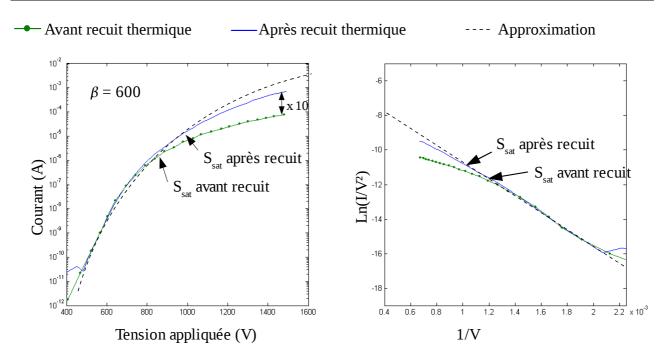


Figure 4.62 : Courbes d'émission de champ avant et après recuit thermique représentées dans deux repères différents :

A gauche :représentation du courant en fonction de la tensions appliquée (elle permet une lecture aisée du gain en courant)

A droite : représentation Fowler-Nordheim (elle permet une lecture aisée de S_{sat})

Nous remarquons en effet à l'aide de ces courbes que le recuit thermique permet de repousser le seuil de saturation. La courbe bleue, correspondante au courant émis par une cathode qui a subit un recuit thermique, a un seuil de saturation supérieur de 100 V par rapport à sa caractéristique non recuite (courbe verte).

En comparaison, un recuit LASER sur une photocathode ne repousse que très légèrement le seuil de saturation des nanotubes. Cependant, le gain sur le courant est toujours présent et au minimum d'un facteur 10 (voir Figure 4.63). La raison de cette performance s'explique par la sommation de courants émis par un plus grand nombre de sites émetteurs. La courbe d'émission de champ après le recuit LASER (courbe bleue) est en effet translatée vers des champs plus faibles tout en conservant le même β . Cela signifie que l'on adresse un plus grand nombre de nanotubes à champ équivalent. Bien que le recuit LASER modifie géométriquement la forme du catalyseur, il ne change pas le β des nanotubes. Ce recuit permet uniquement 'd'activer' des sites émetteurs supplémentaires sur la photocathode.

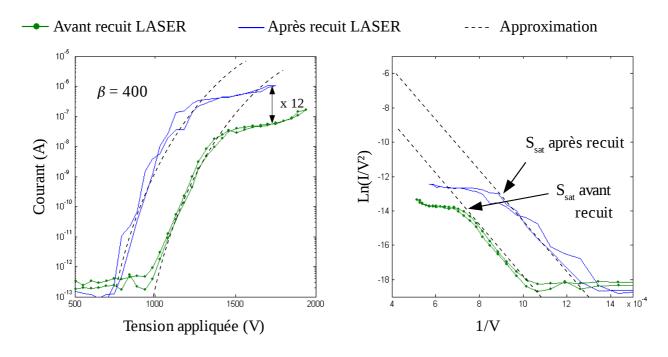


Figure 4.63 : Courbes d'émission de champ avant et après recuit LASER dans deux repères différents :

A gauche :représentation du courant en fonction de la tensions appliquée (elle permet une lecture aisée du gain en courant)

A droite : représentation Fowler-Nordheim (elle permet une lecture aisée de S_{sat})

Conclusion:

Le dépôt d'une barrière de diffusion de 50 nm d'épaisseur en TiN et une passivation des photodiodes par une bi-couche de Silice / Nitrure de Silicium ont permis de mettre au point le procédé de fabrication des photocathodes. La réalisation intégrale des photocathodes a été effectuée grâce à la croissance des nanotubes de carbone à basse température spécialement adaptée pour les matériaux III-V

Enfin, le recuit LASER des nanotubes de carbone a conduit à l'amélioration du courant d'un facteur 10 au minimum.

Mesures en émission de champ des photocathodes III-V

5.1.1 La triode	5.1 Bancs de mesure	169
5.1.1.1 Sous-ensemble photocathode-grille	5.1.1 La triode	169
5.1.1.2 Sous-ensemble grille-anode	5.1.1.1 Sous-ensemble photocathode-grille	171
5.1.2 Dispositif de focalisation du faisceau optique		
5.1.3 Les appareils de mesure	5.1.1.3 La grille d'extraction	173
5.1.4 Pilotage du banc de caractérisation	5.1.2 Dispositif de focalisation du faisceau optique	175
5.2 Mesures des photocathodes à l'état On et à l'état Off	5.1.3 Les appareils de mesure	176
5.2.1 Banc de mesure	5.1.4 Pilotage du banc de caractérisation	177
5.2.1 Banc de mesure	5.2 Mesures des photocathodes à l'état On et à l'état Off	178
5.2.2 Résultats en émission de champ	•	
5.2.2.1 Vérification de la transparence électrique des grilles		
i La grille en Molybdène avec des ouvertures de 75 µm au pas de 100 µm		
5.2.2.2 Mesures en émission de champ des photocathodes		
i Mesures du courant lorsque la photodiode est à l'état On et à l'état Off		
ii Calcul de la chute de tension expérimentale et polarisation des photodiodes	5.2.2.2 Mesures en émission de champ des photocathodes	181
ii Calcul de la chute de tension expérimentale et polarisation des photodiodes	i Mesures du courant lorsque la photodiode est à l'état On et à l'état Off	181
iv Vérification de la proportionnalité entre le courant émis et la puissance optique189 5.3 Mesures de la modulation électronique des photocathodes190 5.3.1 Banc de mesure		
5.3 Mesures de la modulation électronique des photocathodes190 5.3.1 Banc de mesure	iii La cause de la dégradation des photodiodes à l'état Off	187
5.3.1 Banc de mesure	iv Vérification de la proportionnalité entre le courant émis et la puissance optique	189
5.3.1 Banc de mesure	5.3 Mesures de la modulation électronique des photocathodes	190
5.3.2 Modulation du courant à basse fréquence191		
	5.3.3 Modulation du courant à haute fréquence	

Ce chapitre rend compte des mesures les plus pertinentes réalisées sur les photocathodes. Elles ont pour objectif la compréhension fine du comportement expérimental des photocathodes. C'est pour cette raison que l'approche des résultats sera le plus souvent accompagnée d'une mise en parallèle avec des parties théoriques.

D'autre part, compte tenu de la réalisation technologique, il est évident que la recherche de forte densité de courant ne fait pas partie de l'étude. Nous avons en effet réalisé pour la première fois des photocathodes à base de matériaux III-V et le procédé de fabrication peut être encore perfectionné. Mais aussi, l'utilisation d'autres chimies de croissance ou la réalisation de nanotubes uniques sur chaque photodiode sont des voies vers l'obtention de fortes densités de courant à explorer.

Notons aussi, que les puissances optiques indiquées sur les mesures font uniquement références aux puissances émises par la source LASER et ne pourraient en aucun cas servir au calcul du rendement quantique de la photocathode (estimation réalisée précédemment: $\sim 42 \%$).

Par contre une attention particulière est attachée à la validation expérimentale du concept des photocathodes et à la vérification des limites fréquentielles démontrées par la théorie.

5.1 Bancs de mesure

Le banc de mesure choisi pour caractériser en émission de champ les photocathodes est une triode. Une triode est un ensemble constitué par une photocathode, une grille d'extraction et une anode. Ce choix a été fait afin de nous placer dans les mêmes conditions expérimentales que le dispositif de l'application envisagée, c'est à dire la triode hyperfréquence.

Notons que le dispositif le plus couramment utilisé dans la littérature est une simple diode. Le système comprend alors uniquement une anode positionnée en regard d'une cathode / photocathode.

Les échantillons à mesurer sont des photocathodes, cela implique la présence d'un dispositif optique sur la triode. Les photocathodes sont éclairées par leur face arrière c'est pourquoi l'arrivée du faisceau optique se situera du coté de la photocathode.

5.1.1 La triode

Le schéma du banc de mesure et une photo illustrant sa réalisation sont présentés en Figure 5.1 et en Figure 5.3. Un premier sous-ensemble est constitué par la photocathode, la cale d'épaisseur et la grille d'extraction. Ces trois éléments sont montés sur un support en Macor (matériau isolant et qui ne dégaze pas sous vide), lui même, fixé sur la bride hublot de l'enceinte à vide [Figure 5.2]. Des arrivées électriques traversant l'enceinte (non représentées sur les figures) permettent de connecter la haute tension à la photocathode et de mesurer le courant collecté par grille.

