



HAL
open science

Couches de Nanotubes et Filaments de Carbone pour l'Emission Froide d'Electrons -Intégration aux Ecrans Plats à Emission de Champ

Thomas Goislard de Monsabert

► **To cite this version:**

Thomas Goislard de Monsabert. Couches de Nanotubes et Filaments de Carbone pour l'Emission Froide d'Electrons -Intégration aux Ecrans Plats à Emission de Champ. Matériaux. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2006. Français. NNT: . tel-00090016v1

HAL Id: tel-00090016

<https://theses.hal.science/tel-00090016v1>

Submitted on 25 Aug 2006 (v1), last revised 12 Jan 2007 (v2)

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.

THESE

présentée par

Thomas GOISLARD de MONSABERT

pour l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE 1

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

**COUCHES DE NANOTUBES ET FILAMENTS DE CARBONE POUR
L'EMISSION FROIDE D'ELECTRONS**

—
INTEGRATION AUX ECRANS PLATS A EMISSION DE CHAMP

Soutenue publiquement le 29 Mai 2006 devant le jury composé de :

J.C. BERTOLINI	IRC (CNRS)	<i>Président du Jury</i>
A. PEIGNEY	CIRIMAT (CNRS-INPT-UPS)	<i>Rapporteur</i>
O. GRÖNING	EMPA (Suisse)	<i>Rapporteur</i>
P. GADELLE	LTPCM (CNRS-INPG-UJF)	<i>Directeur de Thèse</i>
J. DIJON	LETI (CEA)	<i>Codirecteur de Thèse</i>
B. COLL	MOTOROLA Inc. (USA)	<i>Examineur</i>
S. PURCELL	LPMCN (CNRS-UCBL)	<i>Invité</i>

Thèse préparée au Laboratoire des Technologies et Composants sur Verre
(CEA-LETI, Département Optronique)
en convention CIFRE avec la société PLASSYS S.A.

A mes parents.

REMERCIEMENTS

S'engager dans une thèse c'est un peu comme s'engager dans une voie d'alpinisme inconnue.

Dans mon cas, après avoir analysé les itinéraires possibles et constaté qu'aucune voie 'facile' ne me permettrait d'atteindre le sommet, j'ai dû me rendre à l'évidence : il fallait tenter la 'directissime par la face nord' !

Dans cette aventure, j'ai eu la chance de faire équipe avec des compagnons de cordée expérimentés : merci à Jean DIJON et Patrice GADELLE qui m'ont encadré activement tout au long de cette thèse, me suggérant tantôt la direction à prendre, acceptant tantôt de me suivre sur des terrains parfois glissants.

Pour préparer l'expédition, il a aussi fallu s'équiper avec du matériel adapté et développer les outils nécessaires au franchissement d'obstacles spécifiques : merci à Patrick SMUTEK et à la société PLASSYS pour leur confiance et leur soutien à mon projet de thèse ; merci aussi à Thierry 'Fox' TERRIER pour sa grande disponibilité et pour m'avoir fait bénéficier de ses talents de 'magicien de la mécanique'.

Avant de quitter la vallée, les conseils des anciens ont été précieux pour partir sur la bonne voie : merci à Robert MEYER pour m'avoir accueilli dans son équipe et pour m'avoir transmis une partie de son expérience.

Pour atteindre le premier camp intermédiaire, l'assistance technique a été conséquente et très appréciable. Merci aux techniciens du LTCV et en particulier à Adeline FOURNIER, Brigitte MONTMAYEUL et Céline JAYET pour avoir consacré du temps à mon projet : les résultats expérimentaux n'aurait pas été si riches sans leur aide et leur savoir faire. Merci aussi à l'équipe de l'IRC de Villeurbanne, emmenée par Jean-Claude BERTOLINI, pour la qualité du travail expérimental réalisé et pour les passionnantes discussions que nous avons pu avoir. Merci encore à Marie-Claude SCHOULER pour son travail minutieux de caractérisation par TEM.

A plus haute altitude, les communications avec le camp de base devenant difficiles, nous avons évolué en assistance réduite jusqu'au deuxième camp intermédiaire : merci à Didier ZANGHI, Marco TOTOLO et Hélène LE POCHE pour m'avoir inspiré, épaulé et conforté dans ma progression, grâce à la qualité de leurs propres travaux et résultats.

L'assaut final vers le sommet a été une longue marche quasi solitaire en terrain inconnu : un grand merci à Anaïs qui m'a soutenu pendant cette difficile période de rédaction du manuscrit et qui a partagé avec moi cet effort d'endurance.

Mais une thèse ça n'est pas non plus exactement comme une voie d'alpinisme... Je remercie donc aussi tous ceux pour qui je n'ai pas trouvé de place dans cette métaphore alpine mais qui n'en méritent pas moins mes remerciements.

A commencer par Alain PEIGNEY et Oliver GROENING pour avoir consacré du temps à mon travail en tant que rapporteurs. J'exprime également ma reconnaissance à Bernard COLL et Stephen PURCELL qui (en plus de ceux déjà cités) ont accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens aussi à saluer chaleureusement Yohan ainsi que Frédéric, 'Magic' Sadok et Hubert (dit les rebelles du Racing Leti) que cette thèse m'a permis de rencontrer et qui sont aujourd'hui, plus que de simples partenaires sportifs, de véritables amis. J'adresse également une pensée amicale aux membres de la très select 'International Valbonnais Association', à savoir (en plus de ceux déjà cités) Céline, Laetitia, Christophe et Jérémie en leur souhaitant un avenir professionnel à la hauteur de leurs efforts de thésard.

Enfin, au-delà de ce que m'aura apporté techniquement et scientifiquement cette expérience de thèse, je retiendrai de cette aventure la formidable solidarité, l'enthousiasme et la passion pour la Recherche de l'équipe 'Emission de Champ' du laboratoire LTCV. Plus qu'un groupe soudé et performant dans son domaine, c'est une grande famille à laquelle je suis heureux et fier d'avoir appartenu pendant ces années de thèse.

« Le bonheur, c'est peut être ça : l'imagination. Quand on en manque, il ne reste que les platitudes de la vie. »

Henri Duvernois

« Qu'il faille recourir à des règles et à des raisonnements aussi bizarres pour comprendre la Nature me comble de joie et j'adore raconter tout cela aux gens. »

Richard Feynman

2.4. Dépôt d'agrégats catalytiques.....	108
2.4.1. Principe	
2.4.2. Paramètres ajustables	
2.4.2.1. Epaisseur équivalente du dépôt d'agrégats	
2.4.2.2. Nature du gaz porteur	
2.4.2.3. Composition de la cible	
2.4.3. Etat de l'art	
2.4.4. Résultats expérimentaux	
2.4.4.1. Caractérisation des couches d'agrégats après dépôt	
2.4.4.2. Caractérisation des couches d'agrégats après recuit sous hydrogène	
2.5. Particules définies par lithographie électronique.....	120
2.5.1. Principe et intérêt de la technique	
2.5.2. Résultats expérimentaux	
2.5.2.1. Caractérisation avant recuit	
2.5.2.2. Caractérisation après recuit	
Conclusion du chapitre 2.....	123
 CHAPITRE 3 ELABORATION DES COUCHES DE NANOTUBES ET FILAMENTS DE CARBONE	
Introduction.....	127
3.1. Description du réacteur utilisé.....	128
3.1.1. Présentation générale – configuration CVD	
3.1.2. Configuration CVD sous champ électrique	
3.1.3. Configuration PECVD à partir d'une source solide	
3.2. Techniques et méthodes de caractérisation morphologique des couches carbonées.....	132
3.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)	
3.2.2. Microscopie électronique en transmission (TEM)	

3.3. Elaboration des couches par CVD thermique	134
3.3.1. Structure des dépôts carbonés obtenus par CVD thermique	
3.3.2. Croissance sur particules obtenues par démouillage	
3.3.2.1. Influence de la population de particules catalytiques	
3.3.2.2. Influence de la température de croissance	
3.3.2.3. Influence du temps de croissance	
3.3.2.4. Synthèse des résultats et conditions favorables pour l'émission froide d'électrons	
3.3.3. Croissance sur particules obtenues par gravure humide post-démouillage	
3.3.4. Croissance sur agrégats catalytiques	
3.3.4.1. Agrégats de nickel	
3.3.4.2. Agrégats de palladium-nickel	
3.3.5. Croissance sur particules définies par lithographie électronique	
3.3.6. Synthèse des résultats sur les couches carbonées obtenues par CVD thermique	
3.4. Croissance orientée de nanotubes et filaments de carbone.....	185
3.4.1. Croissance par CVD sous champ électrique DC	
3.4.1.1. Principe et état de l'art	
3.4.1.2. Dispositif expérimental	
3.4.1.3. Champ électrique appliqué	
3.4.1.4. Résultats expérimentaux	
3.4.2. Croissance par PECVD à partir d'une source solide	
3.4.3. Synthèse des résultats sur la croissance orientée de nanotubes et filaments de carbone	
Conclusion du chapitre 3	203

CHAPITRE 4 PROPRIETES EMISSIVES DES COUCHES DE NANOTUBES ET FILAMENTS DE CARBONE

Introduction.....	205
4.1. Techniques de caractérisation de l'émission de champ.....	207
4.1.1. Dispositif diode	
4.1.1.1. Description du dispositif	
4.1.1.2. Protocole de mesure diode	
4.1.2. Dispositif triode	
4.1.2.1. Description du dispositif	
4.1.2.2. Protocole de mesure triode	
4.1.3. Méthode d'exploitation des mesures d'émission de champ	
4.1.4. Convention de présentation de résultats	
4.2. Evaluation de la solution standard d'intégration des couches carbonées émissives	216
4.2.1. Propriétés émissives des couches standards	
4.2.2. Comparaison des modes diode et triode – Modèle morphologique pour l'émission de champ des couches élaborées par CVD thermique	
4.2.2.1. Modèle morphologique pour l'émission de champ des couches de nanotubes et filaments de carbone élaborés par CVD thermique	
4.2.2.2. Distribution exponentielle du paramètre β_g	
4.2.2.3. Borne supérieure de β_{e-max}	
4.2.2.4. Valeur moyenne du facteur effectif d'amplification du champ	
4.2.2.5. Mode diode	
4.2.2.6. Mode triode	
4.2.2.7. Interprétation : rôle de la couche résistive	
4.2.2.8. Eléments de validation du modèle	
4.2.3. Identification des émetteurs efficaces	
4.2.3.1. Résultats expérimentaux	
4.2.3.2. Comparaison des couches carbonées extrêmes	
4.2.3.3. Evolution des propriétés émissives sous l'effet de la gravure	

4.3. Vers une amélioration des propriétés émissives.....	243
4.3.1. Influence de la population de particules catalytiques	
4.3.2. Influence du type de procédé de croissance	
4.4. Vers une réduction du budget thermique.....	252
4.4.1. Influence de la température de croissance sur les propriétés émissives des couches élaborées à partir de particules obtenues par démouillage	
4.4.2. Influence de la température de croissance sur les propriétés émissives des couches élaborées à partir d'agrégats catalytiques	
4.4.2.1. Agrégats de nickel	
4.4.2.2. Agrégats d'un alliage binaire palladium-nickel	
Conclusion du chapitre 4.....	263
CONCLUSION GENERALE.....	265
Annexes.....	269
Annexe 1 : Un nouveau chapitre de la thèse : Valorisation des compétences professionnelles et personnelles développées pendant le projet de thèse	
Annexe 2 : Quelques propriétés et caractéristiques du carbone (graphite)	
Annexe 3 : Quelques propriétés et caractéristiques du nickel et des systèmes Ni-C et Ni-Pd	
Annexe 4 : Quelques propriétés et caractéristiques du nitrure de titane	
Annexe 5 : Exemple de procédure complète de caractérisation d'une population de particules catalytiques	
Annexe 6 : Détail des calculs du chapitre 2 pour une particule supportée à l'équilibre thermodynamique	
Annexe 8 : Résultats complets des simulations électrostatiques	
Annexe 9 : Density control of carbon nanotubes and filaments films by wet etching of catalyst particles and effects on field emission properties, Carbon 12 (2005) 2441-2452	

INTRODUCTION GENERALE

Disposer d'écrans de grande dimension, s'intégrant sans peine dans notre environnement quotidien et consommant peu d'énergie, permettant d'afficher des images réalistes, riches en couleurs, contrastées et lumineuses, constitue l'un des challenges technologiques de ce début de XXI^{ème} siècle. Parallèlement, nos connaissances et techniques en sciences des matériaux nous permettent aujourd'hui de concevoir des systèmes à l'échelle du nanomètre, et d'imaginer de nouvelles solutions à des problèmes encore non résolus.

Le travail que nous présentons ici s'inscrit dans la rencontre, d'une part, d'une technologie d'écran ayant démontré à la fois son fort potentiel à répondre aux exigences des utilisateurs mais aussi ses limites en termes de coût de fabrication et de fiabilité et, d'autre part, d'un nanomatériau élaboré par auto organisation, capable de repousser les limites traditionnelles de cette technologie.

Principe de fonctionnement et intérêt des FED

La technologie en question est celle des écrans plats à émission de champ (FED pour Field Emission Display). Un écran FED est constitué de deux dalles de verre en regard l'une de l'autre, séparées d'une distance de quelques mm et scellées ensemble sur leurs bords. Le volume ainsi défini est mis sous vide. L'une de ces dalles a pour fonction d'émettre de façon contrôlée des électrons : c'est la structure cathodique. Elle comporte des conducteurs de cathode formant des colonnes et des conducteurs de grille formant des lignes : les seconds permettent de contrôler l'émission d'électrons par les premiers. L'autre dalle a pour rôle de convertir les électrons issus de la cathode en photons pour former une image : c'est l'anode.

Le principe de fonctionnement d'un écran FED est le même que celui d'un écran à tube cathodique (CRT pour Cathode Ray Tube):

- les photons qui forment l'image sont générés par bombardement d'un matériau luminescent, situé sur l'anode, par un faisceau d'électrons énergétiques issu de la cathode (cathodoluminescence),
- pour acquérir l'énergie nécessaire à cette conversion les électrons sont accélérés dans le vide par un champ électrique obtenu en polarisant l'anode par rapport à la cathode,
- les variations d'intensité lumineuse sont obtenues par modulation de l'intensité du faisceau d'électrons émis, en modulant la polarisation de la grille par rapport à la cathode,
- la couleur est obtenue par alternance de luminophores de nature différente.

Cependant, les écrans FED se distinguent des écrans CRT par :

- une émission d'électrons non pas par chauffage d'un filament mais par application d'un champ électrique intense à température ambiante (émission de champ), résultant de la polarisation de l'anode et de la grille par rapport à la cathode,
- une multitude de canons à électrons au lieu d'un seul (ou un par couleur),
- une image formée non pas par déviation du faisceau électronique pour balayer les pixels de luminescent mais par adressage matriciel des canons à électrons dédiés à chaque pixel de luminescent et situés à l'intersection d'une colonne de cathode et d'une ligne de grille,
- une épaisseur totale d'écran de quelques mm au lieu de plusieurs dizaines de cm.

Un exemple de structure d'un pixel d'écran FED est présenté ci-dessous (Figure 0-1).

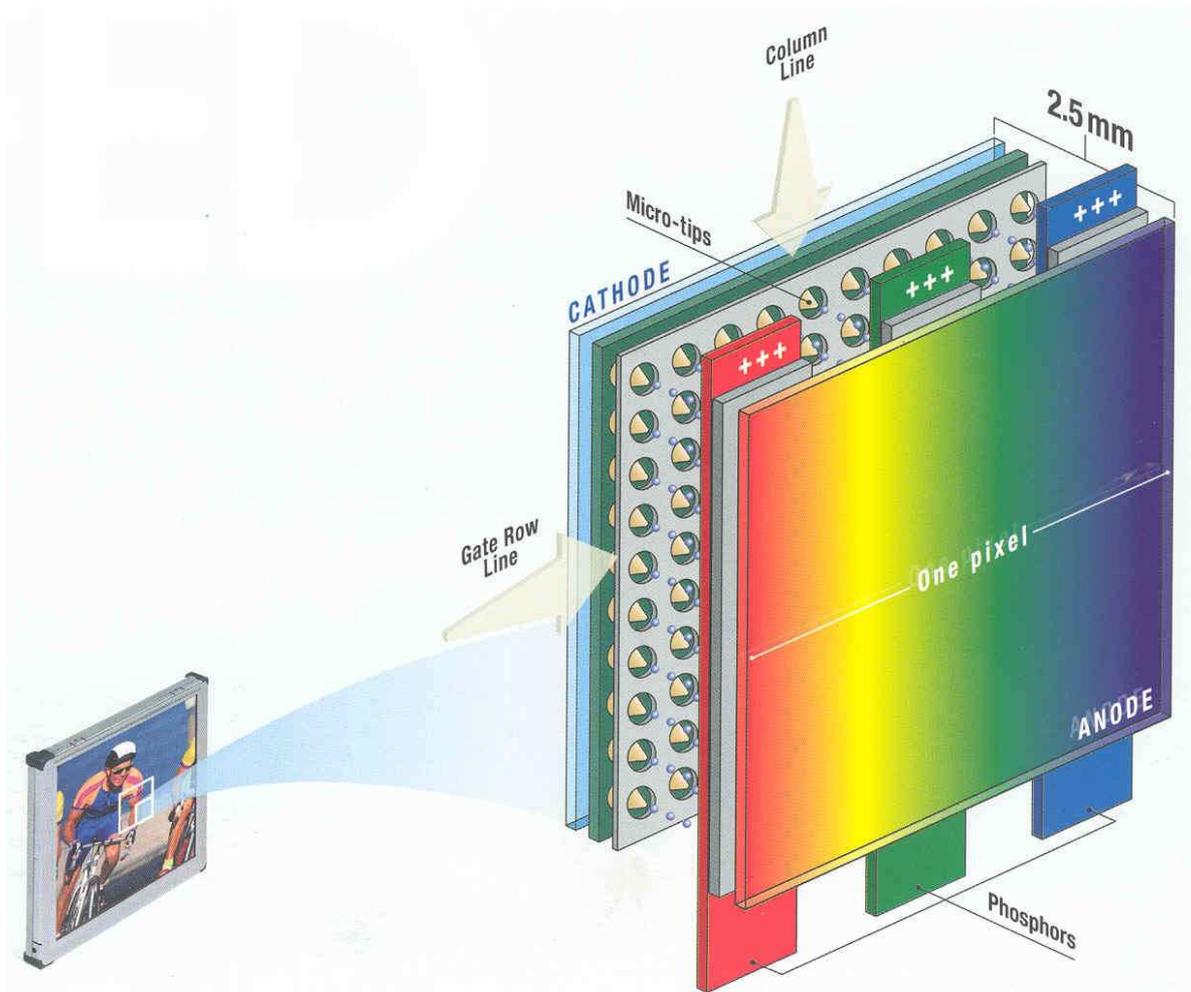


Figure 0-1 Photographie d'un écran FED à micropoints métalliques de la société Pixtech et illustration de la structure du pixel.

Les atouts majeurs dont dispose la technologie FED face aux technologies d'écrans plats dominantes, plasma (PDP pour Plasma Display Panel) et cristaux liquides (LCD pour Liquid Cristal Display), sont :

- une qualité d'image supérieure, de même niveau que celle d'une image obtenue avec un tube cathodique,
- une consommation électrique inférieure.

Limitation des écrans FED à base de micropoints métalliques

Comme on le verra plus loin, pour autoriser une émission de champ significative dans des conditions expérimentales classiques, les zones émissives d'électrons doivent présenter une morphologie pointue : un rayon de courbure minimal et une hauteur au-dessus du substrat maximale, c'est à dire un facteur de forme (appelé parfois aussi 'rapport d'aspect' dans ce qui suit) maximal.

Dans les premières générations d'écrans FED, la solution technique mise en oeuvre pour générer de telles structures, consistait à évaporer un métal à travers un trou circulaire préalablement réalisé dans le conducteur de grille et dont le diamètre se rétrécit au cours du

dépôt de métal jusqu'à se boucher complètement [1]. Les structures ainsi obtenues sont des micropointes métalliques ou pointes de Spindt (Figure 0-1). Bien que cette technique ait permis aux premiers démonstrateurs d'écrans FED de voir le jour au Létis [2] et plus tard, d'amorcer un développement industriel (la Figure 0-1 représente un écran de la société Pixtech), elle n'a pas suffi à introduire durablement cette technologie sur le marché des écrans plats. Les causes principales en sont :

- une durée de vie limitée par l'oxydation progressive des surfaces émissives métalliques par des espèces gazeuses désorbées par l'écran (notamment par l'anode) en fonctionnement,
- un coût de fabrication prohibitif pour des écrans de grande taille, lié à l'étape d'élaboration des micropointes nécessitant la mise en oeuvre de techniques coûteuses lorsqu'elles concernent les grandes surfaces (de l'ordre du m²) :
 - une technique de lithographie de résolution inférieure ou égale à 1µm (diamètre des trous à réaliser dans la grille pour que les micropointes présentent un facteur de forme suffisant, Figure 0-2-a),
 - un dispositif d'évaporation assurant une incidence normale du flux de métal évaporé sur toute la surface de l'écran.

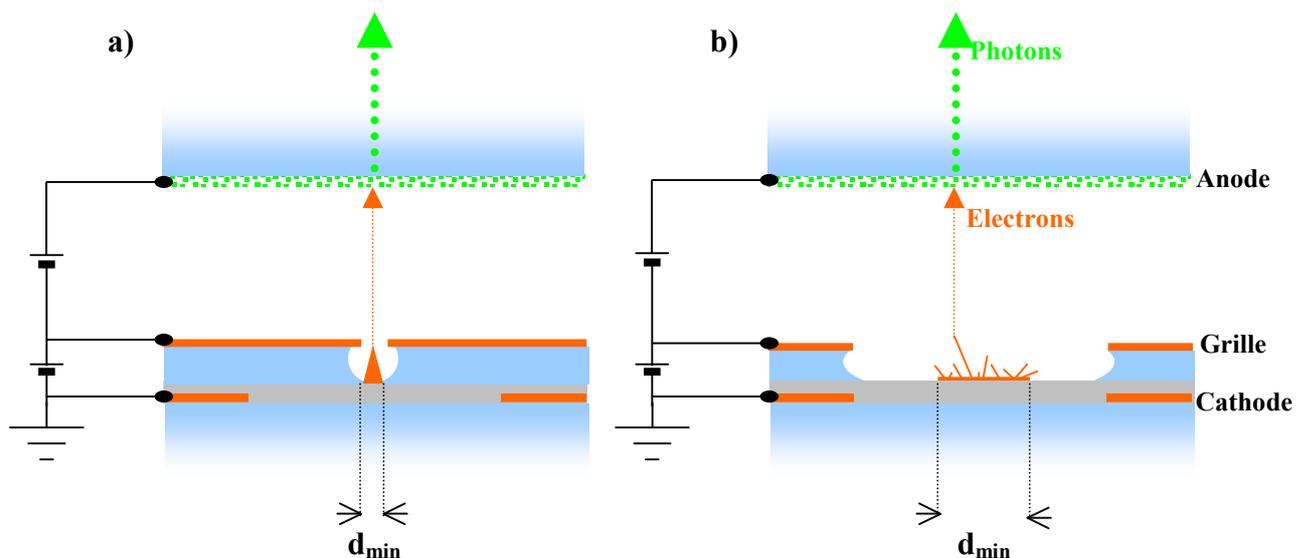


Figure 0-2 Schéma en coupe d'une structure d'écran FED à base de micropointes métalliques (a) et de nanotubes de carbone (b) ; d_{min} représente dans les deux cas la plus petite dimension à définir par lithographie. La couche grise représente la couche résistive dont le rôle sera présenté plus loin.

Intérêts de l'utilisation de nanotubes et filaments de carbone comme émetteurs d'électrons

Un moyen de dépasser les limitations de la première génération d'écrans FED consisterait donc à remplacer les micropointes métalliques par un autre matériau émissif qui n'aurait pas leurs inconvénients. Dans cette optique, les matériaux carbonés constituent des candidats de

[1] CA Spindt, J. Applied Physics 39 (1968) 3504

[2] R Meyer *et al.*, Proc. Asia Display Conf. (1986) 513

choix de par leur stabilité chimique : les oxydes de carbone sont gazeux et la dégradation des surfaces émissives par oxydation est donc minimisée. Les couches minces de divers matériaux carbonés ont largement été étudiées dans ce but, y compris au Léti [3], et il en est ressorti que les couches carbonées efficaces pour l'émission électronique doivent comporter :

- des protrusions présentant un facteur de forme élevé,
- des structures graphitiques.

Ainsi, un matériau graphitique présentant naturellement un facteur de forme élevé, déposable de façon homogène et à moindre coût sur de grandes surfaces, aurait le profil du matériau émissif idéal pour l'intégration aux écrans FED. Il se trouve que justement, les nanotubes et filaments de carbone cumulent l'ensemble de ces qualités.

En particulier le facteur de forme des nanotubes et filaments de carbone, en plus d'être une propriété intrinsèque du matériau, dépasse généralement celui des micropointes d'un facteur 10 à 100. Il en résulte que les contraintes dimensionnelles de fabrication des structures cathodiques sont réduites : une résolution d'environ 5µm de la technique de lithographie utilisée pour réaliser la structure cathodique devient tout à fait suffisante lorsqu'on utilise des nanotubes ou filaments de carbone comme matériau émissif (Figure 0-2-b). L'impact de ce gain sur le coût de fabrication d'un écran de grande surface est considérable et rend la technologie FED économiquement concurrentielle vis-à-vis des technologies dominantes d'écrans plats de grandes dimensions.

Etat de l'art sur l'intégration des nanotubes et filaments de carbone dans les écrans FED

Depuis la fin des années 1990, divers dispositifs à émission de champ intégrant des nanotubes et/ou filaments de carbone ont été démontrés. Pour ce qui concerne les écrans FED, deux approches ont été suivies pour l'intégration de ce matériau sur les structures cathodiques :

- l'élaboration *ex situ* suivi du report sur la structure cathodique [4,5],
- la croissance *in situ* directement sur la structure cathodique [6,7,8].

La première approche présente, à priori, l'avantage de limiter le budget thermique de fabrication des écrans puisque le report des émetteurs carbonés s'effectue par sérigraphie à température ambiante d'une pâte composite constituée des émetteurs liés par une matrice organique. Cependant cette approche s'est avérée moins séduisante qu'elle n'y paraît du fait, notamment, de :

- la nécessité d'une activation thermique du composite pour pouvoir bénéficier des propriétés émissives des émetteurs graphitiques,
- la mauvaise stabilité du matériau de matrice organique dans les conditions de vide nécessaires au fonctionnement des écrans.