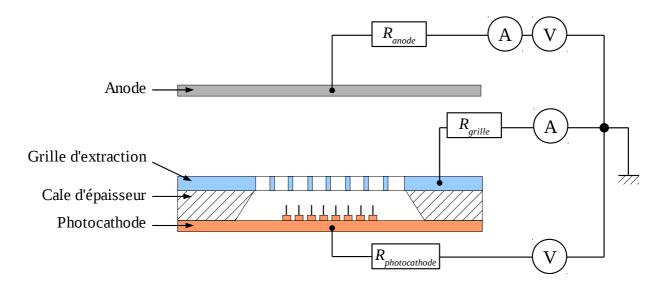


Figure 5.1: Schéma du banc de mesure d'émission de champ: triode

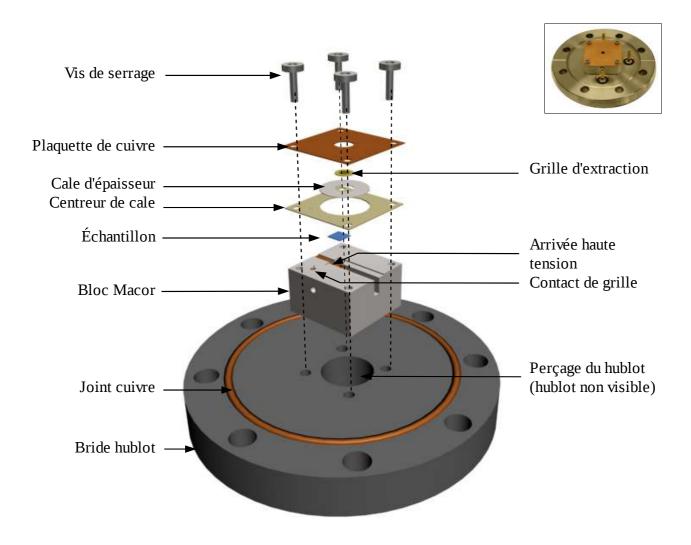


Figure 5.2: Montage d'un échantillon sur sa bride hublot et photo du montage en encart

La bride hublot est ensuite vissée sur l'enceinte à vide. Le porte échantillon est maintenant disposé en regard du deuxième sous-ensemble: l'anode. Celle ci est une plaque de cuivre connectée par un câble coaxial jusqu'à l'extérieur de l'enceinte.

Le vide est réalisé en deux étapes: un premier dispositif de pompage (pompe turbo) assure un vide jusqu'à 10^{-6} mbar, puis une pompe ionique permet d'atteindre un ultra-vide proche de 10^{-9} mbar.

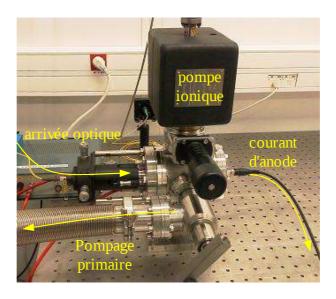


Figure 5.3: Photo du banc de mesure d'émission de champ

5.1.1.1 Sous-ensemble photocathode-grille

L'espace photocathode-grille permet d'appliquer le champ électrique ($E_{appliqu\acute{e}}$) à la photocathode lorsque celle ci est polarisée par une tension V.

Il est réalisé par une cale d'épaisseur, en Silice Suprasil, qui positionne la grille d'extraction à une distance $d = 75 \, \mu m$ de la photocathode. La Silice Suprasil est un isolant qui élimine tout risque de court-circuit entre la photocathode et la grille. De plus, cette cale est usinée en son centre par un trou légèrement conique de diamètre 3 mm, qui augmente le chemin de fuite qui pourrait se créer entre la photocathode et la grille.

Le schéma de montage du sous-ensemble photocathode-grille est détaillé en Figure 5.1.

La photocathode est polarisée négativement par une source de tension protégée (en cas de claquage) par une résistance $R_{photocathode} = 100 \text{ k}\Omega$. La tension appliquée, $V_{appliquée}$, est mesurée à l'aide d'un pont diviseur de rapport 10^{-3} . La grille d'extraction est reliée à la masse et l'on mesure le courant de grille, I_{grille} , grâce à un ampèremètre protégé par une résistance $R_{grille} = 50 \text{ k}\Omega$.

Le champ électrique que nous appliquons dans cet espace vaut alors:

$$E_{appliqu\'e} = \frac{V_{appliqu\'ee} - R_{grille} I_{grille}}{d}$$

5.1.1.2 Sous-ensemble grille-anode

L'anode placée à 1 cm devant la photocathode est polarisée positivement, +10 V. Elle collecte ainsi les électrons émis et permet la mesure du courant d'anode, I_{anode} , à l'aide d'un pico ampèremètre protégé par une résistance $R_{anode} = 10 \text{ k}\Omega$.

Au final, le courant total émis par la photocathode pourra se calculer par la somme des courants collectés sur la grille et sur l'anode tel que:

$$I_{total} = I_{arille} + I_{anode}$$

Notons toutefois que cette relation n'est valable que si le rapport entre le courant d'anode et le courant de grille est constant. Dans ce cas, nous sommes certains que leur somme correspond au courant total émis par la photocathode.

Nous pouvons alors définir la transparence électrique de la grille:

$$T_{\textit{grille}}^{\textit{\'electrique}} = \frac{I_{\textit{anode}}}{I_{\textit{grille}} + I_{\textit{anode}}}$$

5.1.1.3 La grille d'extraction

Les grilles utilisées sont les mêmes que celles présentent dans la triode hyperfréquence. Ce sont des disques en Molybdène de diamètre extérieur 10 mm et d'épaisseur 50 µm. Le centre de la grille est constitué d'un réseau de trous hexagonaux, de diamètre 3 mm, usiné par photo-découpe (réalisation de la société MultiEtch). Chaque trou possède un diamètre entre 70 µm et 80 µm. Le pas du réseau (i.e. la distance de centre de trou à centre de trou) est de 100 µm. Les photos au microscope électronique à balayage (MEB) en Figure 5.4 illustrent le motif constitutif d'une grille.

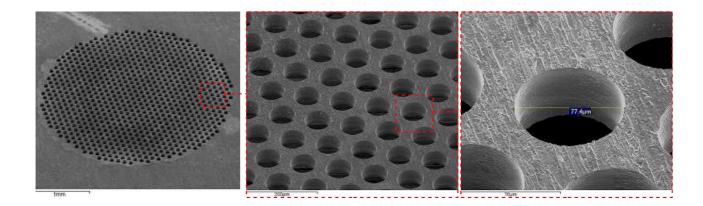


Figure 5.4: Photos MEB d'une grille en Molybdène: trous de $\phi \approx 75 \, \mu m$ au pas de 100 μm

La transparence électrique du telle grille s'approche de 40 %. C'est relativement faible et dommageable car le courant utile est celui qui n'intercepte pas la grille. C'est pourquoi nous nous somme intéressés à réaliser des grilles plus transparentes.

Ces grilles sont en Silicium fortement dopée N+ d'épaisseur 60 μ m et micro-usinées par gravure profonde ICP (Inductive Coupled Plasma). Le procédé complet de fabrication est décrit en Figure 5.5. A partir d'un substrat en Silicium dopé N+ d'épaisseur 60 μ m (1) et oxydé thermiquement, sur une épaisseur d'environ 1,5 μ m (2), une étape de lithographie optique est réalisée. De cette façon, nous reproduisons le motif de la grille dans la résine photosensible. Le motif de la grille est constitué d'ouvertures de 95 μ m au pas de 100 μ m (3). Une première étape de gravure par RIE (Reactive Ion Etching) grave la Silice en utilisant la résine comme masque. Le motif de la grille est ainsi transféré dans la Silice (4). Puis, une seconde étape de gravure (ICP) grave le Silicium, en utilisant la Silice comme masque, de part en part du wafer (5). Enfin, le substrat est désoxydé avant d'être métallisé, par un dépôt de Molybdène, sur ses deux faces (6).

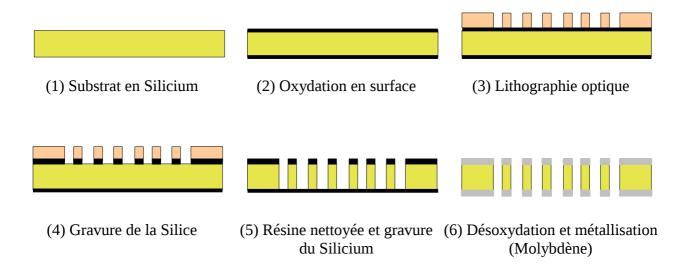


Figure 5.5: Procédé technologique de réalisation des grilles en Silicium

Les photos MEB de la Figure 5.6 illustrent la réalisation technologique de ces grilles. Leur transparence électrique est voisine de 70 %.