[3] J Baylet, Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier – Grenoble 1, Physique Microélectronique (2000)

[4] S Uemura *et al.*, Proc. SID'98 Conf. (1998) 1052

[5] JM Kim *et al.*, Proc. Diamond'99 Conf. (1999)

[6] J Dijon *et al.*, J. of the Soc. for Information Displays 12 (2004) 373

[7] J Dijon *et al.*, Proc. IDW/AD'05 Conf. (2005) 1635

[8] BF Coll *et al.*, Proc. Eurodisplay'05 Conf. (2005) 144

L'autre approche fait appel à des techniques de synthèse des nanotubes et filaments de carbone par dépôt chimique à partir d'une phase vapeur (CVD pour Chemical Vapour Deposition) sur un matériau catalytique. C'est cette approche qui a été choisie au Léti et sur laquelle repose le travail présenté ici.

La contrainte principale de la croissance *in situ* consiste en la nécessité de porter l'ensemble de la structure cathodique à une température d'environ 600°C. En contrepartie, le caractère sélectif du mécanisme de croissance sur le matériau catalyseur préalablement localisé dans les zones d'intérêt, rend possible un procédé de fabrication des structures cathodiques dans lequel la croissance des émetteurs carbonés est la toute dernière étape. Ainsi, les nanotubes et filaments de carbone synthétisés sont préservés d'une éventuelle dégradation de leurs propriétés émissives par des traitements physiques ou chimiques non souhaités.

Le développement au Léti d'une technologie d'écrans FED selon cette approche a aboutit, en 2004, à la démonstration du premier écran vidéo intégrant des nanotubes et filaments de carbone synthétisés *in situ* [6] (Figure 1-1-3).



Figure 1-1-3 Photographies de l'écran CNT-FED démontré par le Léti en 2004.

Objectifs de la thèse

Au-delà de cette preuve de faisabilité, l'optimisation de la technologie CNT-FED passe par une compréhension approfondie des mécanismes de base intervenant dans :

- la préparation et l'intégration du catalyseur sur la structure cathodique,
- la croissance catalytique des nanotubes et filaments de carbone,
- les propriétés émissives des couches de nanotubes et filaments de carbone.

L'objet de cette thèse est d'apporter, à chacun de ces niveaux, des éléments permettant d'appréhender avec lucidité les choix technologiques.

Autrement dit, nos objectifs sont les suivants :

- 1) **Analyser les techniques de préparation du catalyseur pour en cerner les paramètres clés, les avantages et les limitations.**
- 2) **Comprendre l'effet des paramètres du procédé d'élaboration sur la morphologie des couches de nanotubes et filaments de carbone,**
- 3) **Relier la morphologie de ces couches carbonées et leurs propriétés d'émission électronique dans le but de définir la morphologie la plus propice à une utilisation comme couche émissive d'écran FED.**

A l'issue de cette thèse, nous devrions donc être en mesure de cibler et justifier les conditions de préparation du catalyseur et de croissance des couches carbonées les plus favorables à l'intégration des nanotubes et filaments de carbone dans les écrans FED.

Plan de la thèse

Le premier chapitre de cette thèse est un chapitre introductif qui d'une part précisera le cadre de notre étude et les questions auxquelles nous devons répondre et, d'autre part, fera un état de l'art en ce qui concerne la croissance catalytique et l'émission de champ des nanotubes et filaments de carbone.

A la suite de ce chapitre, les résultats acquis au cours de la thèse seront présentés de façon à aborder l'un après l'autre les objectifs qui viennent d'être annoncés.

Le chapitre 2 traitera donc de différentes techniques capables de fournir des catalyseurs adaptés à la croissance de nanotubes et filaments de carbone. La technique de démouillage, utilisée pour l'intégration des couches carbonées aux écrans FED, sera d'abord étudiée en détail. Puis, d'autres techniques alternatives seront envisagées et comparées au démouillage : la gravure humide post-démouillage, le dépôt d'agrégats catalytiques et la lithographie électronique. A ce stade, nous disposerons d'un ensemble varié de systèmes catalytiques dont nous connaissons les caractéristiques morphologiques et les conditions d'élaboration.

Le chapitre 3 abordera l'étude de différents procédés de synthèse de couches carbonées : la CVD thermique, la CVD thermique en présence d'un champ électrique et la PECVD avec source solide. Ces techniques ont été mises en œuvre dans le même réacteur ce qui nous permettra d'isoler l'influence des paramètres propres à chacune. De plus, les différents systèmes catalytiques étudiés au chapitre 2 constitueront aussi des variables d'entrée du procédé d'élaboration et nous en étudierons les effets sur la morphologie des couches carbonées synthétisées. Nous aurons alors à notre disposition un ensemble de couches carbonées dont nous connaissons, à nouveau, la morphologie et le procédé d'élaboration.

Le chapitre 4 sera consacré à la caractérisation des propriétés d'émission de champ des diverses couches de nanotubes et filaments de carbone obtenues. Deux modes de caractérisation seront employés et comparés : le mode diode, simple à mettre en œuvre et permettant de comparer une grande variété de couches émissives, et le mode triode, plus représentatif du fonctionnement réel des écrans. Ces résultats, considérés à la lumière des conclusions des chapitres 2 et 3, nous permettront d'une part de décrire les conditions favorables à l'intégration de couches carbonées efficaces pour la fabrication d'écrans FED et, d'autre part, de comprendre l'origine de cette efficacité.

CHAPITRE 1 NANOTUBES DE CARBONE ET EMISSION FROIDE D'ELECTRONS

Introduction

Ce chapitre a pour triple vocation de :

- présenter les bases et les acquis sur lesquels s'appuient ce travail,
- préciser le cadre et les limites de l'étude,
- détailler les problématiques abordées par la thèse.

Pour cela nous développerons tout d'abord les aspects liés aux caractéristiques structurales et morphologiques des nanotubes et filaments de carbone ainsi qu'aux mécanismes et techniques de croissance de ces objets (§ 1.1.). Nous nous focaliserons ensuite sur les propriétés d'émission de champ de ces structures carbonées, au niveau individuel et au niveau collectif (§ 1.2.).

1.1. Nanotubes et filaments de carbone

1.1.1. Présentation Générale

Les nanotubes de carbones (CNT pour Carbon Nano Tubes) font partie de la famille des fullerènes qui constituent la troisième forme connue du carbone pur avec le graphite et le diamant. Ils ont été découverts en 1991 par Iijima [1]. Il s'agit, au sens strict du terme, de macromolécules tubulaires, constituées exclusivement de carbone sous la forme de feuillets de graphène (monocouche de graphite) enroulés sur eux-mêmes et éventuellement refermés à leurs extrémités. Les nanotubes mono paroi (SWNT pour Single Wall Nano Tubes) ou mono feuillet sont composés d'un unique feuillet tandis que les nanotubes multi parois (MWNT pour Multi Wall Nano Tubes) ou multi feuillets sont formés d'un ensemble de feuillets coaxiaux (Figure 1-1-1).

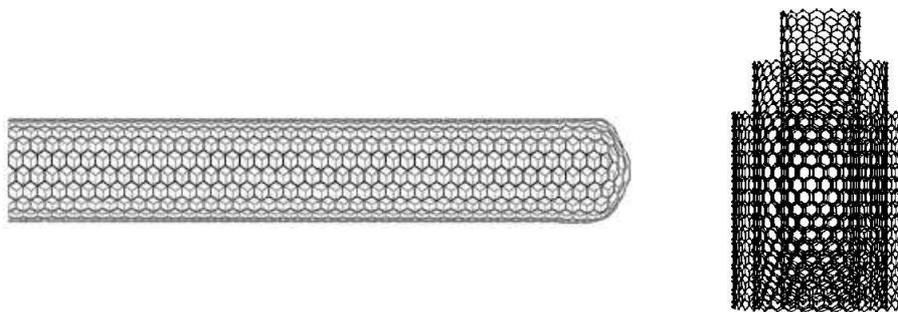


Figure 1-1-1 Représentation de l'extrémité d'un nanotube de carbone mono feuillet (gauche) et d'une portion de nanotube de carbone multi feuillets (droite), au sens strict du terme.

[1] S Iijima, *Nature* 354 (1991) 56

La structure cristalline des feuillets constituant les nanotubes étant celle du graphite, les liaisons chimiques entre atomes de carbone sont de type sp^2 et la maille de base de la structure est hexagonale. Le diamètre de ces objets ne dépasse pas quelques nm et leur longueur peut atteindre plusieurs μm (voir même quelques mm dans certaines conditions particulières [2]). Les nanotubes de carbone ont fait l'objet de recherches intensives depuis leur découverte. Cet engouement se justifie par les propriétés électroniques, mécaniques et chimiques remarquables prévues pour ces objets.

Par abus de langage, diverses structures carbonées allongées, s'éloignant substantiellement de ces objets modèles, sont souvent désignées dans la littérature par le terme nanotube de carbone. En particulier, les feuillets graphitiques sont parfois inclinés par rapport à l'axe de la structure carbonée. En ce qui nous concerne, tout au long de ce document, nous adopterons la convention suivante : le terme 'nanotube de carbone' désignera toute structure carbonée de symétrie cylindrique, allongée et pourvue d'un canal central creux. Les structures carbonées cylindriques, allongées et pleines seront désignées par le terme 'filament de carbone' (Figure 1-1-2).

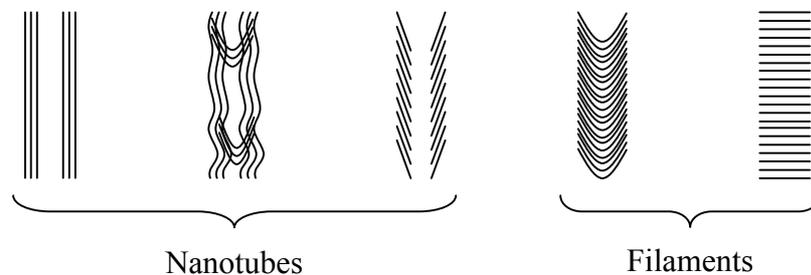


Figure 1-1-2 Exemples de structures carbonées allongées et dénomination associée employée ici. Chaque exemple est une illustration en coupe du corps d'une structure de symétrie cylindrique.

Le diamètre externe des nanotubes et filaments de carbone ne dépasse généralement pas quelques dizaines de nm et leur longueur peut atteindre plusieurs μm . Les caractéristiques structurales des objets carbonés synthétisés au cours de ce travail seront détaillées au chapitre 3.

Dans le sillage des nanotubes de carbone (au sens stricte du terme), les autres types de structures carbonées allongées, nanotubes au sens large et filaments, ont bénéficiés ces dernières années d'un regain d'intérêt de la part de la communauté scientifique. Ces objets, étudiés depuis les années 1970, bien que moins 'exotiques' du point de vue de leur propriétés, constituent des candidats de choix pour un certain nombre d'applications dont celles qui nous intéressent ici : les dispositifs à émission de champ. Dans ce cas, les qualités attribuées à ces structures sont une valeur élevée de :

- facteur de forme (rapport de la longueur par le rayon),
- inertie chimique,
- stabilité thermique,
- conductivité électrique,
- conductivité thermique.

Mis à part le facteur de forme, ces propriétés sont celles du graphite. Les caractéristiques et propriétés principales du graphite sont fournies en annexe 2 de ce document.

[2] DN Futaba *et al.*, PRL 95 (2005) 056104

1.1.2. Principes et mécanismes de croissance catalytique

Les nanotubes et filaments de carbone étudiés dans cette thèse sont issus d'une croissance de type CVD catalytique (Cf. ci-dessous). Ce mode de synthèse permet de localiser le dépôt carboné par localisation du catalyseur et peut être mis en œuvre de façon relativement simple (selon les variantes) sur des substrats de grande dimension. Ces caractéristiques justifient notre intérêt pour ce type de dépôt en vue de l'intégration de couches émissives carbonées sur structure cathodique d'écran FED. Dans ce qui suit, nous allons présenter les principes de base sur lesquels reposent la compréhension que nous avons de la croissance catalytique des nanotubes et filaments de carbone par CVD.

Pour cela nous débuterons par évoquer les concepts génériques à tout dépôt CVD catalytique (§ 1.1.2.1.). Nous analyserons ensuite le mécanisme de croissance VLS propre à la croissance par CVD de structures tubulaires allongées (§ 1.1.2.2.), et les mécanismes particuliers agissant lors de la croissance de nanotubes et filaments de carbone (§ 1.1.2.3.). Enfin, nous nous focaliserons sur les fonctions du catalyseur (§ 1.1.2.4.) et du substrat (§ 1.1.2.5.) dans ce contexte.

1.1.2.1. Dépôts chimiques à partir d'une phase vapeur et catalyse hétérogène

Le dépôt chimique en phase vapeur (CVD pour Chemical Vapour Deposition) est une technique de dépôt de matériau sur une surface qui met en œuvre, sur la surface à couvrir, une réaction chimique d'un précurseur en phase gazeuse du matériau à déposer. Le précurseur gazeux est parfois dilué dans un gaz porteur neutre tel que l'azote ou l'argon. Le mécanisme de dépôt par CVD se décompose en plusieurs étapes :

- 1) Transport du précurseur vers la surface,
- 2) Adsorption du précurseur sur la surface,
- 3) Réaction de décomposition du précurseur dont l'un au moins des produits en phase solide est le matériau à déposer et :
 - a. Arrangement des produits solides par diffusion sur et éventuellement sous la surface,
 - b. Désorption des produits gazeux,
- 4) Transport des produits gazeux hors du voisinage de la surface.

On distingue généralement pour les étapes de transport en phase gazeuse 1) et 4) une zone de transport dans laquelle le milieu est homogène et une zone, au voisinage de la surface, dans laquelle règne pour les gaz entrants et sortants :

- un gradient d'énergie cinétique,
- un gradient de concentration,
- éventuellement, un gradient de température.

Ces gradients sont inversés pour les gaz entrants et sortants.

Lorsque l'énergie nécessaire à la réaction de décomposition du précurseur est fournie par la surface chauffée, on parle de CVD thermique. Lorsque la surface, de par sa nature, permet un abaissement de l'énergie de décomposition du précurseur lorsqu'il s'y trouve adsorbée, on parle de CVD catalytique. Enfin lorsque le précurseur reçoit en phase vapeur un apport énergétique suite à l'ionisation du milieu réactionnel, on parle de CVD assistée par plasma (PECVD pour Plasma Enhanced CVD). Dans ces deux derniers cas, la température du procédé de dépôt est abaissée par rapport au dépôt du même matériau par CVD thermique.

La cinétique d'un dépôt par CVD est imposée par l'étape la plus lente parmi les étapes citées ci-dessus : il s'agit souvent de la réaction de décomposition du précurseur. Dans ce cas l'assistance de cette réaction par effet catalytique de la surface ou par apport énergétique du milieu réactionnel ionisé accélère la cinétique du dépôt. Dans le cas de décomposition très rapide du précurseur sur la surface, ce sont les étapes de transport en phase gazeuse qui deviennent limitantes [3].

1.1.2.2. Le modèle de croissance VLS

La synthèse dans certaines conditions de cristaux très allongés a donné lieu à un champ de recherche axé sur la modélisation des mécanismes de croissance de ce type d'objets. Ces cristaux, appelés filaments ou whiskers, peuvent atteindre plusieurs centimètres de longueur pour un diamètre généralement compris entre 50nm et quelques dizaines de μm . Ils sont constitués d'une tige axiale pleine, de diamètre sub micronique, mono cristalline et de structure quasi parfaite, souvent entourée d'une gaine moins bien organisée. De tels filaments ont été réalisés avec de nombreux matériaux : Al_2O_3 , SiC, Si, Ge, BeO, Cu, NiO...

Les caractéristiques communes de ces filaments sont :

- un précurseur en phase gazeuse,
- un substrat de même nature que le filament (ou ayant au moins un constituant identique),
- un apport de matière par le sommet pendant la croissance,
- la présence nécessaire d'une « impureté » pour initier la croissance,
- la présence d'une particule liquide sur le sommet du filament pendant la croissance,
- une cinétique de croissance caractérisée par un allongement rapide, bien plus que dans le cas d'une croissance par épitaxie, suivi d'un épaississement beaucoup plus lent,
- des températures de croissance (à partir de 800°C) plusieurs centaines de degrés inférieures aux températures nécessaires à la croissance par épitaxie,
- une direction de croissance correspondant systématiquement à un empilement des plans les plus denses ([111] pour les cristaux cubiques),

Les impuretés efficaces reportées sont, selon la nature du précurseur, des particules de Ni, Au, Pd, Cu, Gd, Mg, Os, Ag. Des impuretés réputées inefficaces sont des particules de Zn, C, Mn, Sn et Ge.

En s'appuyant sur ces observations, Wagner et Ellis [4,5] ont proposé en 1964 un modèle général de croissance pour ces objets : le modèle « Vapor-Liquid-Solid » ou VLS (Figure 1-1-3). Ce modèle décrit la croissance des filaments comme la succession des événements suivants :

[3] D Cornet, Techniques de l'Ingénieur J 1 250

[4] Wagner *et al.*, APL 4 (1964) 89

[5] Wagner *et al.*, Trans. Met. Soc. AIME 233 (1965) 1053

- 1) Formation d'une particule liquide d'une impureté à la surface du substrat sous l'effet d'une augmentation de température jusqu'à environ 800°C et de la dissolution dans la particule d'une partie du substrat (ou au moins de l'un de ses constituants),
- 2) Prolongement de la dissolution d'une partie du substrat (ou au moins de l'un de ses constituants) dans la particule liquide jusqu'à la composition de saturation,
- 3) Sursaturation de la particule liquide sous l'effet d'un apport de matière depuis la phase vapeur au niveau de l'interface vapeur-liquide,
- 4) Précipitation de l'excès de soluté à l'interface liquide-solide,
- 5) Répétition des étapes 3) et 4) jusqu'à une modification des conditions expérimentales ou une consommation totale du matériau d'impureté (dans le cas où il est impliqué dans une réaction intervenant aux étapes 3) et/ou 4)).

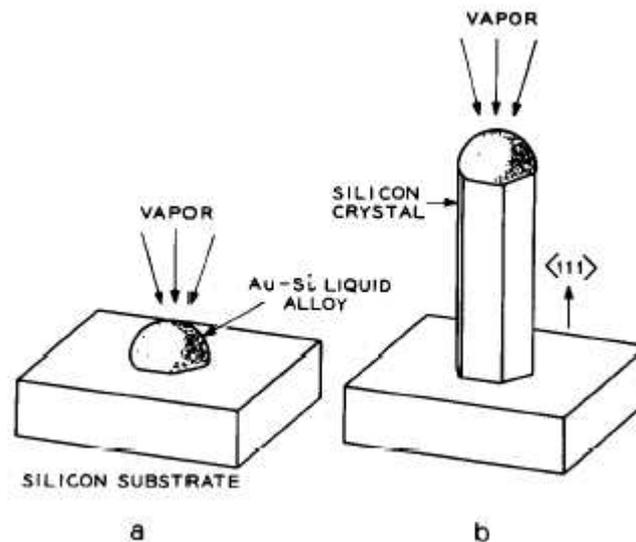


Figure 1-1-3 Illustration de l'état initial (a) et en cours de croissance (b) pour un filament de Si associé à une particule d'Au selon le modèle VLS (d'après [4]).

Ce modèle se justifie par :

- le coefficient d'accommodation élevé de l'interface vapeur-liquide (1 en théorie pour une surface liquide parfaite) favorisant l'adsorption et éventuellement la dissociation catalytique du précurseur sur la surface liquide, permettant ainsi la croissance sélective du matériau au niveau de l'impureté,
- l'anisotropie de l'énergie d'interface liquide-solide à l'origine du caractère unidirectionnel de la croissance,
- le gradient de concentration provoqué par l'apport de matière à l'interface vapeur-liquide à l'origine de la force motrice d'une diffusion isotherme vers l'interface liquide-solide,

Pour jouer efficacement son rôle dans ce modèle, le couple de matériaux {impureté ; filament} doit vérifier plusieurs conditions dans les conditions de croissance :

- le matériau d'impureté doit être à l'état liquide,
- le matériau de filament doit être soluble dans l'impureté liquide,
- la limite de solubilité du matériau de filament dans l'impureté doit être, à l'état solide, plusieurs ordres de grandeur plus faible qu'à l'état liquide afin de provoquer la ségrégation du précipité de matériau de filament à l'interface liquide-solide,

- les énergies des surfaces et interfaces doivent être telles que le matériau d'impureté tende à démouiller le matériau de filament.

De plus, pour que le régime de croissance soit stationnaire, les conditions supplémentaires suivantes doivent être remplies :

- la pression d'équilibre de l'impureté en phase vapeur avec l'alliage impureté-filament en phase liquide doit être faible afin d'éviter l'évaporation du matériau d'impureté,
- le matériau d'impureté doit être chimiquement inerte vis à vis des gaz en présence (hors réactions catalytiques éventuelles).

Au contraire, lorsque le matériau de filament est un composé, le matériau d'impureté peut constituer l'un des composants et est alors consommé pendant la croissance.

Enfin, pour que la croissance soit unidirectionnelle, l'interface liquide-solide ne doit autoriser qu'une seule orientation cristalline du matériau de filament. Bien que, pour les systèmes mono composant, cette condition ne soit vérifiée que par le silicium et le bismuth, de nombreux autres matériaux ont cette propriété dès lors qu'ils sont dissous dans un autre matériau en phase liquide [6].

1.1.2.3. Le modèle de croissance par dissolution rejet pour les nanotubes et filaments de carbone

Les premières études concernant la croissance catalytique de carbone filamentaire datent des années 1950 et un modèle en a été fait pour la première fois dans les années 1970 par Baker *et al.* [7,8,9,10]. De nombreuses similitudes rapprochent les filaments de carbone et les cristaux issus d'une croissance VLS (Cf. paragraphe précédent) :

- un facteur de forme élevé,
- un précurseur en phase gazeuse,
- une particule nécessaire à la croissance du filament, de nature différente du matériau de filament et de diamètre semblable à celui du filament,
- une croissance thermiquement activée.

Cependant, des différences notables entre ces filaments et les filaments produits selon le mécanisme VLS demeurent :

- un diamètre compris entre 10 et 500nm,
- une longueur pouvant atteindre quelques dizaines de μm ,
- un corps constitué de carbone amorphe ou de l'empilement de cônes graphitiques,
- une pellicule externe de graphite d'environ 2nm d'épaisseur,
- une particule, systématiquement métallique, pouvant être située au sommet ou à la base du filament, selon l'intensité de l'interaction entre cette particule et son support, et parfois accompagnée de fragments présents dans le corps du filament,
- un substrat pouvant être de nature totalement différente du matériau de filament,
- des températures de croissance à partir de 600°C.

[6] Jackson, Growth and Perfection of Crystals, J Wiley and son, New York (1958) 319

[7] RTK Baker *et al.*, J. Phys. E 5 (1970) 793

[8] RTK Baker *et al.*, J. Catal. 26 (1972) 51

[9] RTK Baker *et al.*, J. Catal. 30 (1973) 86

[10] RTK Baker, Carbon 27 (1989) 315

Dans le cas des filaments de carbone avec particule au sommet, Audier *et al.* [11,12] ont montré que la particule est monocristalline et que son orientation est telle que l'axe du filament coïncide avec la direction [110] pour les structures cristallines cfc et avec l'axe [100] pour les matériaux de structure cristalline cc.

Ainsi, le modèle par dissolution - rejet de Baker rejoint sur de nombreux aspects les concepts évoqués pour le mécanisme de croissance VLS et les adaptent aux spécificités du carbone filamentaire. Il envisage donc la croissance des filaments de carbone comme l'enchaînement des étapes suivante :

- 1) Fourniture d'un substrat supportant une particule métallique,
- 2) Augmentation de la température jusqu'à 600°C au moins sans changement de phase de la particule,
- 3) Dissociation catalytique d'un gaz carboné à la surface libre de la particule catalytique,
- 4) Dissolution dans la particule catalytique du carbone produit par cette décomposition jusqu'à la limite de solubilité,
- 5) Sursaturation en carbone de la particule catalytique et :
 - a. précipitation du carbone solide (rejet) à l'interface particule – substrat ou particule – carbone pour former le corps du filament,
 - b. diffusion en surface de l'excès de carbone non dissout pour former la pellicule graphitique,
- 6) Répétition des étapes 3), 4) et 5) jusqu'à une modification des conditions expérimentales ou une désactivation des propriétés catalytiques de la particule métallique.

Les filaments de carbone décrits par Baker représentent un cas particulier de la variété de structures carbonées allongées observées expérimentalement mais la plupart des modèles proposés depuis pour décrire la croissance catalytique de tel ou tel type de structure particulière sont des variantes du modèle de croissance par dissolution - rejet présenté ci-dessus.

Un paramètre qui nous intéresse particulièrement ici est la longueur des nanotubes et filaments de carbone. D'après le mécanisme évoqués ci-dessus, les moyens d'actions sur la longueur des structures carbonées sont :

- le temps de croissance,
- le temps d'activité ('durée de vie') du catalyseur.

En pratique, les vitesses de croissance reportées s'échelonnent entre quelques dizaines de nm/sec [10] et quelques $\mu\text{m}/\text{sec}$ [13] (malgré ces vitesses élevées, la croissance catalytique de carbone filamentaire demeure un processus stationnaire [14]). Les temps de croissance sont donc en général de l'ordre de quelques sec et les procédés difficiles à contrôler à cette échelle de temps. Ainsi, c'est souvent l'arrêt spontané du processus par désactivation du catalyseur qui détermine la longueur des nanotubes et filaments de carbone.

Diverses causes à ce phénomène ont été envisagées parmi lesquelles :

[11] M Audier *et al.*, J. Cristal. Growth 55 (1981) 549

[12] M Audier *et al.*, Carbon 19 (1981) 217

[13] JM Bonnard *et al.*, PRB 67 (2003) 085412

[14] C Klincke *et al.*, PRB 71 (2005) 035403

- saturation des sites d'adsorption de la surface métallique résultant d'une diffusion de volume et de surface trop lente par rapport à l'apport de matière depuis la phase gazeuse [15,16],
- carburation de tout ou partie de la particule métallique diminuant la diffusion du carbone dans la particule et/ou inhibant ses propriétés catalytiques[14,17].

Enfin, l'origine du flux diffusionnel de carbone dans la particule a été largement débattue, deux causes étant généralement envisagées :

- un gradient de température induit par le déséquilibre entre la réaction exothermique de décomposition du précurseur sur la surface libre de la particule d'une part et la réaction endothermique de précipitation du carbone à l'interface particule – substrat ou particule - carbone d'autre part [8,9],
- un gradient de concentration en carbone induit par l'apport de carbone sur la surface libre de la particule d'une part et la perte de carbone à l'interface particule – substrat ou particule - carbone d'autre part [18].

Cependant, l'hypothèse thermique présente certaines faiblesses :

- la décomposition du méthane est endothermique et permet pourtant la synthèse de filaments de carbone,
- lorsque l'on considère la thermalisation du filament au niveau de son contact avec le substrat [14], on obtient par le calcul un gradient thermique négligeable.