Notons de plus, que des simulations avec le logiciel CPO nous ont permis de vérifier que malgré les grandes ouvertures du réseau (95 μ m au pas de 100 μ m), nous appliquons bien un champ uniforme entre la grille et la photocathode.

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

Pour nos mesures en émission de champ, nous utiliserons ce type de grilles nettement plus performantes que les précédentes.

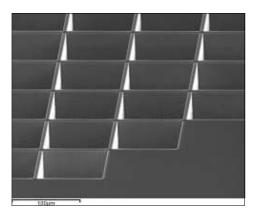


Figure 5.6: Photo MEB d'une grille en Silicium: ouvertures de 95 μm au pas de 100 μm

5.1.2 Dispositif de focalisation du faisceau optique

Le faisceau optique illuminant la photocathode est transmis par une fibre optique monomode. En sortie de fibre optique le faisceau diverge c'est pourquoi nous utilisons un dispositif qui le focalise sur notre échantillon. Cet ensemble est composé d'un connecteur pour la fibre et de deux lentilles [Figure 5.7].

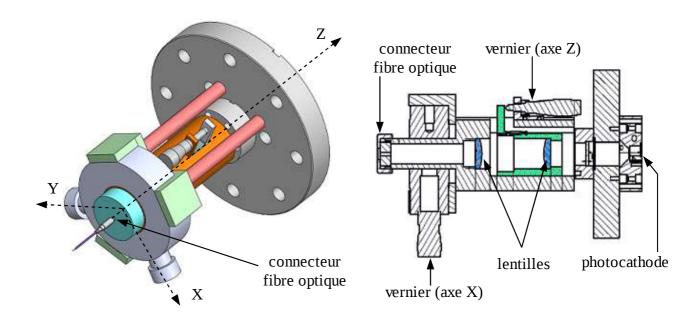


Figure 5.7: Schéma en 3 dimensions et en coupe du dispositif de focalisation du faisceau optique

Une première lentille (L1) fixe collimate le faisceau vers une deuxième lentille (L2) montée sur des déplacements micrométriques. La seconde lentille focalise le faisceau sur l'échantillon [voir illustration de la Figure 5.8]. Le diamètre ainsi que le positionnement de la tache focale (selon X et Y) se règlent à l'aide des verniers micrométriques. La société DlightSys a réalisé toutes les simulations et le montage optique aboutissant aux performances suivantes:

- Possibilité de focaliser ou défocaliser le spot avec des diamètres allant de 8 μm à 600 μm respectivement
- Possibilité de déplacer le spot sur la photocathode sur ± 10 mm

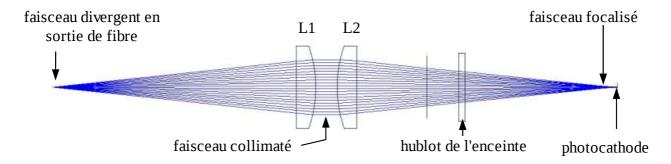


Figure 5.8: Tracé de rayons du dispositif de focalisation du faisceau

Après réalisation, les pertes d'insertion du système ont été mesurées: $I_l = 2,1$ dB

5.1.3 Les appareils de mesure

Les appareils de mesures utilisés lors des manipulations sont répertoriés ci dessous:

- Une source de tension continue, BERTAN 205A-10R, comprise entre 0 et ± 10 kV et débitant un courant compris entre 0 et 2,5 mA. Cette source polarise la photocathode.
- Un multimètre, Keithley 2000, qui permet de mesurer des différences de potentiel entre 0,1 μV et 100 V. Ce multimètre mesure la tension appliquée via le pont diviseur de tension.
- Un pico-ampèremètre, Keithley 617, de gamme de mesure comprise entre 2 pA et 20 mA. Il est utilisé pour mesurer le courant d'anode.
- Un multimètre, Keithley 2400, qui mesure des courants entre 10 pA et 1 A. Cet appareil mesure le courant de grille.
- Une source/multimètre, Keithley 2420, qui mesure des courants entre 10 μA et 3 A et mesure/applique des tensions de ± 200 V. Cet appareil permet de polariser l'anode via un Té de polarisation.
- Un boitier optique fibré (monomode) comprenant:
 - o un LASER DFB (distributed feedback) de 10 mW et de longueur d'onde 1,55 μm.
 - $^{\circ}$ un modulateur électro-optique de type Mach-Zehnder, de bande de modulation comprise entre 100 kHz et 12 GHz.
 - un amplificateur à fibre dopé Erbium (EDFA) de gain 27 dBm (500 mW).
 - une photodiode de contrôle indiquant la puissance optique de sortie.
- Un générateur de signal de 100 MHz à 6 GHz, HP 8665B, connecté sur le modulateur électro-optique du boitier LASER.

• Un analyseur de spectre 100 Hz - 22 GHz, HP 8566B analysant le spectre électrique du faisceau électronique modulé.

5.1.4 Pilotage du banc de caractérisation

Nous avons développé un programme LabView permettant le pilotage de tous les appareils de mesure et enregistrant toutes les données issues de ces différents appareils.

Grâce à ce programme nous pouvons placer la photocathode sous un champ constant, par exemple, et connaître l'évolution de son courant selon la puissance optique ou monter progressivement en tension, avec une puissance optique constante, et tracer la réponse du courant en fonction du champ appliqué.

La Figure 5.9 est une impression d'écran de l'interface LabView, utilisée pour piloter le banc de caractérisation, qui souligne toutes les possibilités de manipulation.

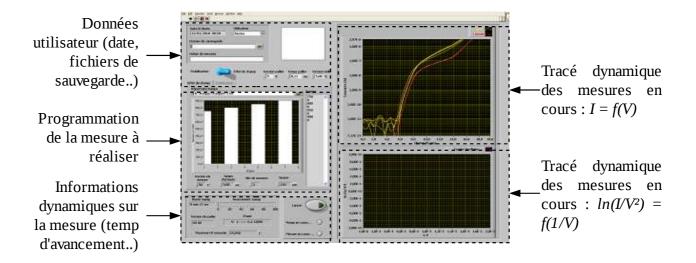


Figure 5.9: Impression d'écran de l'interface LabView utilisée pour piloter le banc de caractérisation

5.2 Mesures des photocathodes à l'état On et à l'état Off

5.2.1 Banc de mesure

Les mesures en émission de champ des photocathodes illuminées ou non, c'est à dire dans leur état On ou Off, n'utilisent pas tous les appareils de mesure énumérés ci-dessus. La configuration du banc de caractérisation est schématisé en Figure 5.10. Cette configuration est d'une mise en œuvre assez simple en comparaison de celle utilisée pour les mesures en modulation (voir § 5.3).

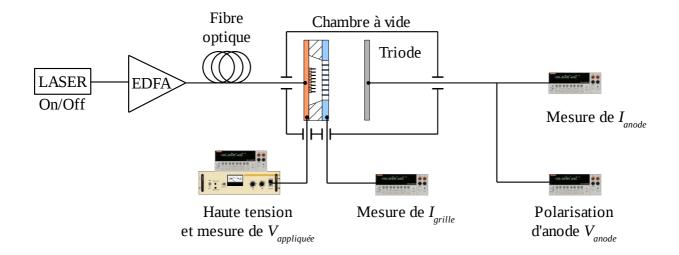


Figure 5.10: Schéma du banc de caractérisation des photocathodes

Mesure du courant continu lorsque les photocathodes sont à l'état On ou Off

5.2.2 Résultats en émission de champ

5.2.2.1 *Vérification de la transparence électrique des grilles*

Des mesures en émission de champ sur des cathodes à nanotubes ont permis de vérifier expérimentalement le transparence des grilles d'extraction utilisées dans la triode. Ces mesures sont réalisées à l'aide du banc de caractérisation des photocathodes (schématisé en Figure 5.10) sans la partie optique.

i La grille en Molybdène avec des ouvertures de 75 μm au pas de 100 μm

La Figure 5.11 est le relevé expérimental de l'émission de champ d'une cathode à nanotube utilisant une grille en Molybdène. Le graphique de gauche exprime les courants émis collectés sur la grille et sur l'anode en fonction de la tension appliquée. Celui de droite représente les mêmes courants dans

le repère de Fowler-Nordheim, i.e. $\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = f\left(\frac{1}{V}\right)$.

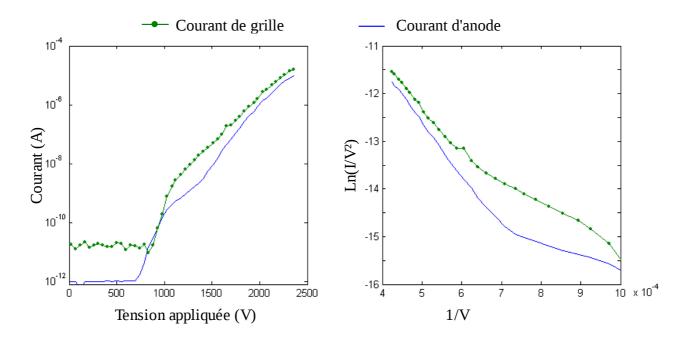


Figure 5.11: Courbes d'émission de champ d'une cathode utilisant une grille d'extraction en Molybdène d'ouvertures 75 µm au pas 100 µm, dans deux repères différents :

A gauche :représentation du courant en fonction de la tensions appliquée

A droite: représentation Fowler-Nordheim

Nous avons vu précédemment que le calcul de la transparence d'une grille n'est valable que si le rapport entre le courant d'anode et de grille est constant. D'après les courbes de la Figure 5.11, nous remarquons qu'il faut considérer uniquement les valeurs des courants émis pour une tension supérieure à 1800 V. Dans ce cas, la transparence électrique de la grille en Molybdène avec des ouvertures de 75 µm au pas de 100 µm s'évalue à:

$$T_{grille}^{\text{électrique}} = 39,3 \%$$

Ce résultat est en bon accord avec celui déterminé par la théorie (40 %).

ii La grille en Silicium avec des ouvertures de 95 μm au pas de 100 μm

De façon analogue aux mesures réalisées avec les grilles en Molybdène, nous avons mesuré expérimentalement la transparence électrique des grilles en Silicium. La Figure 5.12 illustre le résultat de l'émission de champ.

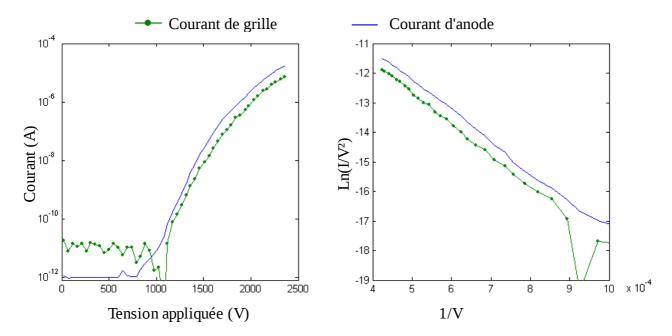


Figure 5.12: Courbes d'émission de champ d'une cathode utilisant une grille d'extraction en Silicium d'ouvertures 95 μ m au pas 100 μ m, dans deux repères différents :

A gauche :représentation du courant en fonction de la tensions appliquée

A droite: représentation Fowler-Nordheim

Le calcul de la transparence de grille considère les valeurs des courants émis pour une tension supérieure à 1200 V. L'application numérique donne:

$$T_{grille}^{\text{ \'electrique}} = 71,6 \%$$

Ce résultat est en bon accord avec celui déterminé par la théorie (70 %).

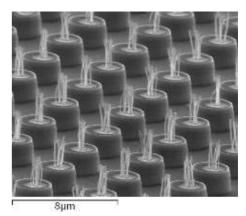
5.2.2.2 Mesures en émission de champ des photocathodes

Des mesures en émission de champ sur des photocathodes ont été réalisées à l'aide du banc de caractérisation présenté en Figure 5.10. Elles consistent à mesurer le courant émis par la photocathode en fonction de la tension appliquée selon la puissance optique émise en continue.

i Mesures du courant lorsque la photodiode est à l'état On et à l'état Off

Les mesures ont été réalisées avec le réseau de photocathodes illustré par la photo MEB ci-contre. Les photodiodes mésas ont un diamètre de 3 μ m et une hauteur de 1,5 μ m. Les nanotubes de carbone résultent d'une croissance PECVD (IPA+H₂O) pendant 30 minutes à 600°C. Le pas du réseau des photocathodes est de 5 μ m. Cet échantillon a subi un recuit LASER (une impulsion LASER de 50 mW). Notons que la face arrière de ce réseau n'est pas traité par un anti-reflet.

Une fois l'échantillon monté sur la bride hublot (la cale d'épaisseur est de 75 µm et la grille en Molybdène), et placé sous ultra-vide, les mesures peuvent être effectuées. Toutefois, un protocole de mesure doit être respecté pour ne pas détériorer le réseau de photocathodes trop



Réseau de photocathodes: $\phi = 3 \mu m$ au Pas = 5 μm et $h_{total} = 4 \mu m$

rapidement. Nous commençons par illuminer les photodiodes puis nous appliquons progressivement la haute tension sur les photocathodes de 0 à $1500~\rm V$. De cette façon nous réduisons le risque de claquage des P-i-Ns.

Nous remarquons qu'un phénomène d'activation se produit sur la photocathode lors de la première montée progressive en tension. Ce phénomène se traduit par une émission brutale d'électrons du réseau de photocathodes à partir d'une forte tension (~ 1400 V): le champ appliqué équivalent est alors de 18,6 V.µm⁻¹. La descente progressive en tension révèle une émission proche de la loi de Fowler-Nordheim (F-N) [voir la Figure 5.13 de gauche]. Ce phénomène peut être interprété comme étant la rupture d'un oxyde présent au sommet des nanotubes qui libère de façon brusque les électrons. Des analyses au microscope en transmission ont effectivement montré qu'un oxyde de nickel pouvait recouvrir des plans graphitiques au sommet des nanotubes après le recuit LASER(voir § 'La technique de recuit post-croissance ').

Après ce phénomène d'activation, les photocathodes émettent les électrons suivant la loi de F-N tant que la 'tension d'activation' n'est pas dépassée. Si nous réalisons une montée progressive qui la dépasse, il est possible 'd'activer' d'autres nanotubes de carbone qui possèdent un facteur d'amplification plus faible et qui émettent donc pour une champ appliqué plus fort. Le courant total émis se cumule ; il est plus important. La courbe d'émission de champ se traduit alors par le décalage de son seuil d'émission vers un champ plus faible comme le montre la Figure 5.13 de droite.

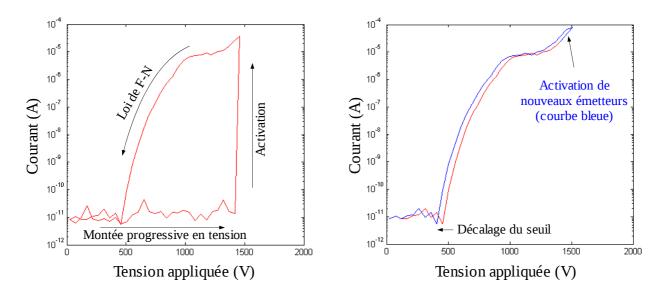


Figure 5.13: Courbe d'émission de champ : phénomène d'activation initiale (à gauche) et activation de nouveaux nanotubes (à droite)

Si nous continuons d'augmenter le champ appliqué sur les photocathodes, nous sommes confrontés à deux possibilités:

- Soit la puissance optique n'est plus suffisante pour photo-générer un courant satisfaisant la loi de F-N. La chute de potentiel qui apparaît au pied des nanotubes (et qui polarise les photodiodes) devient excessive. Dès que cette chute de potentiel, appliquée sur l'épaisseur de la zone intrinsèque de la P-i-N, dépasse le champ de claquage de l'InGaAs (30 V.µm⁻¹ en théorie) les photodiodes sont détruites.
- Soit les nanotubes de carbone saturent et s'échauffent de plus en plus jusqu'à se détruire par effet joule.

La première possibilité a peu de chance de se réaliser car la puissance optique disponible est importante et dans le cas contraire, nous contrôlons la tension appliquée pour ne pas dépasser le champ de claquage.

Dans le cas d'une saturation des nanotubes puis de leur destruction, le courant total des photocathodes diminue. Ce phénomène se traduit par une translation de la courbe d'émission de champ vers le bas. Ainsi, à courant identique nous devront appliquer un champ électrique plus élevé comme l'illustre la flèche en pointillée de la Figure 5.14.

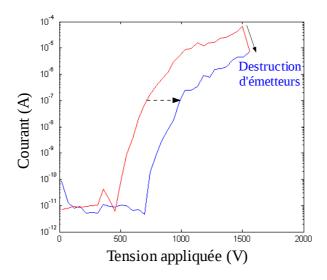


Figure 5.14: Courbe d'émission de champ : phénomène de destruction des émetteurs

Concrètement sur le réseau de photocathodes, la destruction d'un émetteur, par effet joule, entraine la destruction de plusieurs sites émetteurs voisins. La photo MEB de la Figure 5.15 en apporte la preuve.