Afin de cerner les éléments clefs pour l'intégration des nanotubes et filaments de carbone sur une structure cathodique d'écran FED, nous précisons dans les paragraphes suivant le rôle joué par le catalyseur et le substrat dans la croissance de ces structures carbonées par CVD catalytique.

1.1.2.4. Rôle du catalyseur

Le rôle du catalyseur dans la croissance catalytique de nanotubes et filaments de carbone se situe à deux niveaux.

1) Diminuer l'apport énergétique nécessaire à l'activation du gaz carboné précurseur

Cet abaissement de barrière énergétique résulte d'une modification de la structure électronique de la molécule précurseur induite par son interaction avec des sites spécifiques de la surface du catalyseur : l'adsorption du précurseur sur le catalyseur est une chimisorbtion. Par exemple, G.D. Lee *et al.* [19] ont proposé un schéma réactionnel pour lequel ils ont calculé que l'énergie de dissociation d'un atome d'hydrogène de la molécule C_2H_2 est de 1,25eV lorsque la molécule est adsorbée sur un plan (001) de Fe, contre 5,58eV pour la molécule isolée dans le vide. De plus, ils ont montré que, selon ce schéma réactionnel, la triple liaison $C\equiv C$ de la molécule d'acétylène adsorbée est affaiblie par hybridation avec les orbitales d des atomes de Fe.

[15] C Klincke *et al.*, Surf. Sc. 492 (2001) 195

[16] Hung *et al.*, Surf. Sc. 339 (1995) 272

[17] JP Pinheiro *et al.*, J. Phys. Chem. Solids 62 (2001) 1023

[18] JR Rostrup-Nielsen *et al.*, J.Catal. 48 (1977) 155

[19] GD Lee *et al.*, Phys. Rev. B 66 (2002) 081403

2) Induire l'auto organisation du carbone solide sous la forme de nanotube ou filament

Pour cela, le catalyseur doit au moins remplir les conditions énumérées ci-dessous.

- a) Autoriser la diffusion du carbone en surface et/ou en volume : les coefficients de diffusion du carbone sur et dans le catalyseur doivent être élevés.
- b) Induire la diffusion du carbone en surface et/ou en volume : la configuration du catalyseur doit générer un gradient d'au moins une propriété physique ou chimique qui puisse produire un flux de diffusion de carbone entre deux zones différenciées du catalyseur, l'une favorable à la dissociation du gaz précurseur, l'autre favorable à la ségrégation du carbone solide. Un gradient de température (pouvant être lié au caractère exothermique de la dissociation du précurseur et endothermique de la précipitation du carbone dissout), de potentiel chimique, de concentration [14] ou de solubilité (pouvant être lié aux différentes orientations cristallines des faces d'une particule catalytique [11,16,20]) peut en principe générer un tel flux de carbone.
- c) Provoquer localement la ségrégation du carbone solide en surface : le carbone ne doit pas être totalement soluble dans le catalyseur ; de plus le volume atomique du catalyseur doit être supérieur à celui du carbone et/ou sa tension de surface supérieure à celle du carbone ($0,1\text{J/m}^2$ pour un plan de graphite) pour que le carbone précipite préférentiellement à la surface du catalyseur.
- d) Fournir un support de croissance jouant le rôle d'un motif de réplique adapté aux dimensions et à la géométrie des nanotubes et filaments de carbone: la zone de ségrégation du carbone doit présenter une symétrie axiale et un rayon de courbure nanométrique.
- e) Permettre le détachement des plans de graphène synthétisés et auto assemblés sous forme de nanotubes ou filaments: un désaccord de maille entre la surface du catalyseur et un feuillet de graphène en épitaxie peut contraindre ce dernier jusqu'à y provoquer une courbure et un détachement local de la surface du catalyseur ; par exemple, le paramètre de maille du graphite est proche de celui d'une surface (111) de Pt tandis qu'un écart significatif existe avec celui d'une surface (001) de Fe : la décomposition catalytique d'hydrocarbure sur le platine aboutit à la couverture du platine par des plans de graphène alors que le fer catalyse la croissance de nanotubes de carbone [19,21].

Ainsi, on voit que le catalyseur doit cumuler un certain nombre de caractéristiques essentielles pour permettre la croissance de nanotubes et filaments de carbone. C'est pourquoi les choix technologiques relatifs au catalyseur (matériau, technique de préparation...) sont d'une importance capitale dans le procédé global d'élaboration. En particulier, la condition 2-d ci-dessus impose la réalisation de nano protubérances de surfaces ou de nanoparticules.

Il est à noter que la température de fusion et la solubilité du carbone pour les métaux généralement utilisés comme catalyseur est largement modifiée lorsqu'on s'intéresse à des particules de taille nanométrique. Ainsi, malgré une température de fusion pour le matériau

[20] B Andersson Surf. Sc. 136 (1984) 198

[21] BE Bent *et al.*, J. Phys. Chem. 91 (1987) 1493

massif bien supérieure aux températures de croissance utilisées en CVD, il se peut que les particules catalytiques soient, comme dans le modèle VLS, à l'état liquide lors de la croissance des nanotubes et filaments de carbone [22,23].

1.1.2.5. Rôle du substrat

Le substrat est le support du catalyseur. Cependant, son rôle dans la croissance catalytique de nanotubes et filaments de carbone dépasse largement cette fonction de base. A la différence du catalyseur, le rôle attribué au substrat peut varier selon le mécanisme de croissance envisagé. Selon les cas de figure, le substrat doit remplir une ou plusieurs des fonctions ci-dessous.

1) Participer à la différenciation locale des propriétés physico-chimique du catalyseur

Une nanoparticule catalytique supportée a un environnement physico-chimique particulier dans la zone en contact avec le substrat : cette dissymétrie peut induire le gradient d'une au moins de ses propriétés (condition 2-b du paragraphe précédent) [14].

2) Participer à l'approvisionnement en carbone de la particule

Certains modèles de croissance attribuent à la surface du substrat un rôle d'approvisionnement du catalyseur en carbone : ce rôle peut consister à adsorber les molécules précurseurs et à permettre leur diffusion vers le catalyseur ou, à dissocier les molécules précurseurs et à permettre la diffusion du carbone vers le catalyseur. Dans ce dernier cas, le substrat a une fonction catalytique et se substitue au catalyseur pour ce qui est de la fonction 1) du paragraphe précédent.

3) Déterminer la morphologie des particules catalytiques

L'interaction physico-chimique entre le catalyseur et son substrat influencent largement la morphologie du catalyseur. En particulier, la rugosité du substrat, sa porosité, les propriétés de mouillage du substrat par le catalyseur (cf. paragraphe 2.3.) peuvent imposer au catalyseur une morphologie particulière, intervenant ainsi dans la réalisation de la condition 2-d du paragraphe précédent.

4) Favoriser un mode de croissance par la base ou par le sommet

Selon l'intensité de l'interaction entre le substrat et une particule catalytique, la particule sera ancrée en surface pendant la croissance (croissance par la base) ou au contraire s'en détachera facilement (croissance par le sommet). Le passage de l'un à l'autre de ces modes de croissance influence largement la morphologie de la couche carbonée élaborée : les produits d'une croissance par la base sont en général des nanotubes rectilignes et bien graphitisés tandis

[22] F Benissad *et al.*, Carbon 26 (1988) 425

[23] GG Tibbetts *et al.*, Carbon 37 (1999) 241

qu'une croissance par le sommet engendre aussi bien des nanotubes que des filaments avec des morphologies souvent tourmentées et de nombreux défauts cristallins. Une raison de ces différences réside sans doute dans la liberté des particules catalytiques à se déformer au cours de la croissance par le sommet tandis que l'ancrage sur le substrat impose aux particules une certaine cohésion lors d'une croissance par la base.

5) Permettre la sélectivité du dépôt carboné

Pour de nombreuses applications, on souhaite que le substrat soit inerte vis à vis du gaz précurseur dans les conditions de croissance. Ainsi, on peut localiser la croissance au niveau du catalyseur en évitant de modifier les propriétés du substrat (électriques, chimiques...) par le dépôt d'espèces carbonées à sa surface.

6) Influencer directement l'activité du catalyseur

Dans le cas où le catalyseur interagit chimiquement avec le substrat, sa composition et/ou sa configuration électronique peuvent s'en trouver modifiées, et par conséquent ses propriétés catalytiques aussi [24].

En plus des caractéristiques énumérées ci-dessus, le substrat pourra, dans certains cas, remplir un rôle fonctionnel dans le dispositif élaboré : ses propriétés électriques, chimiques, mécaniques... devront alors être compatibles avec l'application visée.

Ainsi, si le rôle du catalyseur demeure fondamental dans le procédé de croissance catalytique de nanotubes et filaments de carbone, son interaction avec le substrat n'en est pas moins primordiale. On retiendra donc que la définition complète d'un système catalytique pour une application donnée doit prendre en considération le couple { catalyseur / substrat }.

Dans ce qui suit, nous nous appuyerons sur les éléments évoqués ci-dessus pour décrire les différents systèmes catalytiques et procédés d'élaboration retenus pour l'intégration de nanotubes et filaments de carbone sur les structures cathodiques d'écran FED et, plus généralement, pour les travaux présentés ici.

[24] RL Van der Wal *et al.*, Carbon 39 (2001) 2277

1.1.3. Moyens d'actions sur la morphologie des couches de nanotubes et filaments de carbone

Les paramètres ajustables du procédé global d'élaboration des couches de nanotubes et filaments de carbone se situent à deux niveaux distincts : au niveau de la préparation du catalyseur et au niveau du procédé de croissance. Nous analysons chacun d'eux ci dessous.

1.1.3.1. Paramètres ajustables au niveau de la préparation du catalyseur

1) Choix du catalyseur

Les métaux de transitions Ni, Fe et Co sont principalement utilisés pour la croissance catalytique des nanotubes et filaments de carbone. L'une des raisons de leur efficacité réside sans doute dans l'adéquation entre leur structure électronique et celle du gaz précurseur utilisé, autorisant la chimisorbtion de ce dernier, et notamment [19,25] :

- la position (en énergie) du centre de bande d par rapport aux orbitales liantes du précurseur,
- le remplissage incomplet de la bande d autorisant des transferts électroniques avec le précurseur adsorbé,
- le recouvrement des orbitales d avec les orbitales liantes du précurseur adsorbé.

Cependant, des différences de comportement catalytique existent entre ces trois métaux de transitions, leurs alliages et leur alliage avec d'autres éléments. Bien que la nature du catalyseur ne conditionne pas à elle seule la morphologie des couches de nanotubes et filaments de carbone, les tendances suivantes ont été reportées :

- Linéarité des structures carbonées :
 $Fe \approx Co > Ni$ (d'après [26] avec C_2H_2 à $700^\circ C$)
- Degré de graphitisation (ou cristallinité) :
 $Fe \approx Co > Ni$ (d'après [26] avec C_2H_2 à $700^\circ C$)
 $Fe > Ni > Co$ (d'après [27] avec C_2H_2 à $950^\circ C$)
- Vitesse de croissance :
 $Ni > Co > Fe$ (d'après [27] avec C_2H_2 à $950^\circ C$)
 $Ni \approx Co > Fe$ (d'après [28] avec C_2H_2 à $735^\circ C$)
- Durée de vie :
 $Fe \approx Co \approx Ni$ (d'après [27] avec C_2H_2 à $950^\circ C$)
 $Fe \approx Co > Ni$ (d'après [27] avec C_2H_2 à $950^\circ C$)

[25] A Ruban *et al.*, J. Mol. Catal. A : Chem. 115 (1997) 421

[26] L Dong *et al.*, Appl. Phys. A 78 (2004) 9

[27] CJ Lee *et al.*, Chem. Phys. Lett. 360 (2002) 250

[28] Walker *et al.*, Carbon 8 (1970) 103

Dans tous les cas, il semble que la phase active du catalyseur soit le métal réduit. Si le catalyseur se présente sous une forme oxydée, son interaction avec le gaz précurseur provoque sa réduction préalable à la croissance [31] : même si la dissociation du précurseur est possible par la phase oxydée du catalyseur, la ségrégation du carbone solide est en revanche impossible tant qu'il se trouve en présence d'oxygène. Cette première étape de réduction peut induire un temps de latence précédant la croissance. On s'en affranchit souvent en réduisant volontairement le catalyseur avant de débiter la croissance.

2) Choix du substrat

La stabilité thermique et chimique du substrat vis-à-vis du procédé global de croissance est une condition nécessaire au découplage et au contrôle des paramètres qui gouvernent ce procédé. Ainsi, les supports fréquemment utilisés sont des oxydes non réductibles par le carbone ou des nitrures : Al_2O_3 [24], SiO_2 [24,], TiO_2 [24], TiN [29]...

Au delà de cette caractéristique générale, le choix d'un substrat particulier dépend directement de celui du catalyseur et de l'application visée.

3) Choix de la technique de préparation

De nombreuses techniques de préparation du catalyseur sont utilisées pour la croissance catalytique de nanotubes et filaments de carbone. On peut classer ces différentes techniques en deux catégories :

- Les techniques de préparation par voie chimique.
Ces techniques ont en commun la transformation chimique d'un précurseur contenant l'élément catalyseur. Elles nécessitent en général une étape d'activation thermique. La structuration du catalyseur sous forme de particules solides est souvent obtenue par précipitation à partir d'une phase liquide.
- Les techniques de préparation par voie physique.
Il s'agit ici de déposer directement le matériau catalyseur sur un substrat par évaporation ou pulvérisation d'une cible. La structuration du dépôt sous forme de particules peut être obtenue par l'interaction du catalyseur avec le substrat ou par dépôt à travers un masque lithographié.

Une revue complète des méthodes de préparation du catalyseur peut être trouvée en [30]. D'une façon générale, les techniques de préparation par voie chimique permettent d'obtenir des populations de particules moins dispersées que par voie physique, mais plus difficile à intégrer dans un dispositif complexe.

[29] AC Wright *et al.*, Mat. Sc. Eng. C 23 (2003) 279

[30] AC Dupuis, Progress in Materials Science 50 (2005) 929

1.1.3.2. Paramètres ajustables au niveau du procédé de croissance

1) Choix du gaz précurseur

Le carbone nécessaire à la croissance catalytique de nanotubes et filaments de carbone est fourni par l'intermédiaire d'un gaz carboné qui peut être un hydrocarbure ou le monoxyde de carbone. Le précurseur utilisé doit pouvoir se dissocier sélectivement sur la surface du catalyseur : à la température de croissance il doit conserver sa stabilité en phase gazeuse et sur la surface des autres matériaux en présence.

La stabilité des hydrocarbures est directement liée à leur degré de saturation : la liaison CC est d'autant plus faible qu'elle est constituée d'un grand nombre d'orbitales π . Parmi les hydrocarbures saturés, la stabilité de la molécule diminue lorsque le nombre d'atomes de carbone augmente. Ainsi, le méthane CH_4 est le plus stable des hydrocarbures et sa décomposition thermique a lieu à partir de 900°C environ [31] tandis que celle de l'acétylène se produit dès 800°C [16].

Les gaz précurseurs les plus stables, CH_4 et CO , donnent lieu à des cinétiques de croissance plus faibles [32,33] et permettent d'obtenir des nanotubes et filaments de carbone plus rectilignes et mieux cristallisés que ceux obtenus à partir de molécules plus instables (Figure 1-1-4).

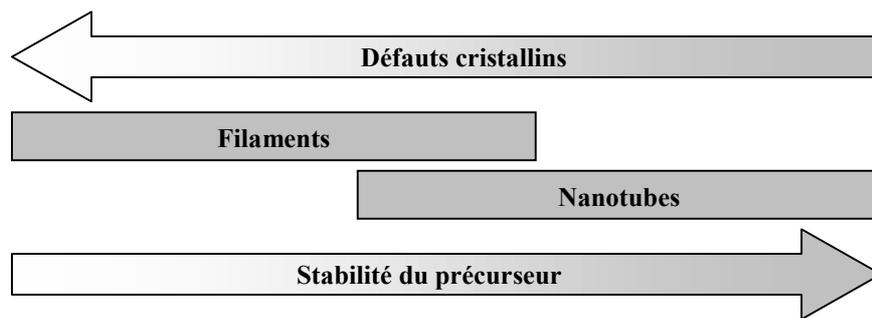


Figure 1-1-4 Influence de la stabilité du précurseur sur la structure des dépôts carbonés

En contrepartie, les températures de croissance les plus basses sont à priori accessibles avec les précurseurs les moins stables comme les hydrocarbures insaturés tels que C_2H_2 pour lequel une décomposition catalytique est possible en principe dès 127°C [16].

2) Choix des conditions de croissance

La caractéristique principale qui définit un procédé de croissance CVD est le mode d'apport énergétique nécessaire à la dissociation du gaz précurseur. On trouve dans la littérature de nombreuses variantes de CVD catalytique pour la croissance de nanotubes et filaments de carbone mettant en œuvre des modes d'apport énergétiques différents.

[31] A Moisala *et al.*, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) S3011

[32] Baird *et al.*, Nature 232 (1971) 329

[33] Baird *et al.*, Carbon 12 (1974) 591

- CVD thermique
L'apport énergétique est fourni par augmentation globale de la température du réacteur de croissance.
- CVD assistée par filament chaud (HFCVD pour Hot Filament CVD)
Le flux de gaz précurseur rencontre un filament porté à haute température avant d'atteindre le substrat.
- CVD assistée par plasma (PECVD pour Plasma Enhanced CVD)
Le gaz précurseur est placé dans un champ électrique suffisamment intense pour induire son ionisation. Le champ électrique peut être continu (DC-PECVD pour Direct Current PECVD) ou alternatif, dans le domaine des fréquences radio (RF-PECVD pour Radio Frequency PECVD) ou micro-onde (MW-PECVD pour Micro Wave PECVD). Le couplage entre la source d'énergie et le milieu réactionnel peut être de type capacitif, inductif (plasma ICP) ou avoir lieu par résonance électronique cyclotron (plasma ECR pour Electron Cyclotron Resonance).
- CVD assistée par laser
Le substrat est irradié par un faisceau laser qui augmente sa température en surface.

Des combinaisons de ces modes d'apport énergétique sont aussi possibles.

Le choix de l'une ou l'autre de ces techniques ne détermine pas à lui seul la morphologie des couches carbonées élaborées. Cependant, on peut distinguer deux classes de techniques qui diffèrent par les morphologies de couches accessibles :

- Les techniques de CVD sans plasma.
Ces techniques de croissance permettent l'élaboration de nanotubes et filaments de carbone en général non alignés. Cependant, un alignement perpendiculaire au substrat est parfois obtenu lorsque la densité de nanotubes ou filaments est élevée : il s'agit d'un effet d'encombrement qui interdit la coexistence de plusieurs directions de croissance [34, 35]. Les longueurs des structures carbonées élaborées par ces techniques sont généralement très distribuées.
- Les techniques de CVD avec plasma.
Les couches carbonées synthétisées par ces techniques sont en général constituées de nanotubes et filaments de carbone verticalement alignés, et ce indépendamment de leur densité. On interprète en général cet effet d'alignement par la présence d'un champ électrique au voisinage du substrat induit par la dissociation des charges positives et négatives du milieu réactionnel ionisé. Cependant, le découplage des influences respectives du champ électrique et de la présence d'espèces chargées électriquement n'est pas clairement élucidé. D'autre part, les longueurs des structures carbonées élaborées par ces techniques sont souvent peu distribuées.

Au-delà du choix de la variante de CVD, le détail du procédé de croissance influence la morphologie du dépôt carboné. En règle générale, les tendances suivantes sont observées :

[34] Lee *et al.*, Chem. Phys. Lett. 312 (1999) 461

[35] Sohn *et al.*, App. Surf. Sc. 197 (2002) 568

- Influence de la température de croissance.

Quel que soit le mécanisme de croissance envisagé, la diffusion du carbone en surface et/ou en volume du catalyseur y joue un rôle central. La diffusion étant thermiquement activée, on s'attend à ce que la température soit un paramètre déterminant pour les structures carbonées synthétisées. En pratique, lorsque la température augmente, la vitesse de croissance et le degré de graphitisation augmentent aussi. Les filaments de carbone sont principalement observés aux basses températures tandis que les nanotubes sont synthétisés aux plus hautes températures ; à températures intermédiaire, les deux types de structure peuvent coexister.

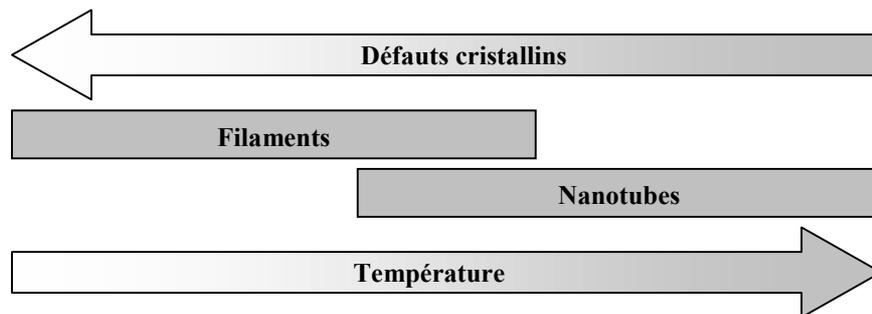


Figure 1-1-5 Influence de la température sur la structure des dépôts carbonés

On peut remarquer que cette tendance est inverse à celle concernant l'effet de la réactivité du gaz précurseur suggérant une quantité de défauts cristallins augmentant avec la vitesse de croissance. On peut voir dans cette contradiction apparente les effets respectifs de la cinétique de l'étape d'apport de carbone par dissociation du précurseur et de celle de l'étape de transport du carbone par diffusion (Cf. paragraphe 1.1.2.1). Les conditions cinétiques favorables à un degré élevé de graphitisation incluent donc un apport lent en carbone depuis la phase gazeuse et une diffusion rapide de celui-ci sur/dans le catalyseur. En toute rigueur, l'effet décrit ci-dessus ne s'applique qu'aux cas où l'étape de diffusion est cinétiquement limitante.

- Influence du temps de croissance

Les durées de croissance reportées dans la littérature varient de quelques secondes à plusieurs heures. La croissance étant un processus stationnaire, la longueur moyenne des nanotubes et filaments de carbone augmente lorsque le temps de croissance augmente [14,36]. Cette tendance est cependant limitée par la durée de vie du catalyseur qui peut toutefois être allongée en associant au gaz précurseur un gaz ayant une action gravante vis-à-vis du carbone (Cf. ci-dessous). L'augmentation du temps de croissance au-delà de cette durée de vie n'a d'effet éventuel que sur la quantité de carbone non catalytique déposé [37].

- Influence de la pression

Les domaines de pression totale utilisés pour la croissance catalytique de nanotubes et filaments de carbone varient beaucoup : de quelques dixièmes de mbar jusqu'à la pression atmosphérique. D'un point de vue thermodynamique, la pression totale peut déplacer l'équilibre de la réaction catalytique de décomposition du gaz carboné lorsque le nombre

[36] Lee *et al.*, Chem. Phys. Lett. 341 (2001) 245

[37] Emmenegger *et al.*, Carbon 41 (2003) 539

de moles de réactifs en phase gazeuse est différent du nombre de moles de produits en phase gazeuse.

Les études réalisées aux plus hautes pressions mettent généralement en œuvre une dilution du gaz précurseur, lorsqu'il est très réactif comme l'acétylène, dans un gaz porteur inerte de telle sorte que la pression partielle du gaz carboné se situe souvent dans la gamme allant de 0,01 à 100mbar. Pour les plus faibles pressions partielles de gaz précurseur, l'étape d'approvisionnement du catalyseur en carbone peut devenir cinétiquement limitante [38] dans le processus global de croissance et favoriser ainsi la cristallinité des structures formées au détriment des vitesses de croissance. D'après [14], dans des conditions courantes de croissance par CVD thermique, ce seuil est atteint pour une pression partielle de précurseur de 0,02mbar.

– Influence des gaz diluants

Outre la diminution de pression partielle du gaz précurseur évoquée ci dessus, la présence d'un gaz diluant dans le milieu réactionnel peut, selon sa nature, impacter la morphologie du dépôt carboné. L'hydrogène, l'azote, l'ammoniac ou la vapeur d'eau sont principalement utilisés comme gaz diluant. Plusieurs effets possibles de ces gaz sur le dépôt carboné ont été proposés :

- gravure du carbone permettant d'une part de modérer l'apport de carbone au catalyseur et d'allonger ainsi sa durée de vie et, d'autre part, de compenser la formation éventuelle d'un dépôt carboné non catalytique [2,39,40].
- lorsque le gaz diluant est un produit de la décomposition du précurseur carboné (H_2 pour les hydrocarbures), sa présence en tant que gaz diluant peut déplacer l'équilibre de la réaction de décomposition.

– Influence d'un pré procédé

Un pré procédé peut permettre de placer le catalyseur dans un état particulier favorable à la croissance de nanotubes et filaments de carbone, juste avant que celle-ci ne débute. De multiples pré-procédés ont été proposés mais ils ont en général pour objet de :

- permettre ou favoriser l'organisation du catalyseur sous forme de nanoparticules,
- réduire le catalyseur afin de le rendre actif dès les premiers instants de la croissance.

[38] JM Bonard *et al.*, APL 81 (2002) 2836

[39] Kim *et al.*, Nanoletters 2 (2002) 703

[40] K Hata *et al.*, Science 306 (2004) 306

1.1.4. Choix technologiques pour l'intégration des nanotubes et filaments de carbone aux écrans plats à émission de champ

1.1.4.1. Contraintes technologiques

L'élaboration *in-situ* d'une couche carbonée sur un dispositif d'émission électronique impose un certain nombre de contraintes qu'il convient de prendre en considération dans la définition du procédé global d'élaboration (préparation du catalyseur et croissance). Ces contraintes, dans le cas de la technologie d'écrans FED développée au CEA-LETI, sont les suivantes :

– **Température maximale**

Le support 'mécanique' utilisé étant une plaque de verre de silice qui doit conserver sa planéité, la température du procédé ne doit pas dépasser la température de déformation de ce matériau (annealing point). Dans le cas du verre borosilicate utilisé, cette température maximale est d'environ 650°C.

– **Nature du substrat**

Comme nous le verrons plus loin, une couche électriquement résistive, en silicium amorphe (noté a-Si), placée en série avec le matériau émissif, est nécessaire au bon fonctionnement du dispositif. Cette couche ne peut pas constituer le substrat direct du catalyseur : la diffusion des métaux dans le Si et la formation possible de siliciure à moyenne température risquent d'affecter les propriétés électriques du silicium et les propriétés catalytiques du métal. Le substrat utilisé doit donc jouer le rôle de barrière à la diffusion du catalyseur dans le Si tout en assurant un bon contact électrique entre la couche carbonée déposée et la sous couche résistive en Si.

– **Sélectivité**

L'isolation électrique de certains éléments du dispositif FED est une condition fondamentale à son bon fonctionnement. En particulier, sur la structure cathodique, le procédé d'élaboration doit préserver l'isolation entre conducteur de grille et de cathode. De plus l'action de la couche résistive n'est efficace que si les plots émissifs ne sont pas reliés électriquement entre eux par une couche conductrice. Ainsi, le procédé d'élaboration doit empêcher la formation d'une couche carbonée conductrice sur la silice et sur le silicium.