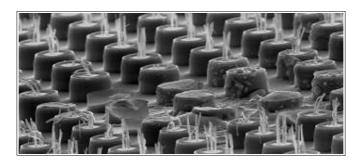


Figure 5.15: Photo MEB de la dégradation de plusieurs photocathodes causée par la destruction d'un nanotube de carbone

Toutefois, en montant progressivement la tension appliquée et en veillant à ne pas dépasser le champ de claquage des photodiodes (lorsque la chute de potentiel se développe), nous avons pu réaliser plusieurs courbes d'émission de champ sur des réseaux de photocathodes.

Les courbes de la Figure 5.16 représentent le courant émis par un réseau de photocathodes en fonction de la tension appliquée:

La courbe rouge montre l'évolution du courant lorsque le LASER illumine pleinement les photodiodes ($P_{opt} = 350 \text{ mW}$): les photodiodes sont à l'état On.

La courbe pourvue de ronds noirs montre l'évolution du courant lorsque le LASER est éteint $(P_{opt} = 0 \text{ mW})$: les photodiodes sont à l'état Off.

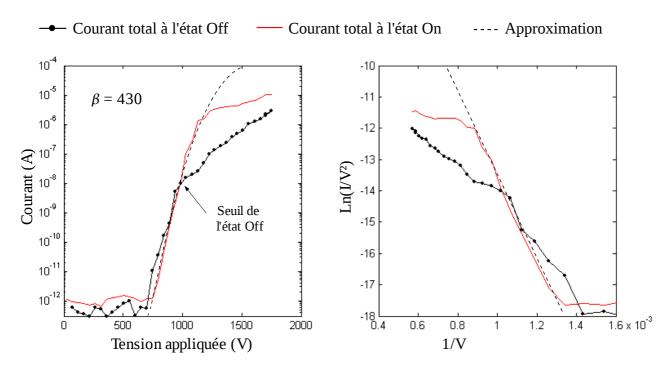


Figure 5.16: Courants émis par une photocathode lorsqu'elle est éclairée, de façon continue (état On), ou pas (état Off) en fonction de la tension appliquée (à gauche) et représentés dans le repère de Fowler-Nordheim (à droite)

L'analyse de ces courbes permet de déduire trois conclusions sur l'émission de champ de ce réseau de photocathodes:

- La courbe à l'état On dévie de la loi de Fowler-Nordheim (trait pointillé) à partir de 1200 V environ. La puissance optique n'est plus suffisante pour répondre exactement à cette loi. La chute de tension qui se développe et qui polarise les photodiodes est relatée dans le paragraphe ci-dessous.
- Le courant émis à l'état On atteint environ 10 μA à 1600 V. Ce courant très faible provient probablement d'une seule photocathode. En effet, la valeur du seuil de saturation du réseau de photocathode à l'état Off est de 10 nA et cette valeur correspond au courant d'obscurité d'une seule photodiode (voir Figure 2.28 du Chapitre 2).
- La courbe à l'état Off dévie de la loi de Fowler-Nordheim de façon quasi linéaire (en échelle logarithmique). Nous devrions plutôt observer un plateau horizontal semblable à celui de l'état On et conserver un rapport courant On sur courant Off constant entre 1200 et 1600 V. Cette pente s'explique par une dégradation progressive de la photodiode qui subit une chute de tension de plus en plus forte et commence à fuir. Nous allons détailler ce point dans le paragraphe 'La cause de la dégradation des photodiodes à l'état Off '.

Finalement, pour ne pas dégrader de façon irréversible les échantillons, nous ne devrons pas appliquer des tensions trop élevées afin de ne pas développer une chute de tension importante sur les photodiodes à l'état Off. Une chute de tension de -15 V semble être le maximum expérimental.

ii Calcul de la chute de tension expérimentale et polarisation des photodiodes

A partir des courbes ci contre et des lois décrites au Chapitre 3, nous allons calculer la chute de potentiel qui se développe au niveau du contact nanotube-photodiode. Nous considérons ici, comme au paragraphe précédent, qu'une seule photodiode est responsable du courant émis.

Tant que le courant photo-généré est en quantité suffisante pour satisfaire la loi de Fowler-Nordheim, la chute de potentiel est nulle. C'est ce qui se passe expérimentalement jusqu'au 'Seuil' d'après la Figure 5.17. En effet la courbe expérimentale (en rouge) suit parfaitement la loi de F-N avec un facteur d'amplification de 430. Par contre, après ce seuil la courbe dévie. Une chute de potentiel se crée et la photodiode se polarise. Plus la tension appliquée augmente, plus la chute de potentiel augmente.

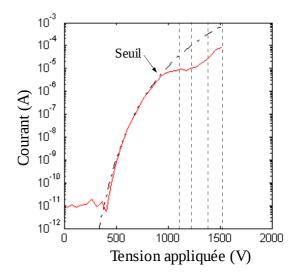


Figure 5.17: Courbe d'émission de champ : approximation de Fowler-Nordheim (pointillés) et courant à l'état On (rouge)

Pour connaître son évolution exacte, nous devons simplement tracer sur le même graphique [Figure 5.18]:

- La caractéristique I = f(V) de la photodiode pour la puissance optique utilisée pendant la mesure (la caractéristique est déjà connue d'après les mesures expérimentales du Chapitre 2)
- La caractéristique du courant émis par nanotube en fonction de la chute de potentiel pour au moins deux tensions appliquées différentes. Nous avons choisi quatre valeurs de tension pour plus de clarté: 1130 V, 1230 V, 1400 V et 1510 V.

Comme le courant émis par le nanotube est égal au courant photo-généré par la photodiode (lorsque celle ci est en régime de saturation), l'intersection des deux courbes, pour une tension appliquée, donne la valeur de la chute de potentiel qui polarise la photodiode. C'est ce que nous pouvons noter sur la Figure 5.18:

Par exemple, pour une tension appliquée de 1130 V le courant émis sera de 10 μA pour chute de potentiel proche de -8 V.

Grâce aux autres valeurs de tensions, nous déduisons l'évolution de la polarisation de la photodiode en fonction de la tension appliquée. Il est alors possible d'expliquer l'allure de la courbe d'émission de champ (de la Figure 5.17) que nous décomposons en trois parties:

• 1ère partie: Le courant émis suit la loi de Fowler-Nordheim (entre 0 V et la tension de seuil):

Le courant nécessaire à l'émission est disponible dans la jonction P-i-N. Aucune saturation

existe.

• 2^{ème} partie: Le courant dévie fortement de la loi, et augmente très lentement (entre la tension de 'seuil' et 1250 V environ):

A partir de la tension de seuil, le courant nécessaire pour vérifier la loi d'émission de champ dépasse le courant que peut fournir la photodiode pour la puissance optique P_{opt} (i.e.:10 μ A). La courbe d'émission se décale de la loi de F-N en faisant apparaître une chute de potentiel. En continuant d'augmenter la tension appliquée, le courant émis augmente selon le courant photo-généré dans la photodiode qui est soumise à une chute de potentiel de plus en plus forte. Cette augmentation suit la faible pente du courant photo-généré par la jonction P-i-N (la P-i-N n'est pas idéale) entre 0 V et 1250 V. C'est pour cette raison que le courant émis n'est pas une droite horizontale d'ordonnée 10 μ A.

• 3^{ème} partie: Après une augmentation lente, le courant augmente brusquement (entre 1250 V et 1510 V):

Une augmentation brusque apparaît lorsque la tension appliquée dépasse 1250 V. Cette augmentation est provoquée par le courant d'avalanche de la photodiode. En effet, la photodiode est à présent soumise à une forte chute de potentiel qui correspond au début de son régime d'avalanche, soit environ -15 V.

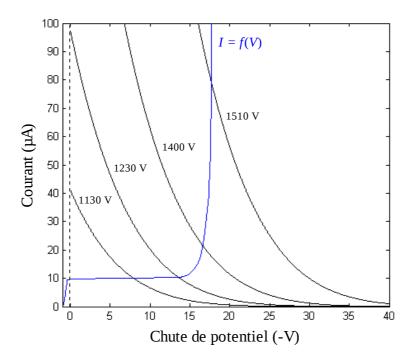


Figure 5.18: Courant par nanotube en fonction de la chute de potentiel pour quatre tensions appliquées différentes et représentation de la réponse d'une photodiode en fonction de la chute de potentiel pour P_{opt} équivalent à 10 μ A à -5 V

Ces courbes permettent de définir, pour cette puissance optique, une tension appliquée maximale à ne pas dépasser (~ 1250 V) afin d'éviter tout risque de régime d'avalanche.

iii La cause de la dégradation des photodiodes à l'état Off

La dégradation irréversible des photodiodes à l'état Off est provoquée par l'application d'une chute de tension (i.e. d'une polarisation) trop élevée. Les photodiodes entrent en régime d'avalanche très rapidement puis fuient et/ou claquent.