– **Localisation**

La nécessaire adéquation entre la position du matériau émissif et le lieu de génération du champ électrique impose à la technique de préparation du catalyseur d'être compatible avec les procédés de fabrication des micro technologies : dépôt directif et insensibilité aux solvants de lift off.

– **Compatibilité avec les autres matériaux**

Le procédé global d'élaboration du matériau émissif doit préserver l'intégrité des autres matériaux en présence sur la structure cathodique : en plus de la silice et du silicium, l'interaction avec le molybdène doit être minimale. Enfin, l'inter diffusion des matériaux aux interfaces étant thermiquement activée, un budget thermique faible sera toujours préférable.

1.1.4.2. Systèmes et procédés retenus

Compte tenu des contraintes énumérées ci-dessus, les choix suivants ont été effectués et ont orientés le travail présenté ici.

– Catalyseur

Le nickel (Ni) est le catalyseur retenu pour la croissance catalytique *in-situ* des nanotubes et filaments de carbone pour les écrans FED. Les vitesses de croissance élevées reportées avec ce catalyseur permettent d'espérer des temps de croissance courts, limitant ainsi le risque de dépôt carboné non catalytique et réduisant le budget thermique du procédé. Le faible degré de graphitisation des structures carbonées généralement obtenues avec le Ni ne constitue pas a priori un élément prohibitif dans la mesure où, en premier lieu, les structures que l'on cherche à élaborer se doivent de présenter un facteur de forme important et un caractère métallique. Les différentes techniques de préparation du nickel mises en œuvre au cours de cette étude seront exposées au chapitre 2. Les propriétés et caractéristiques principales de ce matériau sont présentées en annexe 3.

– Substrat

Le nitrure de titane (TiN) est le substrat retenu pour supporter le catalyseur. Sa densité élevée, le caractère métallique de ses liaisons, son caractère réfractaire et sa stabilité chimique en milieu réducteur en font un matériau de choix en tant que couche à la fois barrière de diffusion du Ni dans le Si et électriquement conductrice. Le mode d'élaboration du TiN sera évoqué au Chapitre 2 et ses propriétés et caractéristiques principales sont présentées en annexe 4.

– Précurseurs et procédés

Deux types de procédé sont réalisables dans le réacteur dont on dispose : un procédé de type CVD thermique et un procédé innovant de type RF-PECVD avec source solide.

Procédé CVD retenu

Le procédé standard de croissance par CVD thermique mis en oeuvre ici est composée de la succession d'étapes suivantes :

- a. Chargement des échantillons sur la sole du réacteur,
- b. Fermeture du réacteur et pompage de l'enceinte jusqu'à 10^{-6} mbar,
- c. Introduction d'un flux de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ d'hydrogène sous 0,2mbar,
- d. Augmentation de la température jusqu'à la température de croissance en 10min puis palier de stabilisation pendant 20min,
- e. Arrêt du flux d'hydrogène et pompage de l'enceinte pendant 1min,
- f. Introduction d'un flux de $80 \text{ cm}^3/\text{min}$ d'acétylène (C_2H_2) sous 0,2mbar pendant la durée de croissance,
- g. Arrêt du flux d'acétylène, et re-introduction d'un flux de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ d'hydrogène sous 0,2mbar,
- h. Refroidissement régulier jusqu'à 300°C pendant 90min,
- i. Refroidissement naturel jusqu'à la température ambiante,
- j. Arrêt du flux d' H_2 , remise à l'air et ouverture du réacteur.

Au cours de notre étude, la température et la durée de croissance ont constitué des paramètres variables du procédé. Certains essais ont aussi été effectués en présence d'un champ électrique. Ces différentes variantes seront précisées lorsque nous présenterons les résultats expérimentaux.

Procédé PECVD retenu

Le procédé de croissance par PECVD mis en oeuvre est du type RF-PECVD : un générateur RF pouvant délivrer une puissance maximale de 500Watt fournit un signal oscillant à la fréquence de 13,56MHz. La seule électrode portée au potentiel alternatif fourni par le générateur RF est la sole porte-échantillon. Cette sole en graphite joue aussi le rôle de ‘réservoir’ de carbone pour la croissance catalytique des nanotubes et filaments de carbone. Ce procédé de croissance est composée de la succession d’étapes suivantes :

- a., b., c. Idem procédé CVD
- d. Augmentation de la température jusqu’à la température de croissance en 10min puis palier de stabilisation pendant 15min,
- e. Allumage d’un plasma d’hydrogène de puissance 300W pendant 120min,
- f. Extinction du plasma d’hydrogène, et refroidissement régulier jusqu’à 300°C pendant 90min,
- k. Refroidissement naturel jusqu’à la température ambiante,
- g. Arrêt du flux d’H₂, remise à l’air et ouverture du réacteur.

En résumé, nous avons présenté dans cette première partie les paramètres d’élaboration susceptibles d’influencer les caractéristiques structurales et morphologiques des nanotubes et filaments de carbone synthétisés par des procédés de type CVD catalytique. Ces paramètres, que nous devons donc prendre en compte dans la suite de ce travail, sont :

- La technique de préparation du matériau catalytique, qui déterminera sa nanostructure (densité et distribution des diamètres dans le cas de particules catalytiques individualisées),
- La nature du catalyseur (notre étude portera essentiellement, mais pas uniquement, sur le nickel pur),
- La nature du substrat utilisé (nous envisagerons différents types de TiN dans cette étude),
- Le type de procédé de croissance (CVD thermique simple, en présence d’un champ ou d’un plasma),
- La température et la durée de croissance.

Lorsqu’aux chapitres 2 et 3 nous aborderons la mise en oeuvre des techniques et procédés que nous venons de décrire, nous aurons besoin de repères pour orienter nos choix de paramètres vers la synthèse de couches carbonées efficaces en termes d’émission de champ. Au prochain paragraphe, nous allons donc introduire les caractéristiques des couches carbonées à priori favorables à leur utilisation en tant que couches émissives.

1.2. Emission froide d'électrons par les nanotubes de carbone

Le passage d'une partie des électrons contenus dans un matériau de ce matériau vers le vide est appelée émission électronique. Cette extraction d'électrons à la matière n'a lieu que dans des conditions particulières. En se plaçant dans le cadre du modèle de Sommerfeld du gaz d'électrons libres, les électrons au repos sont confinés dans le volume du matériau car, de par la présence des noyaux chargés positivement, leur énergie potentielle (V) y est plus faible que s'ils se trouvaient isolés dans le vide (Figure 1-2-1). L'énergie des électrons les plus énergétiques présents dans le matériau (à 0K) est appelée niveau de Fermi ou potentiel chimique du matériau. La différence d'énergie qui sépare le niveau de Fermi (E_F) et l'énergie d'un électron isolé dans le vide (E_{vide}) est appelée travail de sortie (Φ).

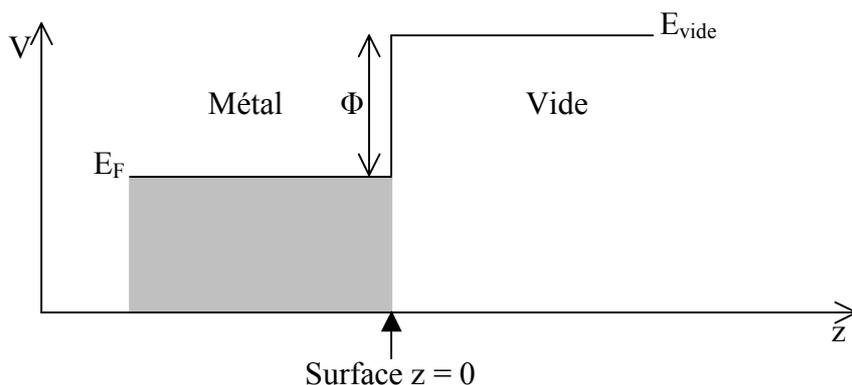


Figure 1-2-1 Diagramme d'énergie potentielle électronique au voisinage de la surface d'un métal représentant les états d'énergie occupés du métal (en gris), le niveau le plus haut étant le niveau de Fermi (E_F) séparé par celui du vide (E_{vide}) par le travail de sortie (Φ). L'effet de la température et les états de surface ne sont pas représentés.

Une façon de réaliser l'émission électronique est de fournir aux électrons du niveau de Fermi une quantité d'énergie supérieure ou égale au travail de sortie. Lorsque cet apport d'énergie est d'origine thermique, on parle d'émission thermoïonique. Lorsque c'est l'absorption d'un photon qui permet cet apport d'énergie, on parle de photo émission.

Une autre façon d'extraire des électrons de la matière consiste à appliquer à température ambiante un champ électrique intense au voisinage de sa surface : c'est l'émission de champ ou émission froide d'électrons.

1.2.1. Emission de champ des surfaces planes métalliques : théorie de Fowler-Nordheim

La première description du phénomène d'extraction d'électrons induite par un champ électrique intense a été faite par Wood en 1897 [1]. En 1928, Eyring *et al.* mirent en évidence l'origine non thermique du phénomène [2] et, la même année, Fowler et Nordheim proposèrent un modèle théorique expliquant ce phénomène pour les surfaces métalliques planes [3]. Cette théorie, dite de Fowler-Nordheim, s'est révélée efficace dans de nombreux cas et est encore aujourd'hui à la base des modèles développés pour l'émission de champ.

La théorie de Fowler-Nordheim s'appuie sur le modèle de Sommerfeld du gaz d'électrons libres obéissant à la statistique de Fermi-Dirac et sur la mécanique quantique. En présence d'un champ électrique orienté vers la surface du matériau, l'énergie potentielle d'un électron à l'extérieur du matériau est d'autant plus faible qu'il s'en éloigne. Cette situation est représentée ci dessous (Figure 1-2-2).

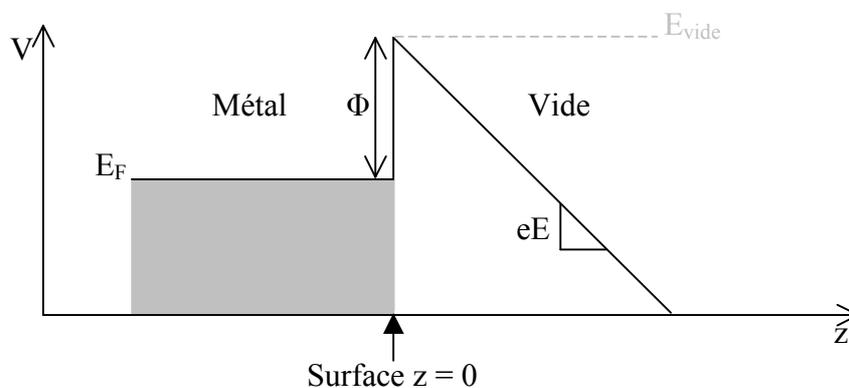


Figure 1-2-2 Diagramme d'énergie potentielle électronique au voisinage de la surface d'un métal en présence d'un champ électrique uniforme E dirigé vers la surface. e représente la charge de l'électron.

Les électrons présents dans le matériau n'y sont alors plus confinés que par une barrière de potentiel triangulaire, d'autant plus étroite que le champ appliqué est intense. En toute rigueur, cette barrière n'est pas strictement triangulaire : au voisinage immédiat de la surface, un électron dans le vide induit par influence électrostatique une charge image positive sur la surface qui exerce en retour sur cet électron une force attractive et abaisse son énergie potentielle (Figure 1-2-3) d'une quantité notée $V'(z)$.

[1] Wood, Phys. Rev. 5 (1897) 1

[2] Eyring *et al.*, Phys. Rev. 31 (1928)

[3] Fowler and L Nordheim. Proc. R. Soc. London A 119 (1928) 173

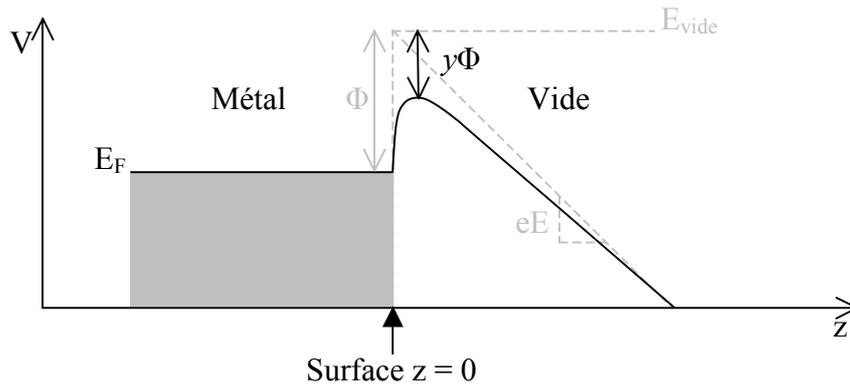


Figure 1-2-3 Diagramme d'énergie potentielle électronique au voisinage de la surface d'un métal en présence d'un champ électrique E dirigé vers la surface en prenant en compte l'effet d'une charge image de surface.

L'expression de la barrière de potentiel prend donc la forme suivante, pour $z > 0$:

$$V(z) = E_F + \Phi - V'(z) - eEz \quad (1-2-1)$$

avec

$$V'(z) = \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 z} \quad (1-2-2)$$

La hauteur maximale de barrière devient alors :

$$\Phi - y\Phi = \Phi - \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0}} \quad (1-2-3)$$

Afin d'exprimer le courant d'émission de champ, Fowler et Nordheim ont d'abord calculé, dans le cadre du modèle de Sommerfeld et de la statistique de Fermi-Dirac, le flux $N(W)$ d'électrons ayant une énergie comprise entre W et $W+dW$ et se propageant dans un métal selon la direction et le sens de la normale sortante à la surface $z = 0$ considérée plane. Ils ont ensuite exprimé la probabilité pour qu'un électron de la surface $z = 0$ se retrouve de l'autre côté de la barrière de potentiel sans apport d'énergie. La mécanique classique stipule que cette probabilité est nulle puisque l'énergie de l'électron est inférieure à celle de la barrière. Au contraire, la mécanique quantique prédit que cette probabilité décroît exponentiellement lorsque la largeur de barrière augmente mais ne s'annule que pour une barrière de largeur infinie. Ainsi, pour des largeurs de barrière suffisamment faible, la probabilité de passage d'un électron d'un côté à l'autre de la barrière peut devenir non négligeable : c'est l'effet tunnel. C'est justement ce qui se produit lorsque l'application d'un champ électrique intense aminci suffisamment la barrière de potentiel présente à la surface du métal (Figure 1-2-3). Cette probabilité, pour un électron d'énergie comprise entre W et $W+dW$, est notée $D(W)$. Une façon simplifiée d'exprimer $D(W)$ consiste à utiliser l'approximation WKB (Wentzel, Kramers, Brillouin) [4].

[4] Landau, E.M. Lifshitz, "Quantum Mechanics" London, Pergamon Press (1958).

Le produit $N(W)D(W)$ donne alors le nombre d'électrons dont l'énergie suivant z est comprise entre W et $W+dW$, et qui traversent la barrière de potentiel par unité de temps et par unité de surface. En intégrant sur toutes les énergies possibles, on obtient la densité de courant d'émission de champ :

$$J = e \int_0^{\infty} N(W)D(W)dW \quad (1-2-4)$$

Le calcul, mené par Fowler et Nordheim, en négligeant l'effet de la température ($T=0K$), aboutit à l'équation de Fowler-Nordheim :

$$J = \frac{AE^2}{\Phi t^2(y)} \exp\left(-\frac{B\Phi^{3/2}}{E} v(y)\right) \quad \text{en A/m}^2 \quad (1-2-5)$$

avec $A = \frac{e^3}{8\pi h}$, $B = \frac{8\pi\sqrt{2m}}{3eh}$, $y = \frac{1}{\Phi} \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0}}$ et $v(y)$ et $t(y)$ des fonctions lentement variables de y .

En exprimant E en V/m, Φ en eV et les autres constantes en unités S.I. (y restant sans dimension) on obtient l'expression de la densité de courant en A/m^2 :

$$J = \frac{1,54 \cdot 10^{-6} E^2}{\Phi t^2(y)} \exp\left(-\frac{6,83 \cdot 10^9 \Phi^{3/2}}{E} v(y)\right) \quad (1-2-6)$$

Les valeurs des fonctions $v(y)$ et $t^2(y)$ sont tabulées [5]. Elles peuvent cependant être approchées par les fonctions suivantes pour une gamme de champ et de travail de sortie couvrant les valeurs généralement utilisées :

$$\begin{aligned} t^2(y) &= 1,1 \\ v(y) &= 0,95 - y^2 \end{aligned} \quad (1-2-7)$$

On obtient alors :

$$J = \frac{1,54 \cdot 10^{-6}}{1,1\Phi} \exp\left(\frac{6,83 \cdot 10^9 \times 1,44 \cdot 10^{-9}}{\Phi^{1/2}}\right) E^2 \exp\left(-\frac{6,49 \cdot 10^9 \Phi^{3/2}}{E}\right) \quad (1-2-8)$$

[5] Spindt *et al.*, J. Appl. Phys. 47 (1976) 5248

L'expression la plus couramment utilisée et reportée dans la littérature est encore plus simplifiée, puisque c'est celle correspondant à la barrière strictement triangulaire (Figure 1-2-2). Dans ce cas, on prend $t^2(y)=1$ et $v(y)=1$, ce qui donne, en A/m^2 :

$$J = \frac{1,54 \cdot 10^{-6} E^2}{\Phi} \exp\left(-\frac{6,83 \cdot 10^9 \Phi^{3/2}}{E}\right) \quad (1-2-9)$$

Dans ce cas, les variations de J en fonction de E sont généralement tracées en coordonnées dites de Fowler-Nordheim, c'est à dire $\ln(J/E^2)$ en fonction de $(1/E)$. On obtient alors une droite de pente a et d'ordonnée à l'origine b telle que :

$$\begin{cases} a = -6,83 \cdot 10^9 \Phi^{3/2} \\ b = \ln\left(\frac{1,54 \cdot 10^{-6}}{\Phi}\right) \end{cases} \quad (1-2-10)$$

1.2.2. Emission de champ d'un nano émetteur individuel

Pour un matériau graphitique, de travail de sortie $\Phi = 5\text{eV}$, l'équation (1-2-9) prévoit qu'un champ électrique de $3 \cdot 10^9 \text{ V/m}$ ($3000 \text{ V}/\mu\text{m}$) est nécessaire pour extraire par émission de champ une densité de courant de l'ordre de 20 A/m^2 (2 mA/cm^2). En pratique, de telles densités de courant d'émission de champ sont accessibles pour des champs appliqués 100 à 1000 fois inférieurs. Différentes hypothèses ont été invoquées pour expliquer cet écart (Cf. paragraphe suivant) mais, il s'est avéré que dans la grande majorité des cas, c'est un effet géométrique d'amplification locale du champ électrique appliqué qui est, au premier ordre, responsable de cet écart par rapport au prédiction de la théorie de Fowler-Nordheim (qui s'applique au cas des surfaces planes). Cet effet, dit effet de pointe, est le même que celui qui dirige la foudre vers les objets pointus.

Ainsi, lorsque l'on place un matériau dans un champ électrique d'intensité E , l'intensité du champ au sommet d'une pointe présente à sa surface est notée βE avec $\beta > 1$. β est un nombre sans dimension appelé coefficient d'amplification géométrique du champ. βE est le champ électrique local au sommet de la pointe tandis que E est le champ électrique macroscopique appliqué. Pour tenir compte de l'effet de pointe, la loi de Fowler-Nordheim modifiée s'obtient simplement en remplaçant E par βE . Pour le cas simplifié de la barrière de potentiel triangulaire, on obtient, en A/m^2 :

$$J = \frac{1,54 \cdot 10^{-6} \beta^2 E^2}{\Phi} \exp\left(-\frac{6,83 \cdot 10^9 \Phi^{3/2}}{\beta E}\right) \quad (1-2-11)$$

avec E en V/m et Φ en eV .

Dans ce cas, les variations du courant J d'émission de champ en fonction du champ macroscopique appliqué E sont représentées en coordonnées de Fowler-Nordheim par une droite dont la pente a et l'ordonnée à l'origine b sont :

$$\begin{cases} a = -\frac{6,83 \cdot 10^9 \Phi^{3/2}}{\beta} \\ b = \ln\left(\frac{1,54 \cdot 10^{-6} \beta^2}{\Phi}\right) \end{cases} \quad (1-2-12)$$

Afin de quantifier l'effet de pointe, on peut l'appréhender à deux niveaux en considérant une pointe métallique sur une surface comme un système constitué d'une part d'une sphère de rayon r , métallique, au même potentiel que la surface et 'flottant' au dessus de celle ci à une distance h , et d'autre part d'un cylindre métallique de même rayon reliant la sphère et la surface. Le cas de la sphère au dessus de la surface peut être résolu semi analytiquement [6]. On obtient ainsi une première expression de β :

$$\beta = 2,55 + \frac{h}{r} \quad (1-2-13)$$

On peut alors considérer le système complet comme une perturbation de la sphère au dessus de la surface par le cylindre. Cette approche nécessite le recours à une résolution numérique du problème. Selon la méthode numérique utilisée, diverses expressions de β ont été proposées [7,8,9]. Une expression à la fois simple et en bon accord avec les données expérimentales [16] est celle reportée dans [7] :

$$\beta \approx 1,12 \left(2,15 + \frac{h}{r} \right)^{0,9} \quad (1-2-14)$$

C'est cette expression qui sera utilisée dans la suite de ce travail pour quantifier le facteur géométrique d'amplification du champ par une structure individuelle (noté β_g pour β géométrique dans les prochains chapitres). En toute rigueur, le champ macroscopique appliqué résultant toujours d'une polarisation de la surface par rapport à une contre électrode (anode lorsque le champ est dirigé vers la surface), l'expression de β devrait tenir compte de distance entre la surface et cette électrode. En pratique, il a été montré [7] que cette distance inter électrode n'a pas d'effet significatif sur l'amplification géométrique du champ dès lors qu'elle dépasse 1,25 fois la hauteur de l'émetteur. Pour les cas qui nous intéressent ici, cette condition sera toujours vérifiée et nous n'en tiendrons donc pas compte.

On voit donc qu'une façon d'extraire par effet de champ des densités de courant significatives en appliquant des champs électriques modestes est de structurer la surface du matériau émissif de telle sorte qu'elle présente des pointes les plus allongées et les plus fines possible. C'est la

-
- [6] Forbes *et al.*, Ultramicroscopy 95 (2003) 57
 [7] Edcombes *et al.*, J. Microsc. 203 (2001) 188
 [8] Kokkaris *et al.*, J. App. Phys. 91 (2001) 4580
 [9] Wang *et al.*, JAP 96 (2004) 6752

raison principale pour laquelle les nanotubes et filaments de carbone sont de bons candidats pour l'émission de champ.

L'effet de pointe est illustré ci dessous (Figure 1-2-4) par la simulation numérique d'un champ électrique homogène dirigé vers une surface métallique plane en présence d'une ou plusieurs pointes métalliques telles que décrites ci-dessus. La situation des graphes 1-2-4-a) et -b) est typique d'un nano émetteur individuel sur un plan.

1.2.3. Emission de champ d'un film de nano émetteurs

Comme on vient de le voir, la présence d'un nano émetteur fin et long sur une surface amplifie le champ électrique à son sommet. Cependant, bien que la densité surfacique de courant extraite par émission de champ sera dans ce cas supérieure au cas d'une surface plane, la surface qui bénéficie de l'amplification du champ et participe effectivement à l'émission d'électrons se limite, au maximum, à la surface de la pointe du nano émetteur. Pour augmenter cette surface émissive efficace tout en bénéficiant de l'amplification géométrique du champ, il suffit, à priori, d'augmenter la densité de nano émetteurs (Figure 1-2-4-c et -d). On s'attend ainsi à augmenter la densité totale de courant émis et c'est ce que l'on observe expérimentalement jusqu'à un certain seuil [10,11,12].

Cependant, lorsque la densité d'émetteur dépasse ce seuil, c'est l'effet inverse qui se produit : la densité totale de courant émis diminue lorsqu'on augmente la densité d'émetteur : c'est l'effet d'écrantage électrostatique. En effet, un ensemble dense de pointes identiques se comporte vis à vis du champ électrique comme un plan (Figure 1-2-4-e et -f). La dépendance du courant de Fowler Nordheim vis à vis du champ local étant exponentielle alors qu'elle n'est que linéaire vis à vis de la surface émissive, une diminution de l'amplification géométrique du champ macroscopique entraîne une diminution du courant émis malgré un augmentation de la surface émissive.

Il existe donc un compromis entre densité d'émetteurs et effet d'écrantage. D'après la littérature [10,11, 12], la densité maximale d'émetteurs au delà de laquelle l'effet d'écrantage se manifeste, correspond à un espacement entre émetteurs une à deux fois égal à leur hauteur. Cependant ce résultat a été établi pour un ensemble d'émetteurs identiques et la situation pour un ensemble d'émetteurs aux géométries dispersées (Figure 1-2-4-g et -h) peut s'écarter significativement du cas idéal de la distribution mono-disperse.

Ainsi, une description complète des propriétés émissives d'un ensemble d'émetteurs nécessite, entre autres, de tenir compte de la densité d'émetteurs et de la distribution du facteur d'amplification géométrique du champ [13,14,15].

[10] Gröning *et al.*, J. Vacc. Sc. Tec. B 18 (2000) 665

[11] Nilsson *et al.*, Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 2071

[12] Bonard *et al.*, Adv. Mater. 13 (2001) 184

[13] V. Fillip *et al.*, Ultramicroscopy 89 (2001) 39

[14] Nilsson *et al.*, J. Appl. Phys. 90 (2001) 768

[15] Nilsson *et al.*, J. Vacc. Sc. Tec. B 20 (2002) 326

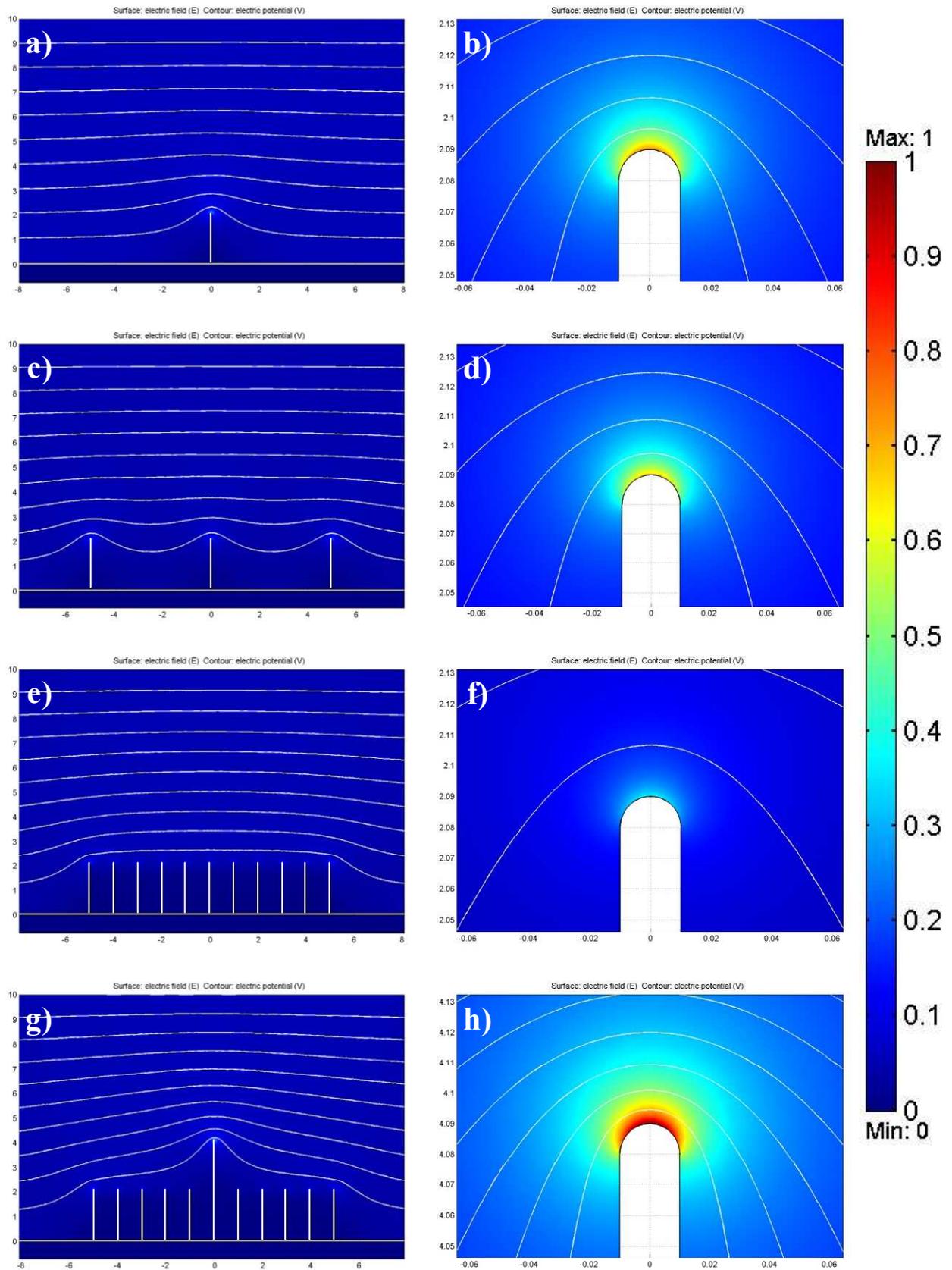


Figure 1-2-4 Simulations électrostatiques d'une surface métallique plane en présence d'un champ électrique homogène dirigé vers le plan et surmontée de **a-b)** : un émetteur individuel ; **c-d)** : 3 émetteurs identiques espacés de $5\mu\text{m}$; **e-f)** : 11 émetteurs identiques espacés de $1\mu\text{m}$

et **g-h**) : 10 émetteurs identiques et un (central) deux fois plus long que les autres, espacés de 1 μm . Les figures de droite sont un agrandissement au niveau du sommet de l'émetteur central. Les axes sont gradués en μm . La couleur de fond représente l'intensité du champ électrique normalisée par rapport au champ maximal de la figure h. L'échelle de champ est indiquée à droite des graphes. Les lignes blanches sont des iso potentielles (en densité 10 fois supérieure pour les agrandissements).

1.2.4. Cas des films de nanotubes et filaments de carbone

1.2.4.1. Particularités des émetteurs carbonés individuels

Comme introduit au chapitre 1.1., les nanotubes et filaments de carbones sont principalement constitués de carbone de type graphitique, plus ou moins bien ordonné à longue distance (pour ce qui est des nanotubes et filaments présentant à leur sommet une particule métallique, on peut à priori en négliger la présence car cette particule est recouverte de carbone). D'un point de vue électrique, le graphite étant un semi métal, on s'attend, à température ambiante et au delà, à ce que les nanotubes et filaments de carbone aient un comportement métallique. En pratique, on constate effectivement que la théorie de Fowler-Nordheim modifiée pour tenir compte de l'amplification géométrique du champ, décrit correctement, au premier ordre, l'émission froide d'électrons par les nanotubes et filaments de carbone individuels [16,17,18]. Cependant un certain nombre d'écarts à la loi de Fowler-Nordheim ont été constatés et font l'objet d'une littérature fournie. La plupart de ces effets sont décrits et commentés ci-dessous.

1) Effets liés à la basse dimensionnalité des émetteurs

Les dimensions nanométriques des émetteurs et le caractère local de l'amplification du champ électrique et donc de la surface émissive peuvent faire apparaître, au niveau de l'émission de champ, des comportements qui diffèrent de celui d'une surface métallique plane étendue.

– Effets de la structure électronique.

Lorsque l'émetteur est un nanotube de carbone mono paroi, sa densité d'états électroniques est quantifiée et selon sa configuration cristalline, sa structure de bandes peut être de type métallique ou semi conductrice. Pour de tels systèmes, les particularités de la structure électronique et de la densité d'état doivent être prises en compte pour décrire correctement le phénomène d'émission de champ [19,20].

Dans le cas de nanotubes de carbone multi parois ou de filaments de carbone, le régime de transport électronique à température ambiante est de type diffusif, bidimensionnel [21], caractéristique d'une faible localisation [22] et d'une anomalie de bias nulle

[16] Bonard *et al.*, PRL 89 (2002) 197602

[17] Milne *et al.*, Diamond & Rel. Mat. 12 (2003) 422

[18] Semet *et al.*, APL 81 (2002) 343

[19] Liang *et al.*, APL 85 (2004) 813

[20] Mayer *et al.*, JVSTB 20 (2002) 100

[21] Mayer *et al.*, JVSTB 21 (2003) 1545

[22] Bachtold *et al.*, Nature (London) 397 (1999) 673

[23,24,25,26,27,28]. On peut donc considérer de tels émetteurs, du point de vue du transport électronique, comme métalliques avec une conduction de surface prédominante.

- Effets d'états électroniques localisés sur la surface émissive.

La théorie de Fowler-Nordheim a été développée pour l'émission de champ des électrons de conduction d'un métal, c'est à dire pour des fonctions d'onde électroniques délocalisées. En pratique il se peut que des états électriques localisés sur des sites particuliers apparaissent à la surface du matériau émetteurs et participent au courant d'émission de champ. L'apparition de tels états peut être induite par la présence d'adsorbats, d'atomes extrinsèques, de liaisons pendantes ou de défauts cristallins. De tels états localisés peuvent améliorer (physiorption de vapeur d'eau, chimisorption d'hydrogène atomique) ou au contraire dégrader (chimisorption d'oxygène atomique) le courant d'émission prévu pour la seule contribution des états délocalisés, selon qu'ils se situent à un niveau d'énergie respectivement au dessus ou au dessous du niveau de Fermi [29,30,31,32,33]. Ces effets sont d'autant plus significatifs que la surface émissive est faibles.

- Effets de non uniformités des fonctions d'ondes délocalisées à l'échelle de la surface émissive.

Le modèle de Sommerfeld du gaz d'électrons libres, sur lequel s'appuie la théorie de Fowler-Nordheim, décrit les électrons de conduction délocalisés comme des ondes stationnaires planes en interaction avec le potentiel électrostatique moyen des ions du matériau.

Lorsque la surface émissive est du même ordre de grandeur que la distance qui sépare ces ions, l'effet de moyenne disparaît et les fluctuations du potentiel électrostatiques vu par les électrons délocalisés participant à l'émission doivent être examinées pour décrire finement le phénomène d'émission de champ. Les ondes électroniques ne peuvent donc plus être considérées comme planes et des zones différenciées de la surface émissives doivent être prises en compte. Cette approche nécessite une connaissance précise de la configuration atomique de la surface émissive [34,35,36]. Dans le cas des nanotubes, la configuration ouverte ou fermée du sommet est donc à prendre en considération [37,38]. Cet effet a été mis en évidence expérimentalement pour des nanotubes de carbone mono paroi [33,39] et

[23] Schonenberger *et al.*, Ap. phys. A : Matte. Sc. Proc. 69 (1999) 283

[24] Bachtold *et al.*, PRL 87 (2001) 166801

[25] Egger *et al.*, PRL 87 (2001) 066401

[26] Mishchenko *et al.*, PRL 87 (2001) 246801

[27] Roche *et al.*, APL 79 (2001) 3690

[28] Roche *et al.*, PRB 64 (2001) 121401

[29] Dean *et al.*, APL 76 (2000) 375

[30] Maiti *et al.*, PRL 87 (2001) 155502

[31] Chen *et al.*, Diam. Rel. Mat. 13 (2004) 1306

[32] Dong *et al.*, APL 83 (2003) 159

[33] Dean *et al.*, JAP 85 (1999) 3832

[34] Zhou *et al.*, PRB 70 (2004) 035405

[35] Zhou *et al.*, APL 80 (2002) 1999

[36] Han *et al.*, PRB 66 (2002) 241402

[37] Mayer *et al.*, PRB 68 (2003) 235401

[38] Zhou *et al.*, PRL 87(2001) 095504

[39] Liu *et al.*, Ultramicroscopy 94 (2003) 175

multi parois [40]. Il se traduit par une distribution non homogène sur la surface émissive du courant d'émission de champ.

Le même type d'effet apparaît lorsque le rayon de courbure d'une surface émissive courbe devient du même ordre de grandeur que la longueur d'onde des électrons émis [35,41,42,43].

– Effets d'une pénétration du champ électrique dans la surface émissive

La profondeur de pénétration du champ électrique à l'intérieur d'un métal est généralement de quelques angströms [44] : sous l'action d'un champ électrique externe, la configuration des électrons de conduction est telle qu'ils écrantent le champ à l'intérieur du métal.

Pour les nanotubes de carbone à faible nombre de paroi, cette épaisseur de pénétration peut devenir du même ordre que l'épaisseur du matériau et ne doit donc plus être négligée [45].

Pour ce qui est des nanotubes multi parois ou des filaments de carbone, le couplage mutuel de dipôles résultant de l'interaction entre parois ou feuillettes de graphène peut réduire la polarisabilité de ce type d'émetteur par rapport à un émetteur métallique. Ainsi, la réponse électronique à un champ extérieur est affaiblie et la profondeur de pénétration du champ augmente.

Dans tous les cas, l'effet d'une pénétration du champ dans le matériau est une diminution de la largeur de barrière de potentiel à sa surface [46].

– Effets d'une décroissance non linéaire du potentiel

Comme indiqué au paragraphe précédent, une géométrie pointue des émetteurs permet une amplification locale du champ électrique à leur sommet. Cette amplification locale est inévitablement liée à une inhomogénéité du champ électrique au voisinage de la surface émissive. Ainsi, l'hypothèse d'une barrière de potentiel triangulaire (sans tenir compte de l'effet de charge image) utilisée dans la théorie de Fowler-Nordheim n'est plus tout à fait valide. Cet effet peut devenir significatif pour des rayons de courbure de surface émissive de quelques nm, ce qui est le cas pour les nanotubes et filaments de carbone. L'erreur introduite lorsqu'on ne tient pas compte de cet effet est une sous estimation de la largeur de barrière de potentiel [47,48].

– Effets des forces électrostatiques

Il est avéré que les nanotubes et filaments de carbone, de par leur rayon nanométrique, peuvent être déformés par les forces électrostatiques qu'ils subissent lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique. Pour des valeurs de champ pouvant être très inférieures aux valeurs nécessaires à une émission de champ significative, les nanotubes suffisamment 'libres de se déformer' sont alignés avec les lignes de champ [49,60,61]. Ainsi, pour l'émission de champ, la morphologie d'intérêt des nanotubes et filaments de carbone doit tenir compte de

[40] Hata *et al.*, JVST B 22 (2004) 1312

[41] Phillip *et al.*, JVSTB 22 (2004) 1234

[42] Han *et al.*, PRB 65 (2002) 085405

[43] Buldum *et al.*, PRL 91 (2003) 236801

[44] Lang *et al.*, PRB 1 (1970) 4555

[45] Zheng *et al.*, PRL 92 (2004) 106803

[46] Mayer *et al.*, PRB 65 (2004) 155420

[47] Fursey *et al.*, JVSTB 16 (1998) 910

[48] Edgcombe, Ultramicroscopy 95 (2003) 49

[49] Wang *et al.*, APL 80 (2002) 856

leur longueur développée, même si, en l'absence de champ électrique, les caractérisations morphologiques font apparaître une morphologie courbée ou 'tortueuse'.

Cette force, lorsqu'elle surpasse l'adhésion des émetteurs sur le substrat, peut affaiblir ou rompre le contact électrique entre l'émetteur et le substrat, affectant ainsi l'émission de champ. Cette limite sera d'autant plus facilement atteinte que la surface de base des émetteurs, et donc leur rayon, est faible [16,61].

2) Effets non liés à la basse dimensionnalité des émetteurs

Les mécanismes présentés ci dessous, bien que non liés au caractère nanoscopique des émetteurs, ont aussi été proposés pour décrire certains résultats expérimentaux.

– Effets résistifs

L'émission de champ conserve l'énergie des électrons émis : c'est un processus non résistif. Cependant pour qu'un tel mécanisme soit entretenu un apport électronique est nécessaire pour compenser le déficit d'électrons à la cathode. Le courant d'émission de champ se reporte donc dans toute la chaîne électrique, forcément résistive, alimentant la cathode. Ce courant génère donc une chute de potentiel ohmique dans les éléments résistants, d'autant plus importante que le courant est important. Cette limitation peut, en régime de forts courants, limiter le courant d'émission de champ par rapport aux prédictions de la loi de Fowler-Nordheim. [50,51,52,53]. C'est cet effet qui est recherché lorsqu'on place en série avec les émetteurs une couche résistive ou ballast (Cf. Chapitre 4). D'autre part, l'effet Joule accompagnant ces phénomènes résistifs peut augmenter localement la température de façon importante, et activer des modifications physico chimiques des matériaux : désorptions, diffusions, cristallisations... Pour ce qui est des émetteurs, la désorption d'espèces adsorbées au niveau de la surface émissive (Cf. 'effets des états électroniques localisés' ci-dessus) induite par une augmentation de température, peut modifier le comportement émissif [29,54]. De plus, dans le cas des filaments de carbone et des nanotubes multi parois à faible degré de graphitisation, un apport thermique, pouvant être induit par le courant d'émission de champ qui les traverse, peut améliorer la cristallinité des plans graphitiques [55], réduire le nombre de liaisons pendantes [56], modifier leur résistivité électrique et leur propriétés d'émission de champ [54,57]. En pratique, on constate que la résistivité des nanotubes de carbone multi parois diminue lorsque la température augmente [54,58] (jusqu'à 70% de moins à 2000K qu'à température ambiante) ce qui, à l'inverse des métaux, procure une contre réaction négative à l'effet Joule et contribue à la stabilité des émetteurs à fort courant (jusqu'à quelques μA par émetteurs) et haute température (jusqu'à 2000K) [54].

[50] Collins *et al.*, PRB 55 (1997) 9391

[51] Dimitrijevic *et al.*, APL 75 (1999) 2680

[52] Murakami *et al.*, APL 76 (2000) 1776

[53] Xu *et al.*, APL 74 (1999) 2549

[54] Purcell *et al.*, PRL 88 (2002) 105502

[55] Katayama *et al.*, JAP 91 (2002) 6675

[56] Endo *et al.*, New J. Phys. 5 (2003) 121

[57] Vincent *et al.*, PRB 66 (2002) 075406

[58] Lee *et al.* Microelec. Eng. (2002)

Enfin, une élévation de température au-delà de 2000K liée aux effets résistifs peut être à l'origine de la dégradation graduelle des émetteurs [59,60,61] et plus généralement des dispositifs d'émission de champ.

Remarque

Compte tenu de ce qui vient d'être présenté concernant la température des émetteurs en fonctionnement, on peut s'interroger sur la validité de l'hypothèse d'une émission 'froide' d'électrons et sur la contribution d'une émission thermoionique pour des températures allant jusqu'à 2000K.

La loi de Fowler-Nordheim telle qu'exprimée par l'équation 1.2.1.5 ci-dessus néglige l'effet de la température sur la fonction de remplissage des niveaux électroniques au voisinage du niveau de Fermi. Si on en tient compte, l'erreur relative commise par rapport à l'expression de la loi de Fowler-Nordheim à 0K est (d'après [62]) :

$$\frac{\Delta J}{J} = \frac{1}{6} \left(\frac{\pi k T}{d} \right)^2 \quad (1-2-15)$$

avec $d \cong \frac{E}{\sqrt{\Phi}}$, E étant exprimé en V/Å et Φ et kT en eV. Pour le graphite dans des conditions 'extrêmes' (2000 K et 10 000 V/μm) cette erreur est de 2,4 %. L'approximation de Fowler-Nordheim reste donc valable.

Pour ce qui est de la contribution thermoionique à l'émission d'électrons, elle peut être évaluée à partir de la loi de Richardson-Laue-Dushman qui décrit ce phénomène :

$$J_{RLD} \cong 10^6 T^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) \quad (1-2-16)$$

T étant exprimé en K et Φ et kT en eV. Toujours pour le graphite à 2000K, on obtient une densité de courant de 1,0 A/m², soit pour une surface émissive (volontairement surestimée) de 1000nm² par émetteur un courant de 1fA par émetteur, ce qui est plusieurs ordres de grandeur inférieure au courant d'émission de champ.

Enfin, une autre approche, non détaillée ici, consistant à évaluer si ces conditions 'extrêmes' doivent être traitées par un modèle d'émission mixte [63], aboutit aux mêmes conclusions.

En pratique, les conditions d'émission de champ qui nous intéressent ici sont telles que le courant émis par les couches de nanotubes et filaments de carbone ne dépasse pas 10μA. Ainsi, d'après [64] et en considérant le cas limite où un seul émetteur de la couche contribue à l'émission, une augmentation de température a lieu à partir d'un courant émis de 1μA et la température maximale de cet émetteur atteint 1500K à 10μA. Dans cette gamme de fonctionnement, toujours d'après [64], l'écart à la loi de Fowler-Nordheim est minime.

[59] Wei *et al.*, APL 79 (2001) 4527

[60] Nilsson *et al.*, APL 79 (2001) 1036

[61] Bonard *et al.*, PRB 67 (2003) 115406

[62] Swanson *et al.*, Adv. Elec. Electron Phys. 32 (1973) 12

[63] KL Jensen *et al.*, APL 81 (2002) 3867

[64] Sveningsson *et al.*, PRB 72 (2005) 085429

– Effets de charges d'espace

Lorsque la densité de courant d'émission de champ est importante, une quantité non négligeable de charges électriques est présente dans l'espace qui sépare la surface émissive (cathode) et l'électrode polarisée (anode) permettant l'application du champ. Ces charges peuvent être les électrons extraits de la surface émissive ou des ions produits par collision de ces électrons avec les gaz résiduels ou désorbés au niveau de l'anode ou de la cathode. Selon le signe et la localisation des ces charges, le champ électrique appliqué peut être renforcé ou au contraire écranté [65,66,67,68,69].

– Effets de barrière de potentiel multiples

Certains auteurs [70,71] ont proposé récemment un mécanisme à effet de seuil pour expliquer le changement de régime souvent observé dans les caractéristiques d'émission de champ. Ce mécanisme présuppose un comportement semi conducteur de la surface émissive tandis que le reste du matériau a un comportement métallique. Le seuil est atteint lorsque l'effet du champ électrique sur la position de la bande de conduction est suffisant pour que des niveaux non occupés de cette bande se peuplent par effet tunnel à travers la jonction métal - semi conducteur.

En résumé, malgré des effets de deuxième ordre caractéristiques de l'émission de champ des nanotubes et filaments de carbone, la loi de Fowler Nordheim modifiée pour tenir compte de l'amplification géométrique du champ peut être considérée valide pour décrire, au moins qualitativement, le comportement émissif des émetteurs carbonés qui nous intéresse. Nous y ferons donc référence pour interpréter les différences de comportement émissifs des couches élaborées.

On considérera donc que :

- le comportement électrique des émetteurs est métallique,
- les performances émissives d'un émetteur sont essentiellement dues à sa morphologie,
- les structures carbonées initialement orientées aléatoirement s'alignent sous l'effet du champ électrique,
- une dégradation graduelle des émetteurs peut intervenir par effet Joules pour des courants supérieurs à $1\mu\text{A}$,
- une dégradation brutale des émetteurs peut intervenir par effets des forces électrostatiques, y compris à bas courant, pour des valeurs de champ électrique appliqué d'autant plus faibles que le diamètre des émetteurs est faible.

[65] Barbour *et al.*, Phys Rev. 92 (1953) 45

[66] Cutler *et al.*, Surf. Sc. 3 (1964) 71

[67] Anderson, JVSTB 11 (1993) 383

[68] Xu *et al.*, J. Phys. D: App. Phys. 34 (2001) 1597

[69] Chen *et al.*, Mat. Sc. Eng. A 327 (2002) 16

[70] Altman *et al.*, APL 84 (2004) 1126

[71] Altman *et al.*, JAP 96 (2004) 3491

1.2.4.2. Particularités des populations d'émetteurs carbonés

Comme indiqué précédemment (Cf. § 1.2.3.), le comportement émissif d'un ensemble dense d'émetteurs ne peut être réduit à la somme des contributions de chaque émetteur considéré individuellement. Les nanotubes et filaments de carbone ne dérogent pas à la règle et, pour des émetteurs identiques, une distance supérieure ou égale à leur hauteur est préconisée pour limiter le phénomène d'écrantage électrostatique [10,11,12].

Cependant, le modèle d'une distribution mono disperse des rapports d'aspect des structures carbonées peut, pour certains types de couches, s'avérer très éloigné de la réalité. En effet, si les nanotubes de carbone synthétisés par des procédés de type PECVD ont des morphologies et des propriétés émissives relativement homogènes [72], ce n'est pas le cas lorsque le procédé de croissance est de type CVD thermique (sans assistance plasma). Au contraire, on constate dans ce cas que la distribution du facteur d'amplification du champ est de type exponentielle [14,73] : les émetteurs présentant les rapports d'aspect les plus élevés sont aussi les plus rares. Ainsi, malgré une densité d'émetteurs potentiels importante, il se peut que la densité d'émetteurs efficaces demeure très faible. Le facteur d'amplification du champ intervenant dans le terme exponentiel de l'équation de Fowler-Nordheim, le courant émis par un film de nanotubes et filaments de carbone peut ne provenir que d'une fraction très restreinte d'émetteurs efficaces parmi la population totale d'émetteurs potentiels. On voit donc qu'une description complète de l'émission de champ d'un film doit tenir compte de la densité et de la distribution des rapports d'aspects de ses émetteurs potentiels [13,74].

De plus, comme nous venons de le voir, les émetteurs carbonés peuvent se dégrader en présence d'un champ électrique et/ou d'un courant électrique élevé. Cette dégradation étant dépendante de la morphologie des structures carbonées (diamètre et longueur), elle n'affectera pas tous les émetteurs potentiels simultanément et de la même façon si leur rapports d'aspect est largement dispersé. La morphologie et les propriétés émissives d'une couche émissive carbonée peut donc évoluer sous l'effet de la dégradation des émetteurs en fonctionnement.

Lorsqu'au chapitre 4, nous nous intéresserons aux propriétés émissives des couches élaborées, nous nous efforcerons de tenir compte de ces caractéristiques pour définir un protocole de mesure pertinent et pour en interpréter les résultats.

En résumé, bien que certaines tendances semblent se dégager des études reportées dans la littérature, il paraît bien difficile de définir à priori une morphologie de couche carbonée émissive idéale pour notre application. En particulier, les questions suivantes demeurent sans réponse univoque :

Y a-t-il un intérêt à ce que les émetteurs potentiels soient perpendiculaires au substrat en l'absence de champ électrique ?

Y a-t-il un intérêt à ce que les émetteurs potentiels soit tous semblables ?

Y a-t-il un intérêt à ce que le diamètre des émetteurs potentiels soit le plus faible possible ?

Y a-t-il un intérêt à ce que la densité d'émetteurs potentiels soit la plus grande possible ?

[72] Milne *et al.*, J. Mat. Chem. 14 (2004) 933

[73] Dijon *et al.*, AIP Conf. Proc. 685 IWEPNM (2003) 592

[74] Dijon *et al.*, IDW/AD'01 Conf. Proc. (2001) 1205

Conclusion du chapitre 1

A l'issue de ce chapitre introductif, nous avons établi un certain nombre d'éléments sur lesquels la suite de ce travail pourra s'appuyer.

Ainsi, nous avons mis en évidence la nécessité de disposer d'un catalyseur nanostructuré, par exemple sous la forme de nano particules. De plus, nous avons justifié le choix du système catalytique {nickel sur TiN} pour l'intégration des nanotubes et filaments de carbone sur structure cathodique d'écran FED. Pour ce qui est du procédé de croissance, nous avons introduit les deux types de techniques qui seront étudiées, CVD thermique et RF-PECVD avec source solide.

Nous avons aussi balayé les caractéristiques des couches de nanotubes et filaments de carbone pouvant influencer leurs propriétés émissives. Nous en avons conclu que la morphologie des émetteurs potentiels et, plus généralement, des populations d'émetteurs potentiels constitue le paramètre essentiel sur lequel agir pour modifier les propriétés émissives des couches carbonées.

Dès lors, nous pouvons préciser la problématique à laquelle nous sommes confrontés.

De prime abord cette problématique pouvait être formulée de la façon suivante :

Quelles sont les conditions d'élaboration les plus favorables à l'intégration des couches de nanotubes et filaments de carbone dans les écrans FED ?

Nous pouvons désormais la reformuler de la sorte :

1) Quels sont les liens entre paramètres d'élaboration et morphologie des couches carbonées ?

ou

Quelle est l'influence sur la morphologie des couches carbonées de la morphologie et de la nature du catalyseur, de la morphologie et de la nature du substrat, de la température et de la durée de croissance, de la présence d'un champ électrique et de la présence d'un plasma ?

2) Quels sont les liens entre morphologie et propriétés émissives des couches carbonées ?

ou

Quelles sont les structures carbonées efficaces parmi la population d'émetteurs potentiels ? Quelle est l'influence sur les propriétés émissives des couches carbonées de la dispersion des facteurs de forme, de la densité et de l'orientation initiale des émetteurs potentiels ?

La première de ces questions sera abordée aux chapitres 2 et 3, le chapitre 2 étant consacré aux aspects liés à la préparation du catalyseur et le chapitre 3 à la croissance des structures carbonées. Au chapitre 4, nous tenterons d'apporter des éléments de réponse à la deuxième question. Cette démarche est illustrée sur le graphe de la page suivante (Figure 1-2-5).