L'évolution de la polarisation de la photodiode en fonction de la tension appliquée s'illustre en traçant sur le même graphique [Figure 5.19]:

- La caractéristique I = f(V) d'une photodiode à l'obscurité (la caractéristique est déjà connue d'après les mesures expérimentales du Chapitre 2)
- La caractéristique du courant émis par nanotube en fonction de la chute de potentiel pour les quatre tensions appliquées suivantes: 930 V, 1000 V, 1200 V et 1410 V.

Ainsi la Figure 5.19 de droite met en évidence l'augmentation rapide de la polarisation des photodiodes à l'obscurité en fonction de la tension appliquée. Le régime d'avalanche, qui commence dès que la chute de tension est inférieure à -15 V, est atteint pour une tension appliquée d'environ 1050 V. Au delà ce cette valeur les photodiodes génèrent un courant d'avalanche puis fuient.

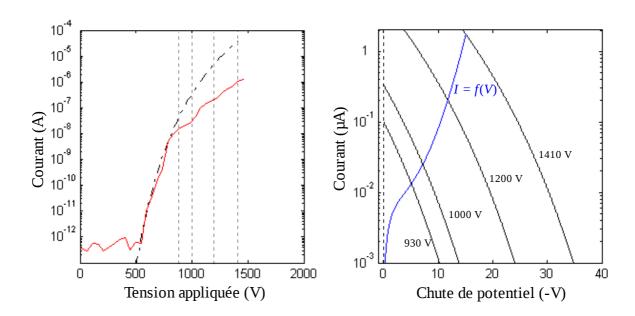


Figure 5.19: A gauche : Courbe d'émission de champ : approximation de Fowler-Nordheim (pointillés) et courant à l'état Off (rouge)

A droite : Courant par nanotube en fonction de la chute de potentiel pour quatre tensions appliquées différentes et représentation de la réponse d'une photodiode à l'obscurité en fonction de la chute potentiel

C'est pour cette raison que la courbe d'émission de champ n'a pas l'allure d'un plateau horizontal comme à l'état On. Le rapport du courant On sur le courant Off n'est donc pas constant.

Nous retiendrons qu'afin de ne pas détériorer les photocathodes, lors des mesures à l'obscurité, il est très important de ne pas dépasser la tension appliquée qui induit une polarisation correspondante au régime d'avalanche des P-i-Ns.

Les conclusions de ces deux derniers paragraphes permettent dès à présent de donner une indication sur des précautions de manipulations à prendre pour ne pas dégrader les performances des photocathodes lors des mesures en modulation:

Les mesures en modulation sont réalisées avec une tension appliquée constante,

- **a)** Si nous souhaitons moduler de l'état On à l'état Off des photocathodes. Nous devrons nous limiter à des tensions appliquées faibles: la chute de tension correspondante ne doit pas dépasser le régime d'avalanche des photodiodes.
- **b)** Dans le cas contraire, si nous souhaitons augmenter la tension appliquée pour obtenir un courant d'émission plus important, nous serons contraint de conserver une puissance optique pas trop faible et ainsi éviter une polarisation excessive des P-i-Ns.

La figure suivante résume de façon schématique les précautions de manipulations :

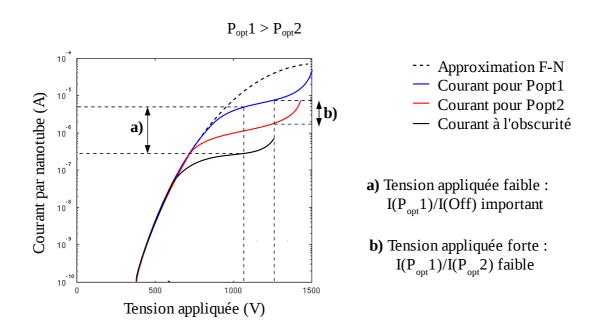


Figure 5.20: Schéma explicatif des précautions de manipulations

iv Vérification de la proportionnalité entre le courant émis et la puissance optique

Au Chapitre 3, nous avons montré que le courant émis était proportionnel à la puissance optique lorsque les P-i-Ns étaient en régime de saturation. Nous allons maintenant vérifier expérimentalement ce point.

Nous avons mesuré le courant émis d'un réseau de photocathodes pour deux puissances optiques distinctes d'un facteur deux comme l'illustre la Figure 5.21. La caractéristique du courant pour une puissance optique nulle est représentée par défaut.

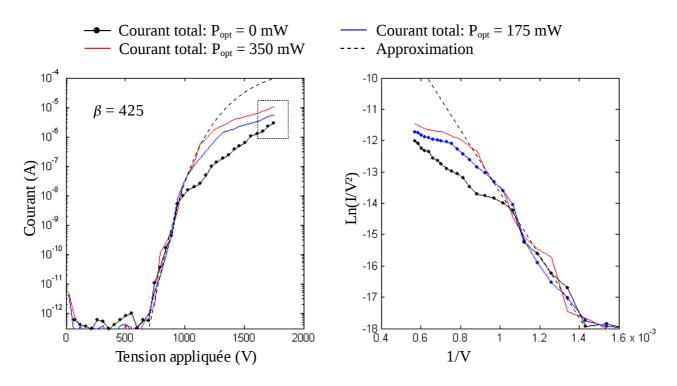


Figure 5.21: Courants émis par une photocathode en fonction de la tension appliquée lorsqu'elle est soumise à trois puissances optiques différentes: 0,175 et 350 mW (à gauche) et représentés dans le repère de Fowler-Nordheim (à droite)

Pour une puissance optique de 350 mW, le courant émis est de 10,4 μ A, tandis que pour une puissance optique deux fois plus faible, nous mesurons un courant de 5,63 μ A, pour une tension appliquée de 1750 V. La proportionnalité est bien respectée.

Notons que la comparaison a été effectuée pour une tension appliquée importante afin de s'assurer que les photodiodes soient en régime de saturation.

Toutefois, ces dernières semblent déjà avoir atteint ce régime dès 1200 V. Les courbes de la Figure 5.21 indiquent en effet une proportionnalité à partir de cette tension.

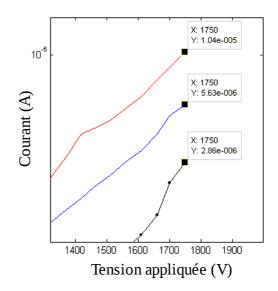


Figure 5.22: Agrandissement de la Figure 5.21

5.3 Mesures de la modulation électronique des photocathodes

5.3.1 Banc de mesure

Les mesures de la modulation électronique des photocathodes se réalisent à un point de fonctionnement bien particulier. Nous devons nous assurer que les photodiodes se trouvent en régime de saturation. Une première caractéristique d'émission de champ en continu (voir \S précédent) est alors réalisée. Nous pouvons ensuite déterminer la valeur de la tension à fixer sur la photocathode. Celle ci est généralement proche de 1500 V, ce qui est équivalent à un champ de 20 V.µm⁻¹ (lorsque la cale d'épaisseur vaut 75 µm).

Pour obtenir une modulation du faisceau électronique puis la mesurer, nous devons modifier le banc de caractérisation comme le présente le schéma de la Figure 5.23.

La source optique doit être modulée: après le LASER nous plaçons un modulateur électro-optique, de type Mach-Zehnder, muni d'un générateur de signal.

Les mesures de la modulation sont quant à elles effectuées, soit par un oscilloscope pour les basses fréquences, soit un analyseur de spectre électrique (ASE) pour des fréquences supérieures à 100 MHz.

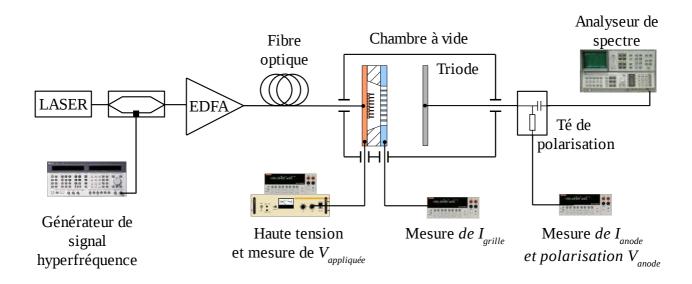


Figure 5.23: Schéma du banc de caractérisation des photocathodes

Mesure du courant modulé

5.3.2 Modulation du courant à basse fréquence

Les modulations électriques, que nous présentons ci-dessous [Figure 5.24], ont été obtenues en se plaçant au point de modulation suivant:

La tension appliquée sur la photocathode est de 1500 V.

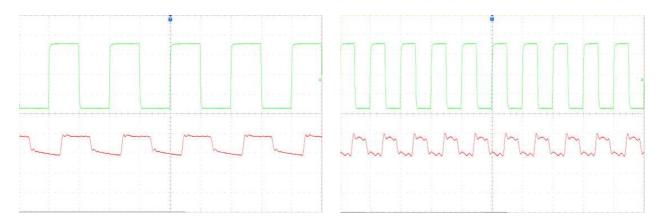
Le réseau de photocathodes émet un courant entre $20~\mu A$ et $40~\mu A$. La puissance optique incidente nécessaire pour obtenir une telle variation est comprise entre 125~mW et 350~mW (ces valeurs ont été déterminées au préalable par des mesures du courant continu).

Notons que le signal du générateur de fréquences, modulant le faisceau optique, est représenté sur l'oscillogramme (courbe verte) et joue le rôle référence.

La Figure 5.24 sont les oscillogrammes de deux modulations réalisées en basses fréquences:

- à 5 MHz, courbe de gauche
- à 10 MHz courbe de droite

Chapitre 5 : Mesures en émission de champ des photocathodes III-V



Échelle : abscisse : 10 ns/div et ordonnée : 1 mV/div

Figure 5.24: Oscillogrammes illustrant la modulation électronique

A gauche : modulation du faisceau d'électrons à 5 MHz (tracé rouge) A droite : modulation du faisceau d'électrons à 10 MHz (tracé rouge)

Nous pouvons remarquer sur ces deux tracés que des petites oscillations sont présentes dans le signal modulé de la photocathode. Elles sont induites par le modulateur électro-optique qui ne répond pas parfaitement au signal fourni par le générateur pour des fréquences aussi basses. Par contre, au dessus de 80 Mhz, le modulateur entre dans son régime de fonctionnement adéquat et celles-ci disparaissent.

A l'aide de ces relevés de mesures, nous pouvons vérifier que la modulation du faisceau électronique à 5 MHz et à 10 MHz s'effectue bien avec une différence de courants émis de 20 μ A. Ainsi, pour ces basses fréquences, nous ne notons pas de perte sur le signal.

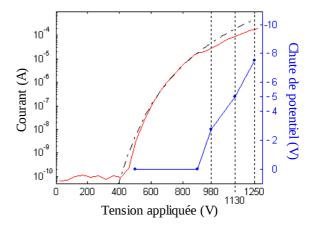
5.3.3 Modulation du courant à haute fréquence

Pour réaliser des mesures du courant à hautes fréquences (> 100 MHz), nous sommes contraints d'utiliser un analyseur de spectre électrique (ASE). A la différence d'un oscilloscope, cet appareil couvre une gamme d'analyse de plusieurs gigahertz. Il va ainsi permettre de visualiser la modulation du signal des photocathodes. Les tracés ne sont pas temporels, comme sur un oscilloscope, mais fréquentiels. Nous visualiserons ainsi des spectres correspondants à une fréquence donnée.

Les résultats de la modulation à hautes fréquences, présentés ci dessous, ont été obtenus sur un réseau de photocathodes au point de fonctionnement suivant:

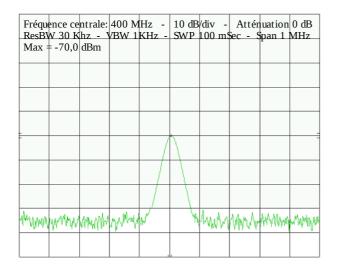
La tension appliquée est de 1130 V. Le courant maximal émis est de 92 μA , pour une puissance optique incidente maximale de 350 mW. Dans ces conditions, la chute de tension polarisant les photodiodes correspond à -5 V.

Le graphique ci-contre précise d'ailleurs ce point à l'aide de la courbe d'émission de champ des photocathodes (en rouge) et du calcul de la chute de potentiel en fonction de la tension appliquée (en bleu) entre 500 V et 1250 V.



Nous souhaitons une profondeur de modulation du courant de 10 %. Nous fixons alors la profondeur de modulation optique à 10 % et nous vérifions les valeurs du courant émis pour cette valeur. Des mesures en émission de champ confirment la correspondance.

La Figure 5.25 illustre les résultats de la modulation du faisceau électronique, grâce à deux spectres, pour des fréquences à 400 MHz et à 1,0 GHz.



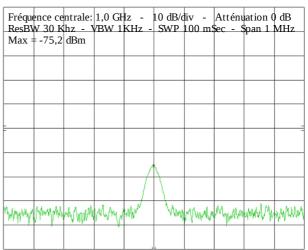


Figure 5.25: Spectres électriques du faisceau électronique émis par le réseau de photocathodes

A gauche : Spectre électronique centré à 400 MHz A droite : Spectre électronique centré à 1,0 GHz En relevant la puissance maximale du signal pour différentes fréquences, nous pouvons reconstituer la bande passante du réseau de photocathodes, comme le ferait un analyseur de réseau. En procédant de cette façon, nous avons pu tracer la réponse des photocathodes en fonction de la fréquence. Ces mesures ont été effectuées sur une gamme de fréquences de 100 MHz à 1100 MHz. La Figure 5.26 présente les résultats:

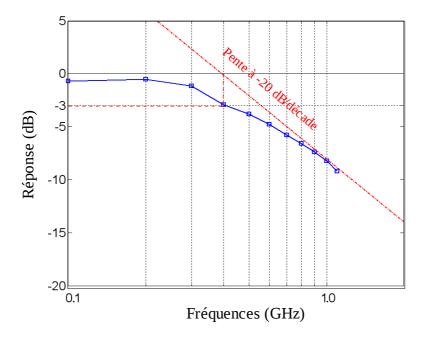


Figure 5.26: Réponse du réseau de photocathodes en fonction de la fréquence

Grâce à cette figure, nous déterminons simplement la fréquence de coupure à -3 dB des photocathodes. Nous remarquons que la réponse du réseau de photocathodes est bien équivalente à un filtre passe bas de type *RC*. En effet, La décroissance de la réponse est tangente à une une droite de pente -20 dB/décade.

Dans ce cas, la fréquence de coupure à -3 dB correspond à l'intersection de cette droite avec l'axe horizontal à 0 dB. Nous en déduisons une valeur proche de 400 MHz qui, de plus, corrobore celui calculé par la théorie présentée dans le Chapitre 3.

En effet, si nous traçons la bande passante théorique correspondante à ces photocathodes en fonction de la chute de potentiel [Figure 5.27], la fréquence de coupure est égale à 415 MHz lorsque la profondeur de modulation, *m*, est de 10 %.

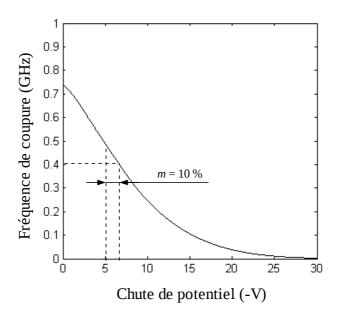


Figure 5.27: Bande passante théorique correspondante aux photocathodes expérimentales en fonction de la chute de potentiel

Finalement, les mesures de la fréquence de coupure des photocathodes confirment, de façon expérimentale, les résultats déterminés par l'étude théorique.

La modulation par voie optique d'un faisceau électronique, de profondeur de modulation de $10\,\%$, sur une large bande est démontrée.

Conclusion:

Les caractérisations des échantillons en courant continu ont montré le comportement expérimental des photocathodes. Nous avons pu décrire simplement les différents régimes d'émission électronique. A partir de ces mesures, nous avons procédé à des caractérisations en modulation. La réponse fréquentielle des photocathodes a permis de valider les résultats théoriques. La modulation par voie optique du faisceau d'électrons a été observé jusqu'à 1,1 GHz.

Conclusions

D'une part, sur le plan théorique l'étude des photocathodes à base de nanotubes de carbone sur des substrats semi-conducteurs en matériaux III-V a mis en évidence les problèmes relatifs à leur fréquence de coupure. D'autre part, la réalisation technologique et les mesures expérimentales de ces sources ont confirmé les résultats apportés par la théorie. Des perspectives visant à résoudre certaines limitations ont pu être développées et devraient prochainement être vérifiées expérimentalement.