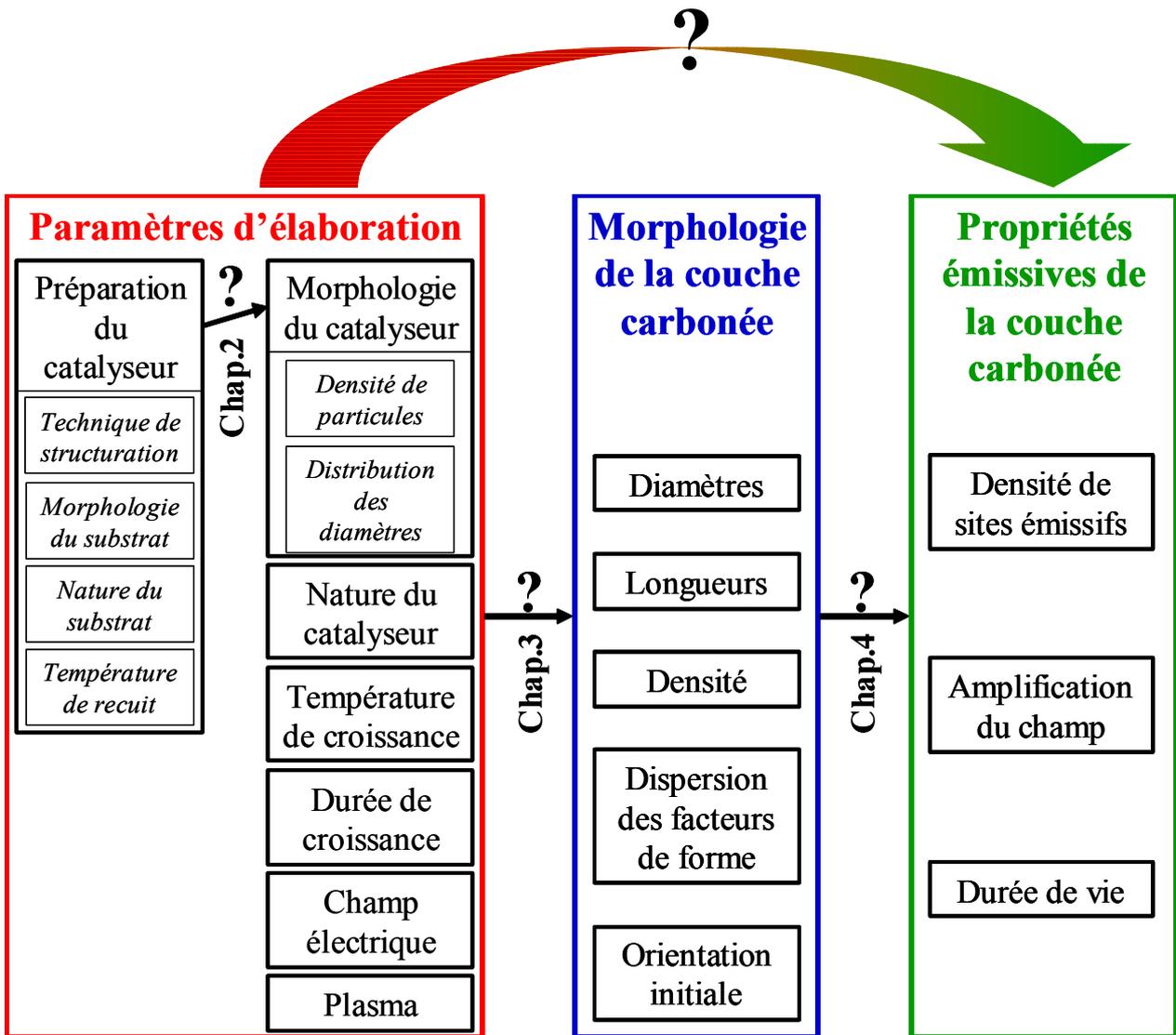


Figure 1-2-5 Illustration de la démarche suivie au cours de ce travail de thèse pour tenter de relier les paramètres d'élaboration des couches de nanotubes et filaments de carbone et leurs propriétés émissives.

CHAPITRE 2 PREPARATION DES PARTICULES CATALYTIQUES

Introduction

L'objectif principal de ce chapitre est d'établir la 'marge de manœuvre' dont on dispose au niveau des particules catalytiques pour espérer influencer la morphologie des films carbonés et leurs propriétés d'émission de champ.

Après une présentation des techniques de caractérisation retenues pour cette étude (§ 2.1.), nous commencerons par traiter le cas des particules catalytiques obtenues par démouillage d'un film continu (§ 2.2.). Nous nous attacherons en particulier à mettre en évidence les avantages et limitations de cette technique. Nous nous intéresserons ensuite à d'autres techniques de préparation de particules catalytiques ayant la potentialité de dépasser les limites de la technique de démouillage : gravures chimique des particules post-démouillage (§ 2.3.), dépôt d'agrégats (§ 2.4.) et lithographie électronique (§ 2.5.).

Pour chacune de ces techniques, nous évoquerons le principe de mise en œuvre et l'état de l'art de leur utilisation en vue de la croissance de nanotubes ou filaments de carbone. Nous présenterons ensuite les résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette étude.

Ainsi, à l'issue de ce chapitre, nous disposerons d'un ensemble de populations de particules catalytiques caractérisées morphologiquement que nous utiliserons au chapitre suivant pour élaborer diverses couches de nanotubes et filaments de carbone.

2.1. Techniques et méthodes de caractérisation morphologique des particules

2.1.1. Conditions d'observations en microscopie électronique à balayage

La caractérisation morphologique de la surface des échantillons a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB FEG Hitashi S4000). Les conditions d'observation étaient les suivantes :

- Tension d'accélération : 30kV
- Courant de sonde : 10 μ A,
- Distance de travail : 7mm,
- Grandissement courants : 10kx, 40kx, 100kx et 300kx,
- Angles de tilt courants : 0°, 20°, 45° et 90° (entre la direction d'incidence du faisceau d'électrons et la normale à la surface de l'échantillon).

Exceptionnellement (caractérisation des échantillons avant recuit), un autre microscope électronique à balayage permettant d'atteindre un grandissement de 500kx a été utilisé (MEB FEG Hitashi S5000).

Le MEB n'étant pas un instrument de métrologie, les mesures dimensionnelles présentées ici sont entachées d'une incertitude intrinsèque de l'ordre de 20% pour les mesures de longueur. Cette valeur correspond à l'écart type (14nm) d'un ensemble de mesures de l'épaisseur de la couche de TiN présente sur des échantillons en couche pleine provenant de la même tranche de silicium (couche de TiN identique pour tous ces échantillons) rapporté à l'épaisseur de cette couche (65nm). L'incertitude sur les longueurs doit aussi tenir compte de l'erreur expérimentale introduite lors de la mesure (manuelle ou automatique). On estime cette erreur

à 2 pixels de l'image numérique soit, selon le grandissement utilisé, une erreur absolue comprise entre 2 et 10nm. Pour simplifier, on considérera que l'incertitude relative totale sur les distances est, dans tous les cas, de 25%.

Les observations réalisées en microscopie électronique à balayage seront présentées sous forme de planches regroupant plusieurs images. Pour que l'on puisse comparer entre eux les différents échantillons, la colonne de gauche contiendra, dans la mesure du possible, des images dont le grandissement est systématiquement 40kx. La colonne de droite présentera quant à elle des images dont le grandissement est le plus adapté aux éléments d'intérêt. Pour plus de lisibilité, le grandissement, l'angle de tilt et le type d'échantillon seront affichés avec les images.

Remarque importante

Les grandissements indiqués sur les images présentées ne tiennent pas compte de réduction ou agrandissement éventuels liés à la mise en page du document : ils n'ont qu'une fonction comparative pour des images ayant subies une mise en page identique (la grande majorité des images présentées). Pour une appréciation valable des dimensions des structures représentées, on se référera à la barre d'échelle qui accompagne systématiquement les images présentées.

2.1.2. Traitement des images numériques

Afin de caractériser quantitativement les populations de particules catalytiques, la densité de particules et les paramètres statistiques de la distribution des diamètres ont été extraits des images de microscopie électronique à balayage. Pour ce faire, le traitement des images numériques suivant a été effectué à l'aide du logiciel 'AnalySIS' :

- Optimisation de la dynamique des niveaux de gris représentés sur l'image,
- Amélioration du rapport signal sur bruit par application d'un filtre médian,
- Définition d'un seuil de niveau de gris permettant de distinguer les particules (pixels clairs) du substrat (pixels sombres),
- Détection des particules et mesures automatiques du diamètre moyen de chaque particule et de la densité de particules.

Pour chaque échantillon, afin de moyenniser les éventuelles inhomogénéités, cette procédure a été reproduite sur quatre images prises au même grandissement dans différentes zones de la surface de l'échantillon. Ainsi, le nombre de particules prises en considérations a toujours été compris entre 100 et 1000.

2.1.3. Exploitation statistique des données

Les paramètres statistiques de la distribution des diamètres de particules (valeur moyenne μ et écart type σ), ont été extraits des mesures individuelles de diamètres de particules (ϕ) à l'aide d'une méthode graphique. L'hypothèse de base de cette méthode est que le diamètre moyen des particules est distribué suivant une loi log-normale. Cette méthode permet en outre de vérifier a posteriori cette hypothèse. La procédure d'exploitation des données consiste à représenter les diamètres mesurés dans un diagramme de probabilité normale : mesures ordonnées en fonction de l'inverse des quantiles d'une loi de probabilité cumulée normale centrée réduite [1]. Un ajustement exponentiel de la courbe ainsi obtenue indique une distribution des mesures selon une probabilité log-normale de densité de probabilité :

[1] O'Connor PDT. Practical reliability engineering - 3rd ed. Wiley 1995:67-81.

$$f(\phi) = \frac{1}{\sigma\phi\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{1}{2}\left(\frac{\ln\phi - \ln\mu}{\sigma}\right)^2\right) \quad (2-1-1)$$

La qualité de l'ajustement, caractérisée par l'indice de corrélation des moindres carrés, permet de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse d'une distribution log-normale des diamètres de particules. En pratique, pour tous les échantillons caractérisés, cet indice de corrélation était supérieur à 0,90 ce qui valide une description log-normale de la distribution des diamètres. Les paramètres statistiques de la distribution sont alors fournis par l'équation de l'ajustement exponentiel :

$$y = \mu \exp(\alpha x) \quad (2-1-2)$$

La distribution des diamètres correspond alors au produit de la distribution de probabilité par la densité de particules. Pour pouvoir comparer visuellement des populations de particules de densités très différentes, les distributions de diamètres seront souvent représentées dans ce chapitre avec une échelle logarithmique.

Par convention et à des fins comparatives, la densité minimale représentée sur ces graphes est fixée à 10^{-3} particules/ μm^2 et le domaine de diamètres considérés s'étend de 0 à 300nm.

De plus, pour ne pas induire d'erreur d'interprétation, lorsque sur les images MEB aucune particule de 300 nm de diamètre n'est visible, les distributions de diamètres seront tronquées 'manuellement' au delà d'une valeur de diamètre maximal évaluée à partir des images MEB. Enfin, lorsque des valeurs d'écart type seront évoquées, il s'agira du paramètre σ : l'écart type, sans unité, de la densité de probabilité. L'écart type, en nm, de la distribution des diamètres correspondante s'obtient en multipliant σ par la valeur moyenne (μ) de la distribution.

Un exemple de la procédure complète de caractérisation des particules catalytiques est fournie en annexe 5.

2.2. Démouillage d'un film continu de catalyseur

Une façon d'obtenir un ensemble de particules catalytiques de tailles nanométriques supportées est de placer un film continu du matériau catalyseur dans des conditions telles que sa fragmentation en particules individualisées soit thermodynamiquement possible et cinétiquement compatible avec un procédé contrôlable. Cette méthode est séduisante pour l'intégration des nanotubes et filaments de carbone à des dispositifs électroniques car elle fait appel, à priori, à des techniques de dépôt standards et ne nécessite pas d'étape d'activation chimique d'un précurseur, source possible d'incompatibilité du procédé avec les autres matériaux du dispositif. Dans ce qui suit, nous allons tout d'abord analyser le principe du démouillage ce qui nous permettra de disposer d'un modèle général pour appréhender l'influence des différents paramètres et les conditions requises pour mettre en œuvre cette technique (§ 2.2.1.). Nous appliquerons ensuite ce modèle au système { Ni sur TiN } qui nous intéresse ici afin de cerner les conditions à appliquer (§ 2.2.2) puis nous évoquerons l'état de l'art concernant l'utilisation de cette technique pour la croissance catalytiques de nanotubes et filaments de carbone (§ 2.2.3), ce qui nous permettra d'évaluer une première fois la validité du modèle proposé. Enfin, après avoir présenté les différents types d'échantillons étudiés, nous présenterons les résultats expérimentaux obtenus avec pour objectif de définir l'ensemble des populations de particules catalytiques accessibles par démouillage d'un film continu (§ 2.2.4.).

2.2.1. Principe

D'une façon générale, la morphologie d'une couche mince résulte de l'action de l'ensemble des forces qui s'y appliquent : gravitationnelles, électrostatiques, de Van der Waals, tensions de surfaces et d'interfaces... En pratique, pour ce qui est des couches minces solides, l'effet des tensions de surfaces et d'interfaces (ou forces de capillarité) est dominant par rapport à celui des autres forces en présence [1].

La tension (ou énergie) de surface d'un matériau est, au sens large, l'énergie qu'il faut fournir pour augmenter sa surface d'une unité, à température, volume et potentiel chimique constants. Elle reflète l'interaction des atomes qui composent la surface du matériau entre eux et avec les atomes du voisinage de la surface (volume du matériau et environnement immédiat). Par conséquent c'est un paramètre qui dépend de l'orientation cristalline de la surface considérée (jusqu'à 30% de variation pour un même matériau). Lorsque la surface est en contact avec une phase dense (solide ou liquide), on parle de tension (ou énergie) d'interface (notée γ_{A-B} ou $\gamma_{\text{interface}}$). Lorsqu'on parle de tension de surface (notée γ_A) sans préciser l'environnement du matériau, l'environnement considéré est le vide. La tension de surface a la dimension d'une énergie par unité de surface (J/m^2), ou d'une force par unité de longueur (N/m). C'est un paramètre difficile à prévoir théoriquement.

Un film continu d'épaisseur h est thermodynamiquement instable si, à volume constant, son énergie de surface est supérieure à celle d'un film fragmenté sous forme de particules. En considérant des particules parallélépipédiques et en négligeant les surfaces latérales (Figure 2-2-1), cette condition d'instabilité s'écrit :

[1] Srolovitz *et al.*, J. Metals 47 (1995) 31

$$\frac{\gamma_{\text{substrat}} - \gamma_{\text{interface}}}{\gamma_{\text{film}}} < 1 \quad (2-2-1)$$

avec γ_{film} la tension de surface du film supporté, γ_{substrat} celle du substrat et $\gamma_{\text{interface}}$ celle de l'interface substrat-film. Le film a alors tendance à démouiller le substrat, c'est à dire à le découvrir partiellement. Dans ce qui suit, on notera $\Gamma = \frac{\gamma_{\text{substrat}} - \gamma_{\text{interface}}}{\gamma_{\text{film}}}$.

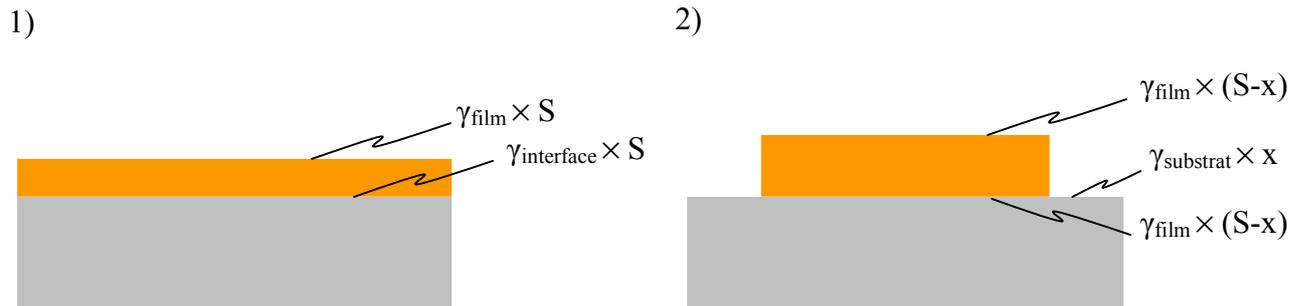


Figure 2-2-1 Schéma en coupe d'un film continu couvrant une surface S de substrat (1) et du même film découvrant partiellement le substrat (2) d'une quantité x. Pour chaque situation les différentes contributions à l'énergie de surface et d'interface du système sont indiquées.

La morphologie d'équilibre des particules issues du démouillage d'un film initialement continu est atteinte lorsque la somme des forces résultant des tensions de surface est nulle (Figure 2-2-2). Les particules ont alors une surface hémisphérique formant un angle θ avec le substrat qui vérifie la relation de Young [1] :

$$\gamma_{\text{film}} \cos \theta = \gamma_{\text{substrat}} - \gamma_{\text{interface}} \quad (2-2-2)$$

ou, avec nos notations :

$$\cos \theta = \Gamma \quad (2-2-3)$$

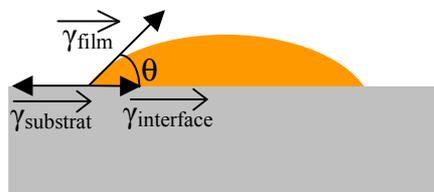


Figure 2-2-2 Schéma en coupe de la morphologie d'équilibre déterminée par les tensions de surface et d'interface d'une particule sur un substrat.

En considérant des particules hémisphériques de rayon r à l'équilibre et en reformulant la condition d'instabilité d'un film continu d'épaisseur initiale h , on obtient la relation suivante [1] :

$$\frac{r}{h} > \frac{3 \sin \theta}{1 - \cos \theta} \quad (2-2-4)$$

Cette relation définit donc le rayon minimal pour les particules formées :

$$r_{\min} = 3h \sqrt{\frac{1 + \Gamma}{1 - \Gamma}} \quad (2-2-5)$$

avec $\Gamma = \cos \theta$.

Bien que cette approche décrive l'état du système le plus favorable énergétiquement, seule une approche dynamique tenant compte de l'état initial du film, permet de prédire l'évolution d'un film continu vers cet état. Ainsi, il a été montré que pour un film infini, toute perturbation périodique dont l'amplitude est inférieure à l'épaisseur du film tend à disparaître et laisse le plan infini inchangé quelles que soient les tensions de surface en présence : seules les perturbations dont l'amplitude est du même ordre que l'épaisseur du film sont susceptibles de s'amplifier et de le faire évoluer vers son état d'énergie minimale [2]. Il faut donc qu'un film soit d'abord localement aminci jusqu'à découvrir le substrat pour qu'il ait la possibilité d'évoluer ensuite vers sa configuration la plus favorable énergétiquement. Cette étape correspond à la germination (ou nucléation) de trous dans le film, le terme 'trou' étant employé ici pour décrire toute surface du substrat non couverte par le film, quelles que soient sa forme et son étendue.

Divers mécanismes, faisant toujours intervenir un défaut présent dans le film, peuvent aboutir à la germination d'un trou parmi lesquels :

- creusement des joints de grain à la surface du film et/ou à l'interface avec le substrat,
- amincissement des grains et croissance de bosses sous l'effet de contraintes locales liées :
 - aux inhomogénéités du substrat,
 - au désaccord de maille entre film et substrat,
 - aux différences de coefficient de dilatation entre film et substrat...

Selon le mécanisme mis en jeu et le mode de transport de matière, pour une température donnée, le temps nécessaire à la nucléation de trous sera différent. Dans le cas de nucléation de trou par creusement d'un joint de grain à la surface du film selon un mécanisme de diffusion de surface, communément observé avec les métaux, le temps de nucléation est, d'après [1] et [3] :

$$\tau_n = \left(\frac{h}{0,973 \tan \beta} \right)^4 \frac{kT}{D_{0S} \exp\left(-\frac{E_{DS}}{kT}\right) \gamma_{film} \Omega^2 n_S} \quad \text{sec} \quad (2-2-6)$$

[2] Srolovitz *et al.*, J. Appl. Phys. 60 (1986) 247

[3] Mullins, J. Appl. Phys. 28 (1957) 333

avec : h l'épaisseur initiale du film métallique (en cm),
 β l'angle d'équilibre entre la surface du film au niveau d'un joint de grain et la surface nominale (plane) du film (en $\text{erg}\cdot\text{cm}^{-2}$),
 k la constante de Boltzmann (en $\text{erg}\cdot\text{K}^{-1}$),
 T la température (en K),
 D_{0S} le facteur de fréquence de l'autodiffusion de surface (en $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$)
 E_{DS} l'énergie d'activation de l'autodiffusion de surface (en erg),
 γ_{film} la tension de surface du métal (en $\text{erg}\cdot\text{cm}^{-2}$),
 Ω le volume atomique du métal (en cm^3),
 n_S la densité surfacique d'atome du film (en cm^{-2}).

Une fois apparu, un trou pourra, selon que son rayon est inférieur ou supérieur à une valeur critique, soit subsister en l'état, soit croître et favoriser ainsi la fragmentation du film sous forme de particules individualisées. Ce rayon critique est donné par [1] :

$$r_c = \frac{h}{1 - \Gamma} \quad (2-2-7)$$

avec $\Gamma = \cos \theta$.

Dans le cas de croissance de trou le long d'un ou plusieurs joints de grains, ce rayon critique est abaissé.

La vitesse de croissances des trous, et donc le temps nécessaire pour que le film atteigne sa configuration d'équilibre, dépend du mécanisme de transport de matière intervenant dans la croissance des trous. Deux mécanismes sont généralement envisagés et mis en évidence expérimentalement [1]:

- la diffusion de surface, qui donne lieu à une vitesse de croissance inversement proportionnelle au cube de l'épaisseur initiale du film,
- l'évaporation – condensation, qui donne lieu à une vitesse de croissance inversement proportionnelle à l'épaisseur initiale du film.

Dans le cas de films métalliques, sous vide a fortiori, le mécanisme de diffusion de surface est en général dominant.

Lorsque deux trous voisins ne sont plus séparés que par un mince filet du film initial, une instabilité de Rayleigh (amplification d'une perturbation) suffit à rompre ce filet et à réunir les deux trous. Lorsque tous les trous se sont rejoints, le film est fragmenté sous la forme de particules individualisées : c'est la percolation. Ces particules pourront ensuite évoluer vers leur état d'équilibre mais le volume des particules défini au moment de la percolation sera conservé. Si on considère une pastille de rayon R et de hauteur h définie au moment de la percolation, son volume est :

$$V_{\text{percolation}} = \pi R^2 h \quad (2-2-8)$$

Par des considérations géométriques (calcul détaillé en annexe 6) on obtient pour le volume d'une particule de rayon r_0 à l'équilibre :

$$V_{\text{équilibre}} = \frac{\pi r_0^3}{\sin^3 \theta} \left(\frac{2}{3} - \cos \theta + \frac{\cos^3 \theta}{3} \right) \quad (2-2-9)$$

ou, avec $\Gamma = \cos \theta$:

$$V_{\text{équilibre}} = \frac{\pi r_0^3}{3(1-\Gamma^2)^{3/2}} (2-3\Gamma+\Gamma^3) \quad (2-2-10)$$

La condition de conservation $V_{\text{percolation}} = V_{\text{équilibre}}$ impose donc un rayon d'équilibre r_0 donné par la relation :

$$r_0 = \frac{\sqrt{1-\Gamma^2}}{(2-3\Gamma+\Gamma^3)^{1/3}} (3hR^2)^{1/3} \quad (2-2-11)$$

avec h l'épaisseur initiale du film et R le rayon du volume de la particule défini au moment de la percolation. La valeur de R dépend de la structure initiale du film et des mécanismes de nucléation et de croissance des trous.

Pour une population de particules dont les diamètres sont dispersés, le rayon d'équilibre r_0 est le rayon le plus probable : $d_0=2r_0$ est le mode de la distribution des diamètres de particules. Par conséquent, le paramètre R doit satisfaire la condition $r_0 \geq r_{\min}$.

Le temps nécessaire pour obtenir des particules individualisées à l'équilibre, ou temps de croissance des trous, est malheureusement difficile à prédire quantitativement. Cependant on peut évaluer une limite inférieure à ce temps en considérant la distance minimale que doit parcourir un atome par diffusion de surface (Figure 2-2-3) pour que la pastille définie au moment de la percolation se contracte jusqu'à former une particule à l'équilibre. On note l_{\min} cette distance.

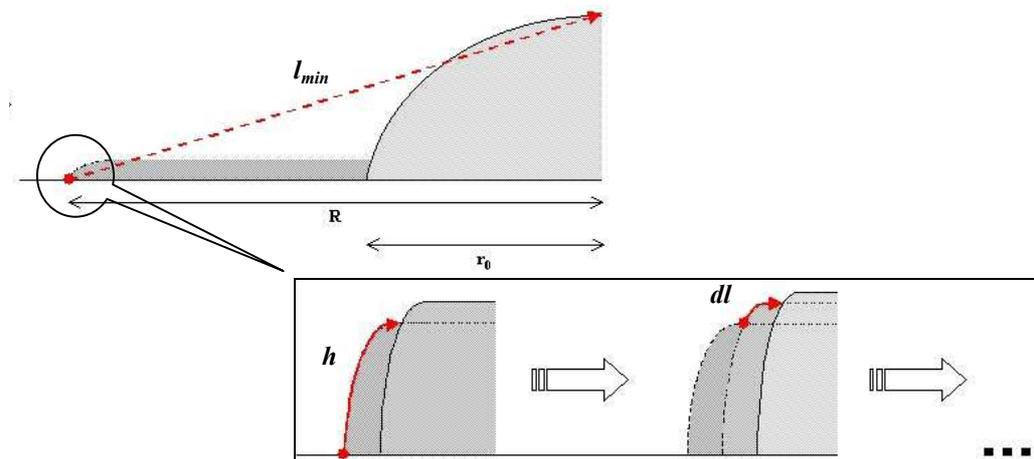


Figure 2-2-3 Schéma de la distance minimale à parcourir par diffusion de surface pour obtenir une particule à l'équilibre

Par des considérations géométriques (calcul détaillé en annexe 6) et pour $R > r_0$, on obtient :

$$l_{\min} = \sqrt{R^2 + \left(r_0 \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} \right)^2} \leq h + \int dl \quad (2-2-12)$$

ou, avec $\Gamma = \cos \theta$ et r_0 tel que défini ci dessus :

$$l_{\min} = \sqrt{R^2 + (3hR^2)^{2/3} \frac{(1-\Gamma)^2}{(2-3\Gamma+\Gamma^3)^{2/3}}} \quad (2-2-13)$$

L'expression décrivant la distance quadratique moyenne $\langle l^2 \rangle$ parcourue par diffusion selon une seule dimension pendant le temps t s'écrit :

$$\langle l^2 \rangle = 2Dt \quad (2-2-14)$$

où D est le coefficient de diffusion.