Une étude sur des photodiodes (InP/InGaAs/InP) utilisées pour les photocathodes a d'abord validé la faisabilité technologique de très petites photodiodes ($\phi = 3 \mu m$). Leur caractérisation en transmission a permis d'évaluer leur rendement quantique, supérieur à 40 %. Leurs réponses typiques courant-tension, avec et sans illumination, nous a certifié leur fonctionnement et nous avons pu quantifier la tension seuil du régime d'avalanche.

Mais aussi, des études ont été menées sur l'évolution de la diffusion des dopants et sur la dégradation du courant de la jonction P-i-N en fonction de la température, lorsque celle-ci est soumise à un recuit thermique simulant la croissance des nanotubes. La température maximale de recuit ne devra pas dépasser 600 °C (pendant 30 minutes). Dans ce cas, la diffusion des dopants est modérée et peut être facilement contrôlée par des 'couches tampons'. En même temps, nous réalisons un dopage graduel bénéfique au niveau de la jonction InP P+/InGaAs i. La valeur du courant des photodiodes reste quant à elle à un niveau acceptable.

Des travaux plus théoriques nous ont permis de comprendre de façon détaillée le principe de fonctionnement des photocathodes à base de nanotubes de carbone. Le problème concernant la résolution numérique, déterminant la fréquence de coupure, a pu être solutionné. Celle-ci limitée par le nanotube devenu équivalent à une impédance de charge, est relativement basse (< 0,5 GHz). Cependant des solutions simples peuvent être apportées au dispositif pour augmenter considérablement la fréquence de coupure.

La diminution de la capacité de la jonction P-i-N en réduisant son diamètre, par exemple, en est une. Réduire le diamètre d'un facteur 3 induit une augmentation de la fréquence de coupure de la photocathode d'un facteur 9. Une bande passante proche des 4 GHz pour une profondeur de modulation de 10 % est envisageable (des travaux sont d'ailleurs en cours). Mais aussi, l'amélioration de la qualité cristalline et donc de la conductivité des nanotubes issus de croissances à basse température (550 - 600 °C), permettrait d'atteindre des modulations plus élevées.

Le procédé de fabrication des photocathodes a été entièrement développé et mis au point jusqu'à obtention d'une reproductibilité sans faille. Une barrière de diffusion en TiN suffisamment épaisse ainsi qu'une passivation originale des photodiodes par une bi-couche de Silice / Nitrure de Silicium ont été les deux principaux facteurs de réussite.

Mais aussi, la croissance des nanotubes de carbone à basse température spécialement adaptée pour ce type de substrats, a permis de réaliser des photocathodes dans leur intégralité.

Enfin, les caractérisations effectuées sur ces échantillons ont montré leur comportement expérimental. Les mesures en courant continu en fonction de la tension appliquée, ont pu décrire simplement les différents régimes d'émission des photocathodes. Les mesures en modulation et la réponse fréquentielle des photocathodes ont quant à elles pu vérifier les résultats calculés par la théorie. La modulation par voie optique du faisceau d'électrons jusqu'à 1,1 GHz a même été observée.

Néanmoins, les courants émis sont assez faibles. Mais, il faut rappeler que les objectifs principaux de cette étude étaient de réaliser des photocathodes à base de nanotubes de carbone et de valider leur fonctionnement sur une large bande de fréquences et non l'émission de forte densité de courant. Cependant un procédé original de traitement post-croissance, pour résoudre en partie cette problématique, a été mis au point.

Il concerne le recuit des nanotubes par LASER. Cette technique permet de remodeler de façon sphérique le sommet de tous les nanotubes. L'émission électronique est alors homogénéisée et un gain minimum d'un facteur 10 sur le courant est obtenu. De plus, il ne dégrade pas la photocathode constituée de matériaux III-V comme le ferait un recuit thermique, ce qui lui confère un atout primordial.

Deux autres solutions ont aussi été proposées. Elles consistent à améliorer la qualité cristalline des nanotubes et à réaliser la croissance d'un unique nanotube sur chaque photodiode.

Ces résultats prometteurs, aux vues des perspectives d'évolutions relativement simples à apporter, permettent d'envisager une intégration proche de ces photocathodes dans un tube à ondes progressives. Cette réalisation serait alors une première mondiale.

Publications et conférences

Publications

- **N. Le Sech** et al., 'Carbon Nanotubes based InP/InGaAs/InP Photodiodes as Microwave Electron Source', to be published
- **N. Le Sech**, P. Guiset et al., 'Achieving High-Current Carbon Nanotubes Photocathodes', to be published
- **N. Le Sech**, L. Hudanski, E. Minoux, L. Gangloff, J-P. Schnell, A. Caillard, C-S. Cojocaru, K.B.K. Teo, J. Robertson, W.I. Milne, M. Chatelet, D. Pribat, P. Legagneux, 'Carbon nanotube based photocathodes for high frequency amplifiers, Vacuum Electronics Conference, 2009. IVEC '09. IEEE International
- P. Legagneux, P. Guiset, **N. Le Sech**, J.P. Schnell, L. Gangloff, W.I. Milne and D. Pribat, Chapter named 'Microwave amplifiers' in a book entitled 'Carbon nanotube and related field emitter: fundamentals and applications', edited by Y. Saïto, published in John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd in 2010
- P. Legagneux, **N. Le Sech**, P. Guiset, L. Gangloff, C. Cojocaru, JP Schnell, D. Pribat, K.B.K. Teo, J. Robertson and W.I. Milne, F. André, Y. Rozier and D. Dieumegard, 'Carbon Nanotube Based Cathodes for Microwave Amplifiers', Vacuum Electronics Conference, 2009. IVEC '09. IEEE International

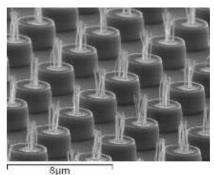
Conférences

- **N. Le Sech** et al., **Keynote presentation**, 'Carbon nanotube based cathodes for microwave amplifiers', IVEC 2009, Rome, Italy
- **N. Le Sech** et al., poster presentation, 'Carbon nanotube based photocathodes for high frequency amplifiers', IVEC 2009, Rome, Italy
- **N. Le Sech** et al., **Oral presentation**, 'Carbon nanotube based photocathodes', MRS Fall 2008, Boston, USA
- **N. Le Sech** et al., **Oral presentation**, 'Carbon nanotube based cathodes and photocathodes for electron tubes', IVNC 2008, Wroclaw, Pologne
- **N. Le Sech** et al., poster presentation, 'Carbon nanotube based photocathodes', IVNC 2008, Wroclaw, Pologne

Ce travail de thèse porte sur l'étude et le développement de sources électroniques à base de nanotubes de carbone modulées par voie optique appelées photocatodes. L'objectif de ces dernières est de les utiliser dans les tubes à ondes progressives, en remplacement des sources thermoïoniques actuelles, qui émettent un faisceau d'électrons continu. Ce nouveau type de dispositif permettrait de développer une nouvelle génération d'amplificateurs hyperfréquence large bande, plus compacts, plus légers et ayant un fort rendement pour les satellites de communication.

Ces sources modulées reposent sur l'association de nanotubes de carbone avec des photodiodes P-i-Ns. Les photodiodes agissent comme des sources de courant tandis que les nanotubes jouent le rôle d'émetteurs d'électrons. Une modulation optique des photodiodes induit ainsi une émission modulée du faisceau d'électrons.

Des études théoriques, couplées à des simulations, ont abouti à la compréhension détaillée du fonctionnement des photocathodes et à la connaissance de leurs performances. Par ailleurs, des résultats traitent de la fréquence de coupure qui limite le dispositif mais apportent néanmoins des



Réseau de photocathodes vu au microscope électronique

des perspectives d'améliorations.

La fabrication des photocathodes a été menée à terme grâce à la mise au point de trois nouveaux procédés technologiques :

- une passivation des photodiodes InP-InGaAs-InP par une bi-couche de Slice/Nitrure de Silicium empêchant toute gravure ionique du substrat pendant la croissance des nanotubes.
- une technique de croissance de nanotubes de carbone à basse température (550 °C-600 °C) limitant la diffusion des dopants dans les matériaux semiconducteurs de type III-V.
- un recuit LASER des nanotubes de carbone améliorant leur qualité cristalline et diminuant leur résistivité.

Enfin, les caractérisations du courant en fonction de la tension et les mesures fréquentielles des échantillons ont confirmé les résultats annoncés par la théorie. Une modulation du faisceau électronique contrôlée par voie optique a pu être mesurée jusqu'à 1.1 GHz, même si la fréquence de coupure actuelle se limite à 400 MHz.

La réalisation des photocatodes a ainsi pu être démontrée. De surcroît, les résultats prometteurs aux vues des perspectives d'évolutions, permettent d'envisager une intégration proche des photocathodes dans un tube à ondes progressives.