On obtient donc un temps minimum pour parcourir l_{\min} par auto diffusion de surface :

$$\tau_{\min} = \frac{l_{\min}^2}{2D_s} = \left(R^2 + (3hR^2)^{2/3} \frac{(1-\Gamma)^2}{(2-3\Gamma+\Gamma^3)^{2/3}} \right) \frac{1}{2D_{0s}} \exp\left(\frac{E_{DS}}{kT}\right) \quad (2-2-15)$$

En résumé, nous avons établi un ensemble d'expressions permettant de prédire l'état d'un système { film sur substrat } en fonction des principaux paramètres d'entrée suivants :

- tensions de surface du film, du substrat et de l'interface film-substrat,
- épaisseur initiale du film,
- température,
- durée,
- coefficient d'auto diffusion du film,
- volume des particules défini au moment de la percolation,

Ce dernier paramètre, difficilement maîtrisable, peut s'avérer être sensible à la texture du film, à la présence de défauts et inhomogénéités, à la topographie du substrat...

Dans ce qui suit nous allons appliquer ce modèle au système { Ni sur TiN } que l'on souhaite utiliser, et tenter de cerner les paramètres favorables à l'obtention de particules adaptées à la croissance des nanotubes et filaments de carbone avec ce système.

2.2.2. Cas du système { Ni sur TiN } et paramètres ajustables

Le catalyseur choisi pour la croissance de nanotubes et filaments de carbone sur les structures cathodiques d'écrans FED à partir d'acétylène est le nickel (Ni). La nécessité d'une sous couche résistive en silicium impose l'utilisation d'une couche barrière à la diffusion du nickel dans le silicium entre ces deux matériaux. Cette couche barrière doit aussi être électriquement conductrice pour permettre l'adressage électrique des nanotubes et filaments émetteurs : une couche de nitrure de titane (TiN) supporte donc le nickel. Comment se comporte une couche continue de nickel sur une surface de TiN vis à vis du démouillage ?

Les tensions de surfaces reportées dans la littérature [4] pour ces deux matériaux sont, selon les plans cristallins (denses) considérés :

$$2,0 \text{ J/m}^2 < \gamma_{\text{Ni}} < 2,4 \text{ J/m}^2$$

$$1,0 \text{ J/m}^2 < \gamma_{\text{TiN}} < 5,4 \text{ J/m}^2$$

La forte dispersion de la tension de surface du TiN en fonction des plans cristallins permet de faire l'hypothèse que la surface de la couche de TiN est essentiellement composée du seul plan cristallin dont la tension de surface est très inférieure à celle des autres plans : le plan (100). On prendra donc :

$$1,0 \text{ J/m}^2 < \gamma_{\text{TiN}} = \gamma_{\text{TiN}}^{(100)} < 1,8 \text{ J/m}^2$$

La tension de l'interface TiN-Ni ne peut être qu'évaluée à partir des mesures de hauteurs (par AFM) et de rayons (par MEB) des particules de Ni obtenues par démouillage d'un film continu de Ni sur TiN et en considérant des particules hémisphériques à l'équilibre [5]. On obtient dans notre cas :

$$1,0 \text{ J/m}^2 < \gamma_{\text{TiN-Ni}} < 1,3 \text{ J/m}^2.$$

On obtient donc pour le paramètre $\Gamma = \frac{\gamma_{\text{TiN}} - \gamma_{\text{TiN-Ni}}}{\gamma_{\text{Ni}}}$:

$$-0,12 < \Gamma < 0,40 \quad (2-2-16)$$

On prévoit donc, en tenant compte de l'incertitude sur les tensions de surface et d'interface, que :

- le film continu de Ni sur TiN est instable (d'après la relation 2-2-1),
- le rayon minimal des particules est (d'après la relation (2-2-5) :

$$r_{\text{min}} = 3,45 h \pm 28 \% \quad (2-2-17)$$

[4] Zhou *et al.*, J. Apl. Phys. 94 (2003) 4841

[5] Totolo, Rapport de Stage, Supélec - Politec. Milano - LETI (2003)

– le rayon critique de croissance des trous est (d’après la relation 2-2-7) :

$$r_c = 1,16 h \pm 34 \% \quad (2-2-18)$$

– le rayon moyen d’équilibre des particules est (d’après la relation 2-2-11 et dans la limite $r_0 \geq r_{\min}$ c’est à dire $R \geq 4,6h$) :

$$r_0 = 1,22h^{1/3}R^{2/3} \pm 13 \% \quad (2-2-19)$$

– la dispersion des rayons de particule est de l’ordre de :

$$r_0 - r_{\min} = h \left(1,22 \left(\frac{R}{h} \right)^{2/3} - 3,45 \right) \pm 41 \% \quad (2-2-20)$$

Ainsi, d’un point de vue strictement énergétique, le système {Ni sur TiN} semble adapté à l’obtention de particules catalytiques sur couche barrière conductrice par démouillage d’un film continu. Cependant, on voit que l’épaisseur du film de Ni déposé ne doit pas dépasser quelques nm si l’on souhaite obtenir des particules catalytiques dont le diamètre est adapté à la croissance de nanotubes et filaments de carbone (quelques nm à quelques dizaines de nm). De plus, on constate que la distribution des diamètres de particules dépend de la structure initiale du film, par l’intermédiaire du paramètre R caractérisant le volume de matière isolé lors de la percolation des trous. Quelques valeurs sont présentées à titre indicatif dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2-2-1 Rayons minimum et moyen de particules et rayon critique de croissance de trous obtenus à partir de considérations énergétiques

	h=3nm ; R=50nm	h=6nm ; R=50nm	h=10nm ; R=50nm	h=10nm ; R=100nm
r_{min}	10,4 nm	20,7 nm	34,5 nm	34,5 nm
r₀	24,0nm	30,2nm	35,8nm	56,9nm
r_c	3,49 nm	6,98 nm	11,6 nm	11,6 nm

Pour pouvoir mettre en oeuvre ce démouillage, il faut encore que sa cinétique soit compatible avec un procédé contrôlable. Le temps nécessaire à la fragmentation du film en particules individualisées est la somme du temps de nucléation et du temps de croissance des trous jusqu’à ce qu’ils donnent lieu à des particules individualisées.

En considérant que la nucléation de trous est réalisée par creusement des joints de grain selon un mécanisme de diffusion de surface, on obtient à partir de l’équation 2-2-6 un temps de nucléation pour le Ni de l’ordre de :

$$\tau_n \approx 10^{-7} h^4 kT \exp\left(\frac{0,6}{kT}\right) \text{sec} \quad (2-2-21)$$

avec : h l’épaisseur initiale du film métallique (en nm),
 $k=8,62.10^{-5} \text{ eV.K}^{-1}$,
 T la température (en K).

Les paramètres suivants ont été utilisés pour obtenir cette expression :

$$\begin{aligned} \tan\beta &\approx \sin\beta = \gamma_{\text{joint}}/2\gamma_{\text{film}} \approx 0,1 [3], \\ D_{0S} &= 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} [6], \\ E_{DS} &= 0,6 \text{ eV} [6], \\ \gamma_{Ni} &= 2,2 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} [4], \\ \Omega &= 1,7 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 [3], \\ n_S &= 1,5 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-2} [3]. \end{aligned}$$

Quelques valeurs sont présentées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2-2-2 Temps de nucléation de trous pour différentes températures et épaisseurs de film

	h=3nm	h=6nm	h=10nm	h=20nm
T = 20°C	4.10 ³ sec ≈ 1 h	7.10 ⁴ sec = 19 h	5.10 ⁵ sec = 6 j	8.10 ⁶ sec = 93 j
T = 450°C	0,01 sec	0,1 sec	1 sec	10 sec
T = 650°C	0,001 sec	0,01 sec	0,1 sec	1 sec

En pratique, il se peut que le temps de nucléation soit inférieur aux valeurs du tableau ci-dessus car un creusement de joints de grain peut se produire simultanément au niveau de l'interface avec le substrat [1].

On peut évaluer, à partir de la relation 2-2-15, le temps minimal d'obtention de particules individualisées à l'équilibre selon un mécanisme de croissance de trou par diffusion du Ni en surface. On obtient :

$$\tau_{\min} = 5 \cdot 10^{-11} \left(R^2 + 1,13 h^{2/3} R^{4/3} \right) \exp\left(\frac{0,6}{kT}\right) \text{ sec} \quad (2-2-22)$$

avec R et h en nm et kT en eV.

Cette expression a été obtenue en utilisant les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} D_{0S} &= 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} [6], \\ E_{DS} &= 0,6 \text{ eV} [6], \\ \Gamma &= 0,14 \text{ (d'après 2-2-17)}. \end{aligned}$$

Quelques valeurs sont présentées dans le tableau ci-dessous à titre indicatif.

Tableau 2-2-3 Temps d'obtention de particules à l'équilibre pour différentes températures, épaisseurs et structures de film

	h=3nm ; R=50nm	h=6nm ; R=50nm	h=10nm ; R=50nm	h=10nm ; R=100nm
T = 20°C	3044 sec ≈ 51 min	3308 sec ≈ 55 min	3397 sec ≈ 60min	12905 sec = 3,6 h
T = 450°C	0,002 sec	0,002 sec	0,002 sec	0,01 sec
T = 650°C	0,0003 sec	0,0003 sec	0,0003 sec	0,001 sec

Ainsi, d'après les prévisions théoriques, la fragmentation d'un film de Ni sur TiN sous forme de particules individualisées est énergétiquement favorable et cinétiquement possible, même à

[6] Guiraldenq, Techniques de l'Ingénieur M 55

température ambiante, en quelques heures tout au plus pour les épaisseurs qui nous intéressent. En pratique, on constatera que si les prévisions énergétiques sont en bon accord avec les observations expérimentales, en revanche, pour ce qui est de l'aspect cinétique, les durées prédites sont largement sous estimées. Ces résultats seront présentés et discutés au paragraphe 2.2.4.

2.2.3. Etat de l'art

De nombreux travaux concernant la croissance de nanotubes et filaments de carbone utilisent un procédé de fragmentation de film initialement continu afin d'obtenir un ensemble de particules catalytiques individualisées. Parmi les procédés reportés, certains font appel à un simple recuit de l'échantillon pour provoquer le démouillage, d'autres mettent en œuvre un traitement de surface par irradiation laser ou par plasma. On ne s'intéresse ici qu'aux cas du démouillage par recuit de l'échantillon. La raison en est que les procédés reportés de croissance CVD de nanotubes et filaments de carbone nécessitent en général des températures de l'ordre de 500°C : le recuit de l'échantillon précédant la croissance semble donc inévitable et le possible gain thermique lié à une fragmentation du catalyseur par un traitement de surface ne suffit donc pas, à priori, à réduire le budget thermique global du procédé de croissance.

Pour un procédé industriel d'intégration des nanotubes et filaments de carbone à un dispositif, la simplicité du démouillage par recuit pendant le pré-procédé de croissance semble donc préférable à l'introduction d'un plasma ou d'une irradiation laser, malgré les éventuels gains liés à ces techniques (meilleur contrôle des dimensions et densités de particules...).

Certaines études utilisant un démouillage par recuit incluent une caractérisation morphologique des particules catalytiques [7,8,9,10,11]. Les résultats de ces caractérisations ainsi que les conditions expérimentales qui y sont associées sont présentées ci-dessous (Tableau 2-2-4)

Ces études ont pour point commun d'utiliser une atmosphère réductrice pour le recuit : l'hydrogène (H₂) ou l'ammoniac (NH₃) sont systématiquement employés. L'influence de ces gaz réducteurs peut se manifester à plusieurs niveaux :

- un effet sur les tensions de surfaces des matériaux,
- un effet réducteur si les matériaux se trouvent dans un état oxydé, pouvant affecter les coefficients de diffusion, la structure cristalline...
- un effet gravant si une réaction dont l'un des produits est gazeux a lieu entre le gaz réducteur et un matériau.

Cette influence est soulignée en particulier par l'étude de Jang *et al* [10].

Divers matériaux catalytiques sont utilisés dans ces études, mais ce sont toujours des métaux de transitions : Fe, Co, Ni ou leurs alliages. L'étude de Yoon *et al* [8] met aussi en évidence

[7] Li *et al.*, Chem. Phys. Lett. 335 (2001) 141

[8] Yoon *et al.*, Chem. Phys. Lett. 366 (2002) 109

[9] Nerushev *et al.*, J. Appl. Phys. 93 (2003) 4185

[10] Jang *et al.*, Chem. Phys. Lett. 372 (2003) 745

[11] Wright *et al.*, Mat. Sc. Eng. C 23 (2003) 279

l'effet de l'adjonction de Mo au Co, ce dernier étant réputé pour sa capacité à faciliter le craquage des hydrocarbures.

Les particules obtenues par démouillage sont difficiles à comparer directement pour ces catalyseurs, du fait des différences dans les autres conditions expérimentales (substrat, température, atmosphère...). Cependant, on constate que pour des épaisseurs initiales de film inférieures ou égales à 10nm, le diamètre moyen des particules s'inscrit dans les limites suivantes :

$$5h < r_0 < 13h$$

Une étude en particulier [11] met en évidence l'importance du choix du substrat. C'est aussi dans cette étude que l'on trouve le couple de matériaux {Ni sur TiN} étudié ici. Les données issues de cette étude peuvent être comparées aux prévisions faites au paragraphe précédent :

$$- \theta \approx 100^\circ \Rightarrow \Gamma \approx -0,17 \Rightarrow \Gamma < -0,12$$

Le paramètre Γ dépasse légèrement la limite inférieure des valeurs prévues. Ce dépassement peut s'interpréter comme une conséquence de l'incertitude sur la mesure de l'angle de mouillage θ ou comme étant l'effet de la présence d'hydrogène pendant le recuit, non prise en compte dans les expressions du paragraphe précédent, et qui diminuerait le rapport $\gamma_{\text{TiN}}/\gamma_{\text{Ni}}$.

$$- r_{\min} = 12,5\text{nm} \Rightarrow r_{\min} = 6,25h \Rightarrow r_{\min} > 3,45h + 28\% = 89,2\text{nm}$$

Le rayon minimal dépasse les prévisions. Une explication envisageable est la coalescence systématique des plus petites particules avec d'autres particules, possible lorsque l'interaction des particules avec le substrat est faible (ce qui semble être le cas vu la valeur de θ). Ce type de mécanisme a été proposé et modélisé par Zhu *et al* [12].

$$- 12,5\text{nm} < r_0 < 18,5\text{nm} \Rightarrow 23\text{nm} < R < 42\text{nm}$$

Un volume de particules défini au moment de la percolation caractérisé par un rayon compris entre 23 et 42 nm permet de retrouver le rayon d'équilibre mesuré.

Ainsi, compte tenu des informations présentes dans la littérature, le modèle proposé au paragraphe 2.2.1. semble en assez bon accord avec les résultats expérimentaux reportés.

[12] Zhu *et al.*, Diam. Rel. Mat. 12 (2003) 1862

Tableau 2-2-4 Données morphologiques et conditions expérimentales d'après la littérature

	Support	Catalyseur (épaisseur h)	T°	Atmosphère	Durée	Tech. de carac.	Diamètres (d) (nm)	Remarques
[7]	Graphite	Inox (Fe ₇₀ Cr ₁₉ Ni ₁₁) 2nm<h<100nm	660°C	50Torr H ₂ +N ₂ (9%+91%)	120min	MEB, TEM, EDX	h : d 2 : 20 15 : 30 30 : 40 >50 : /	<ul style="list-style-type: none"> Démouillage incomplet pour h>50nm Effet de ségrégation Augmentation de la dispersion avec l'épaisseur initiale
[8]	SiO ₂ thermique	Co ou Co-Mo 0,5nm<h<3nm	900°C	1Torr puis 760Torr NH ₃ +Ar (17%+83%)	10min	MEB	h : d 1 : 10 2 : 25	<ul style="list-style-type: none"> Dispersion plus faible pour Co-Mo
[9]	SiO ₂	Fe 0,5nm<h<20nm	750°C	760Torr H ₂ +Ar (14%+86%)	15min	AFM	h : d 0.5 : 26 1 : 26 5 : 100 10 : 132 20 : 475	<ul style="list-style-type: none"> Hauteur des particules (nm) : h : h' 0.5 : 1,5 1 : 3 5 : 10 10 : 30 20 : 90
[10]	SiO ₂ thermique	Co 4nm<h<10nm	750°C	0.5Torr H ₂ +Ar (53%+47%)	10min	MEB	h : d 4 : / 8 : / 10 : /	<ul style="list-style-type: none"> Démouillage incomplet
				0.5Torr NH ₃ +Ar (53%+47%)	10min	MEB	h : d 4 : 100 8 : 150 10 : 200	
[11]	TiN	Ni h=2nm	500°C puis 730°C	H ₂ puis He	? min puis 15min	STM, TEM	25<d<37	<ul style="list-style-type: none"> TiN: cristaux de 140nm Angle de mouillage : θ≈100°
	MoSi ₂						6<d<50	<ul style="list-style-type: none"> MoSi₂: cristaux de 3nm Angle de mouillage : θ≈135°

2.2.4. Résultats expérimentaux

2.2.4.1. Echantillons utilisés et nomenclature

Divers échantillons ont été réalisés pour obtenir par démouillage les particules catalytiques nécessaires à la croissance de nanotubes et filaments de carbone. Tous ces échantillons ont en commun la nature du catalyseur et de son support : respectivement Ni et TiN. Les différences entre les échantillons se situent à plusieurs niveaux :

- la composition du substrat,
- le mode d'élaboration du TiN,
- le mode d'élaboration du Ni,
- l'épaisseur initiale du film de Ni,
- la structuration dans le plan du système {Ni sur TiN}.

Ces échantillons peuvent être regroupés en deux catégories :

- **les échantillons en couche pleine** : pas de structuration du système {Ni sur TiN} (notés 'verre' lorsque le substrat de base est une dalle de verre borosilicate et notés 'Si' lorsque le substrat de base est une tranche de silicium monocristallin ; Cf. Tableau 2-2-5 ci-dessous),
- **les structures cathodiques d'écran FED** : plots de $6 \times 10 \mu\text{m}^2$ de {Ni sur TiN} (notées CA ; Cf. Tableau 2-2-6 et Figure 2-2-4 ci-dessous) couvrant 5,7% ou 8,4% (selon les variantes de fabrication) de la surface active de l'échantillon.

Les échantillons en couche pleine permettent de disposer d'un grand nombre d'échantillons à priori semblables car provenant d'une même plaque, sont relativement simples à réaliser et peuvent être traités en même temps dans le réacteur CVD du fait de leur faible encombrement ($1 \times 1 \text{cm}^2$).

Les structures cathodiques sont des matrices émettrices d'écran FED de $1,12 \times 1,12 \text{cm}^2$ (surface active) constituées de 32 lignes x 32 colonnes sur un substrat de $5 \times 5 \text{cm}^2$ (surface totale), pouvant fonctionner dans les mêmes conditions qu'un écran vidéo. Elles présentent l'avantage de représenter fidèlement les spécificités d'un écran FED mais requièrent plus de temps et de moyens pour être réalisées. De plus leurs dimensions limitent à quatre le nombre d'échantillons pouvant être traités en même temps dans le réacteur CVD ainsi que les possibilités de caractérisation par microscopie électronique. Enfin la variabilité de certaines étapes technologiques qui entrent dans leur processus de fabrication de ces échantillons peut induire une dispersion supplémentaire des résultats.

Selon le type d'échantillon (Tableau 2-2-5 et Tableau 2-2-6), deux procédés de réalisation du TiN différents ont été utilisés :

- pulvérisation d'une cible de titane dans une atmosphère d'azote pour les substrats à base de verre,
- pulvérisation d'une cible de nitrure de titane dans une atmosphère d'azote et d'argon pour les substrats à base de silicium.

On s'attend à ce que les TiN élaborés par ces deux procédés diffèrent par certaines caractéristiques (stœchiométrie, structure cristalline, tension de surface...).

Pour la réalisation de l'ensemble des échantillons, la couche de nickel a été déposée par évaporation d'une cible solide induite par faisceau d'électrons. Les échantillons étaient à

température ambiante pendant le dépôt. L'équipement d'évaporation utilisé dispose d'un porte substrat mobile (planétaire) dont le mouvement devant le flux de nickel évaporé permet d'homogénéiser le dépôt.

Deux procédés de dépôt du nickel ont été utilisés :

- un procédé continu, avec lequel le film de nickel est déposé en une seule fois (échantillons notés NiX/Y, X étant l'épaisseur du film de nickel en nm et Y désignant le type d'échantillon : verre ou CA),
- un procédé discontinu, avec lequel le film de nickel est déposé par superposition de couches successives (échantillons notés NiXCh/Y, X étant l'épaisseur du film de nickel et Y désignant le type d'échantillon).

Le passage du procédé continu au procédé discontinu se fait simplement par ajout d'un diaphragme permettant de limiter l'angle solide du faisceau de matériau évaporé : le dépôt a lieu par intermittence, uniquement lorsque le porte échantillon traverse le faisceau de nickel évaporé. L'effet recherché avec le procédé de dépôt discontinu est double :

- meilleur contrôle des faibles épaisseurs de film par réduction de la vitesse de dépôt (de l'ordre de 0,5nm/sec en continu contre 0,05nm/sec en discontinu),
- modification de la structure du film par effet de :
 - reconstruction de la surface du matériau déposé pendant les 'temps morts',
 - oxydation séquentielle du matériau par exposition prolongée avec l'oxygène résiduel présent dans l'enceinte pendant les 'temps morts'.

Ces modifications de structures du film de Ni peuvent influencer ses conditions de démouillage, notamment par l'intermédiaire du paramètre R.

Les valeurs d'épaisseur de film indiquées dans les tableaux ci-dessous (notée e) proviennent d'une microbalance à quartz calibrée située dans l'équipement de dépôt et mesurant la quantité de matériau déposé.

Tableau 2-2-5 Description des échantillons en couche pleine

Dénomination	Ni3Ch/Verre	Ni10/Verre	Ni3Ch/Si
Catalyseur	Ni e=3nm Evaporation discontinue	Ni e=10nm Evaporation continue	Ni e=3nm Evaporation discontinue
Support	TiN e=65nm Pulvérisation Ti dans N ₂		TiN e=65nm Pulvérisation Ti dans N ₂ + Ar
Substrat	a-Si e=700nm		Ti e=65nm
	Mo e=200nm		
	Verre Borosilicate e=1,1mm		Si monocristallin e=0,7mm

Tableau 2-2-6 Description des échantillons de type ‘structure cathodique’

Dénomination	Ni3Ch/CA	Ni6Ch/CA	Ni10Ch/CA	Ni10/CA
Catalyseur	Ni 6x10µm ² e=3nm Evaporation discontinue	Ni 6x10µm ² e=6nm Evaporation discontinue	Ni 6x10µm ² e=10nm Evaporation discontinue	Ni 6x10µm ² e=10nm Evaporation continue
Support	TiN e=65nm Pulvérisation Ti dans N ₂			
Substrat	a-Si e=700nm			
	Verre Borosilicate e=1,1mm			

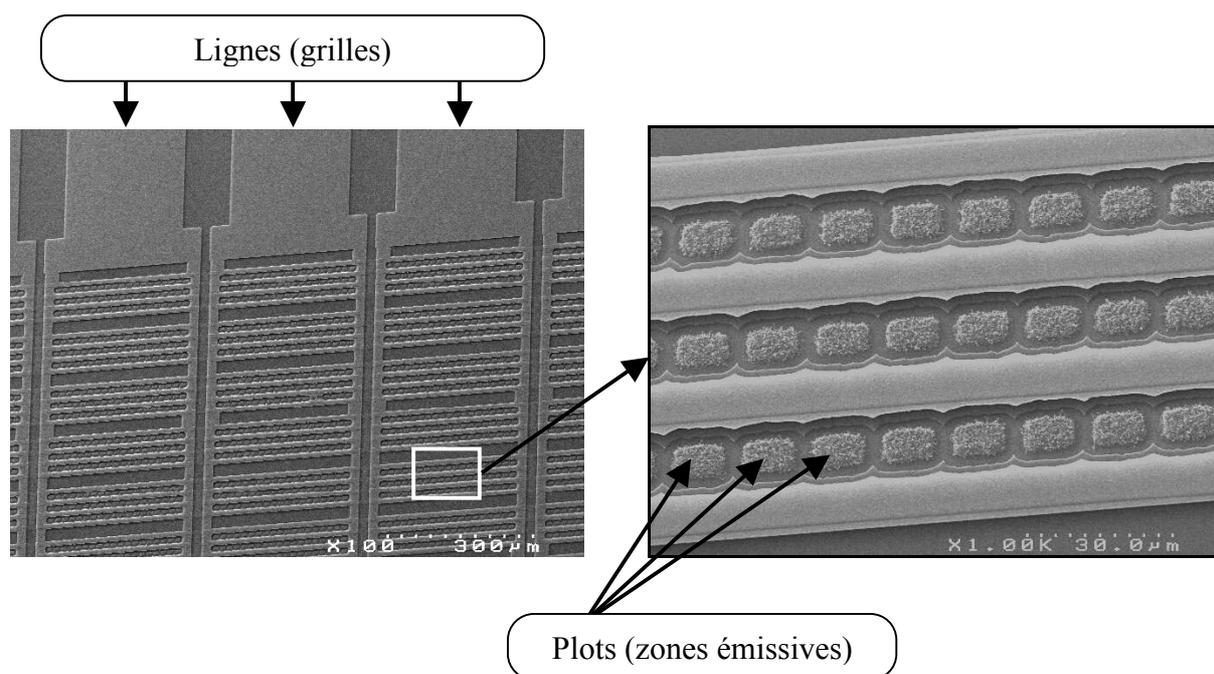


Figure 2-2-4 Images MEB de la surface d'un échantillon de type structure cathodique.
(Cf. remarque p60)

2.2.4.2. Caractérisations avant recuit de démouillage

1) Caractérisation de la couche de TiN

La surface de TiN des substrats à base de verre a été caractérisée morphologiquement après dépôt par Microscopie Electronique à Balayage. Ces observations sont présentées à la fin de cette partie (Planche 2-2-1). Elles révèlent la présence de cristaux de forme pyramidale à base triangulaire à la surface du TiN. L'ordre de grandeur des dimensions de ces cristaux est reporté sur la représentation schématique ci-dessous (Figure 2-2-5).

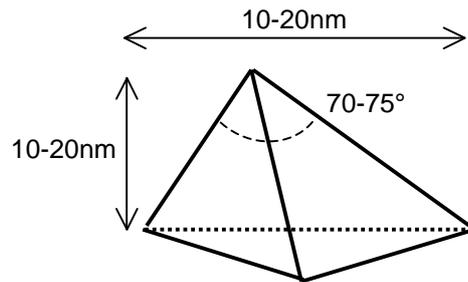


Figure 2-2-5 Schéma d'un cristal composant la surface du TiN des échantillons à base de verre

D'autre part, des caractérisations AFM effectuées sur le TiN des substrats à base de silicium et de verre indiquent une rugosité de surface de l'ordre de 0,5 à 1 nm rms, 3 à 10 nm 'peak to valley' et reproduisent la périodicité des reliefs observés par microscopie électronique sur le TiN des substrats à base de verre.

Enfin, des observations par microscopie électronique à balayage sur la tranche (angle de Tilt de 90°) indiquent une structure colonnaire de la couche de TiN, aussi bien pour les substrats à base de verre que de silicium.

Remarque

Il se peut que la surface du TiN soit partiellement oxydée : un oxyde natif de TiO_2 amorphe [13] ou un oxynitride TiON de quelques nm peut se former sur le TiN

2) Caractérisation du film de catalyseur

La surface des différents films de catalyseur a été observée par microscopie électronique à balayage après dépôt. Ces observations sont présentées à la fin de cette partie :

- Catalyseur $\text{Ni}_3\text{Ch}/\text{Si}$: Planche 2-2-2,
- Catalyseurs $\text{Ni}_3\text{Ch}/\text{CA}$, $\text{Ni}_6\text{Ch}/\text{CA}$, $\text{Ni}_{10}\text{Ch}/\text{CA}$ et Ni_{10}/CA en centre de plot : Planche 2-2-3.

Sur l'échantillon $\text{Ni}_3\text{Ch}/\text{Si}$ (Planche 2-2-2), on retrouve la topographie de surface pyramidale du TiN atténuée par la couche de catalyseur qui a un effet couvrant.

[13] Naresh *et al.*, J. Apl. Phys. 72 (1992) 3072

Sur les échantillons de type 'structure cathodique' (Planche 2-2-3), la résolution du microscope adapté au format de ces échantillons ne permet pas de distinguer la morphologie de surface à l'échelle des cristaux de TiN. Cependant, on peut raisonnablement supposer que la surface du TiN est semblable à celle des échantillons Ni₃Ch/Verre (mêmes matériaux, mêmes méthodes de dépôt). De plus une pigmentation compatible avec les dimensions des cristaux de TiN est observable sur l'échantillon Ni₃Ch/CA.

En revanche, on distingue sur ces échantillons une organisation en grains arrondis d'environ 100nm de diamètre, non observée sur les échantillons Ni₃Ch/verre. Deux hypothèses peuvent expliquer cette observation :

- cette morphologie de surface peut refléter une structure colonnaire de la couche, classique pour les matériaux déposées à froid et/ou à faible coefficient d'auto diffusion [14], y compris le silicium amorphe [15]. Cette morphologie est sans doute révélée sur les structures cathodiques par certaines étapes du procédé de fabrication.
- ces grains, semblables à ceux du silicium micro cristallin [16], peuvent être des cristallites de silicium ayant cristallisés après dépôt, pendant certaines étapes thermiques du procédé de fabrication. En effet, des températures supérieures à 120°C suffisent à générer une phase cristalline dans le silicium amorphe [17] .

Ces structures sont d'autant plus visibles que l'épaisseur de catalyseur déposé est faible : on retrouve à cette échelle l'effet couvrant de la couche de catalyseur.

De plus, pour ce qui est des dépôts de catalyseur par évaporation discontinue sur échantillon de type 'structure cathodique' (Ni₃Ch/CA, Ni₆Ch/CA et Ni₁₀Ch/CA, on remarque la présence de particules individualisées de tailles et densité variables, croissantes avec l'épaisseur du dépôt (très peu marquée pour l'épaisseur minimale Ni₃Ch). L'origine de ces particules n'est pas clairement élucidée. On peut toutefois faire l'hypothèse d'un pseudo démouillage à température ambiante, compatible avec les prédictions cinétiques du modèle présenté au paragraphe 2.2.2. : seule la couche superficielle s'agglomérerait. Ceci revient à considérer que la croissance de la couche de Ni s'effectue, avec le procédé discontinu, selon un mode mixte 2D-3D de type Stransky-Krastanov (SK) [18]. Le fait que ces particules ne soient pas observées sur les autres échantillons peut s'expliquer par le fait que :

- sur substrat de type Si, seule l'épaisseur minimale (Ni₃Ch) a été déposée avec le procédé discontinu : l'épaisseur critique de croissance de type SK n'est pas atteinte ou est tout juste atteinte.
- avec le procédé continu, la croissance du Ni s'effectue selon un mode 2D de type Frank Van der Merve (FVM) [18].

Le passage du mode SK au mode FVM résultant d'une accumulation d'énergie élastique dans le film, la confirmation de cette hypothèse signifierait qu'avec le procédé discontinu de dépôt du Ni, à épaisseur équivalente, le film de Ni est plus contraint qu'avec le procédé continu.

Enfin, le catalyseur déposé par évaporation continu sur échantillon de type structure cathodique (Ni₁₀/CA) ne présente pas de particules individualisées. En revanche, sa surface présente un aspect globulaire : elle est constituée de grains agglomérés d'environ 10nm de diamètre. De plus, la topographie due aux grains de silicium est bien visible avec ce

[14] Sheppard *et al.*, Process. Adv. Mat. 1 (1991) 27

[15] Knights, J. Non-Cristalline Mat. (1980)

[16] Collins *et al.*, Solar Energy Mat. & Solar Cells 78 (2003) 143

[17] Kondo *et al.*, Vacuum 66 (2002) 409

[18] Grabow *et al.*, Surf. Sc. 194 (1988) 333

catalyseur, contrairement au catalyseur de même épaisseur déposé par le procédé discontinu : l'effet couvrant du film de Ni est moins marqué avec le procédé continu qu'avec le procédé discontinu.

En résumé, les différentes topographies de surface obtenues après dépôt de Ni sont représentées schématiquement ci-dessous (Figure 2-2-6).

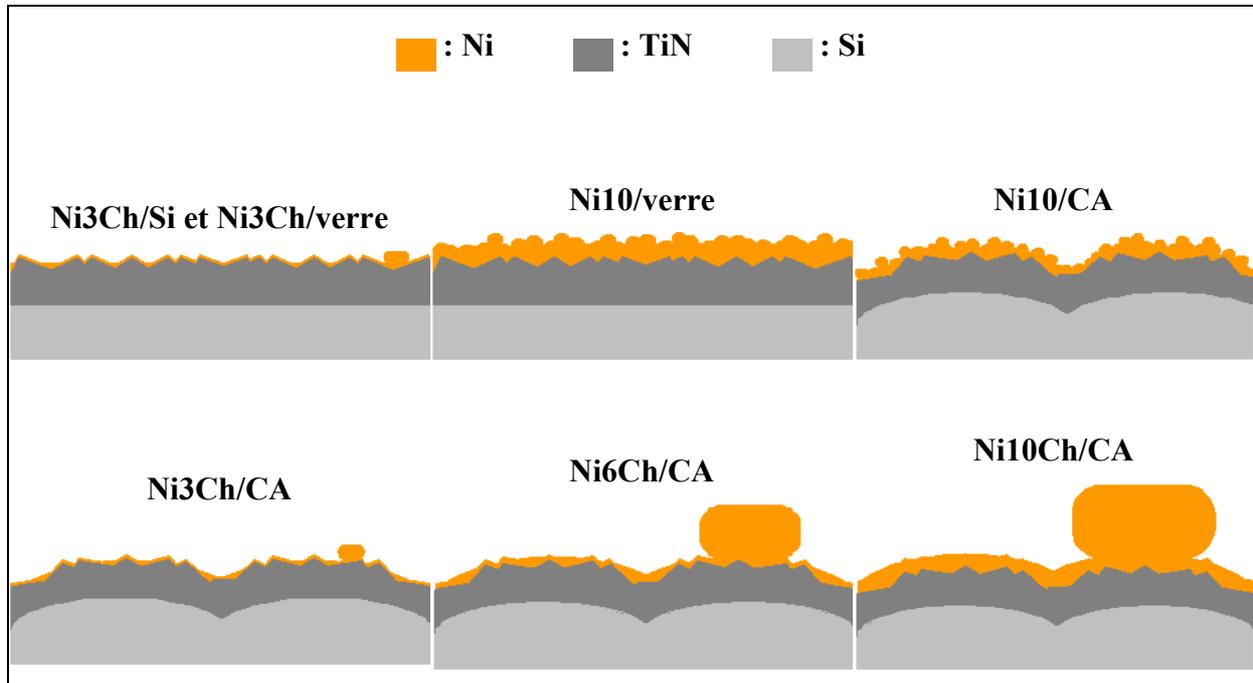


Figure 2-2-6 Schéma en coupe des différentes morphologies de surfaces obtenues après dépôt de nickel.

3) Planches des observations en microscopie électronique à balayage

(Cf. remarque p60)

Planche 2-2-1 TiN sur substrat à base de verre

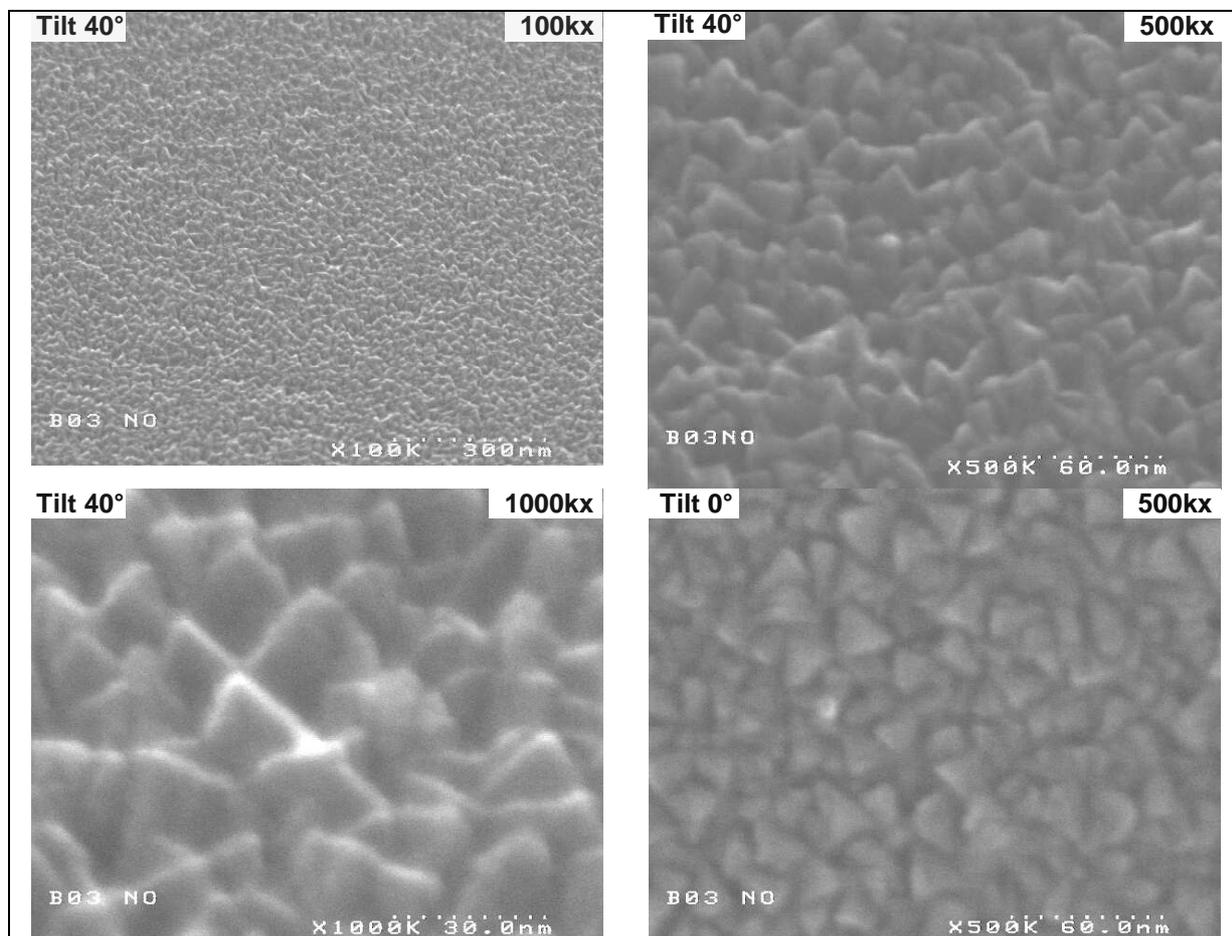


Planche 2-2-2 Catalyseur Ni₃Ch/Si.

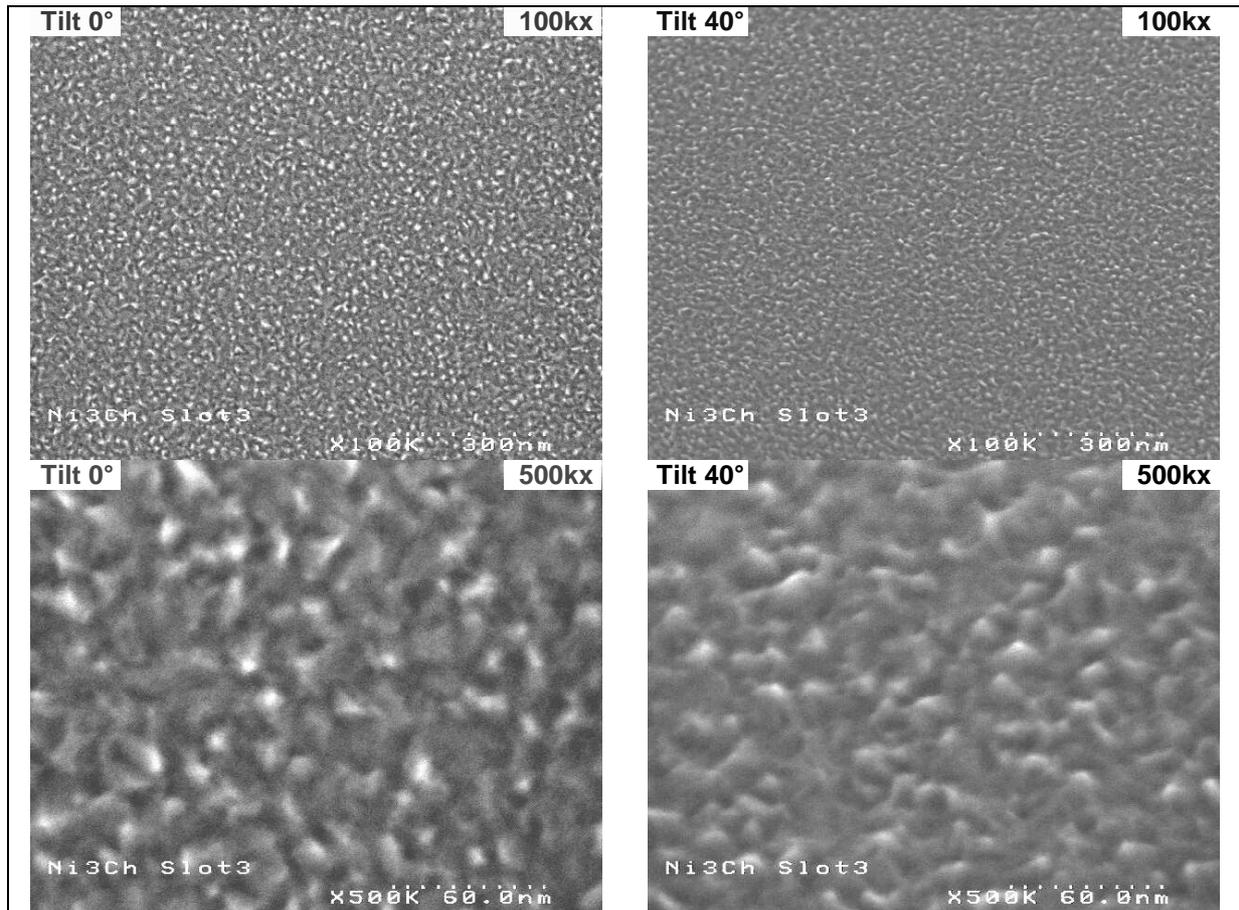
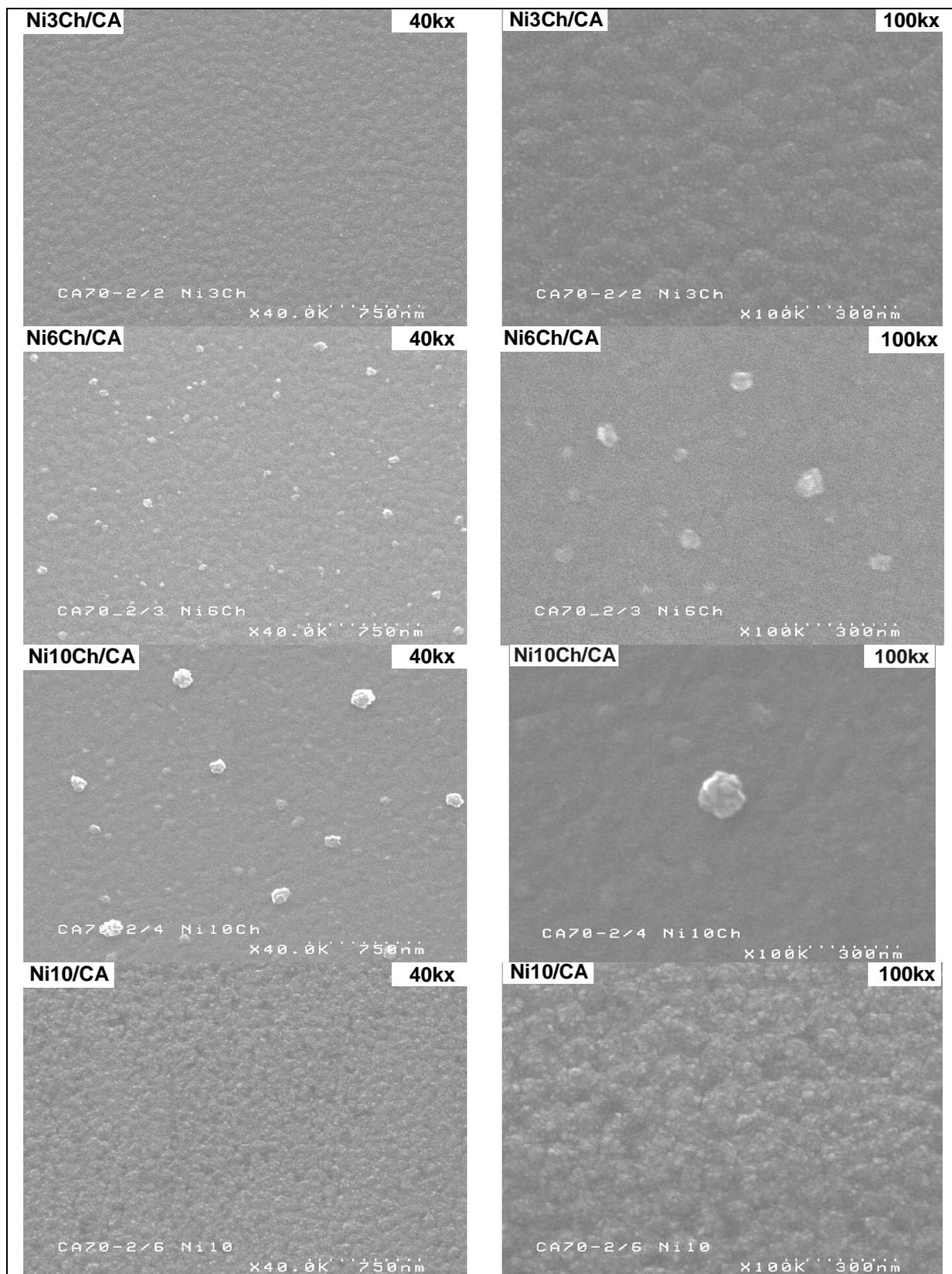


Planche 2-2-3 Différents catalyseurs sur échantillons de type structure cathodique (Tilt 20° ; centre de plot) .



4) Particularités des bords de plots sur échantillons de type structure cathodique

Sur les échantillons de type structure cathodique, le bord des plots de catalyseur présente une topographie de surface particulière (Figure 2-2-7).

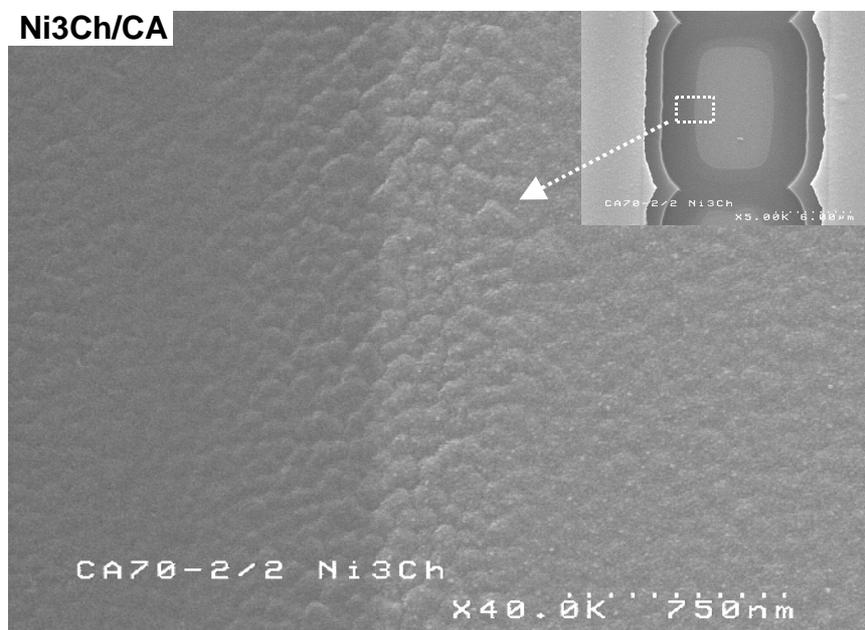


Figure 2-2-7 Image MEB d'un bord de plot de catalyseur sur un échantillon Ni3Ch/CA (Tilt 20°, G = 40kx). (Cf. remarque p60)

Cette caractéristique est liée au mode de dépôt du TiN et du Ni. En effet, ces deux matériaux sont déposés à travers une ouverture dans une couche auto supportée de résine photosensible située à 1,2 μ m au dessus de la couche de Si. Lors des dépôts de TiN et de Ni, sous l'action du planétaire (Cf. ci-dessus) le flux de matériau incident n'est jamais parfaitement normal à la surface de l'échantillon : ceci induit un effet d'ombrage à l'aplomb des bords de l'ouverture dans la résine. De plus cet effet est renforcé, pour le TiN, par le fait que le dépôt par pulvérisation réactive du Ti, doit s'effectuer sous une pression partielle d'azote qui limite le libre parcours moyen des atomes de Ti incidents et diminue leur directivité. Ainsi, pour ces deux matériaux, et en particulier pour le TiN, l'épaisseur de la couche déposée n'est pas nominale en bord de plot : un gradient d'épaisseur s'étendant sur 1 μ m pour le TiN et 500nm pour le Ni, est présent en bord de plot. Ces phénomènes sont illustrés par les schémas ci-dessous (Figure 2-2-8 à Figure 2-2-10).

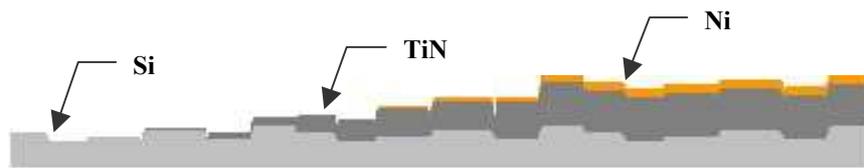


Figure 2-2-8 Schéma en coupe d'un bord de plot émissif sur une structure cathodique

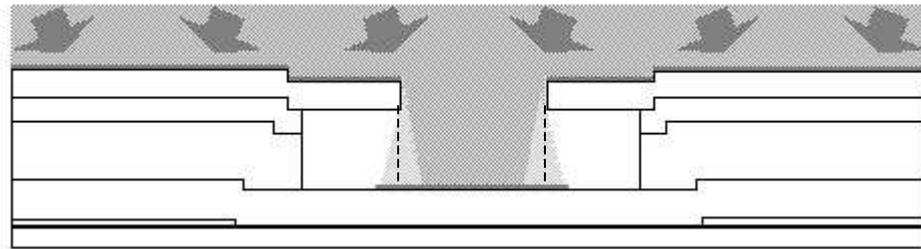


Figure 2-2-9 Schéma en coupe du dépôt de TiN par pulvérisation réactive sur une structure cathodique

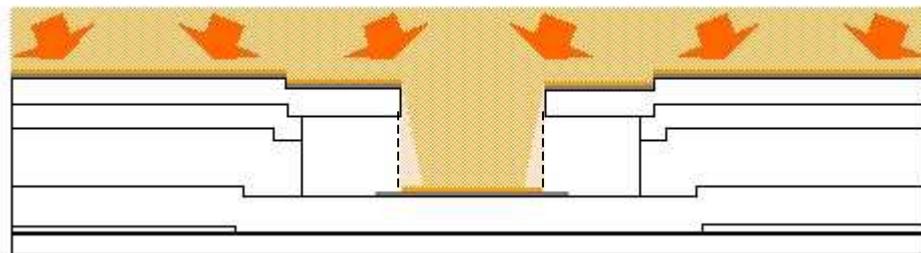


Figure 2-2-10 Schéma en coupe du dépôt de Ni par évaporation sur une structure cathodique

2.2.4.3. Caractérisations après recuit de démouillage

1) Procédé de recuit

Les différents recuits de démouillage ont été effectués dans le réacteur CVD de croissance des nanotubes et filaments de carbone. Le procédé de recuit des échantillons est identique au procédé de croissance CVD des nanotubes et filaments présenté au chapitre 1, hormis le fait que le gaz réactif carboné (C_2H_2) n'est pas introduit dans le réacteur : les étapes e), f) et g) ne sont pas réalisées.

Différentes températures de recuit, de 445°C à 600°C ont été testées.

Le but de ce recuit est de caractériser l'état de surface des échantillons au moment de la croissance des nanotubes (en faisant l'hypothèse que le système n'évolue ni pendant, ni après le refroidissement). C'est pourquoi, sur certains échantillons, un traitement préliminaire au recuit de démouillage a été réalisé : ce traitement fait partie intégrante de la préparation des structures cathodiques d'écran FED avant l'étape de croissance des nanotubes et filaments de

carbone. Il s'agit d'une exposition à un plasma à température ambiante dans le réacteur CVD directement avant l'augmentation de température. Pour des raisons de confidentialité, sans pour autant que cela ne nuise à la compréhension de notre travail, ce traitement ne sera pas détaillé ici. Il sera désigné dans ce qui suit par 'pré-procédé plasma' ou PPP.

2) Caractérisation du film de catalyseur après recuit sous H₂ (sans pré-procédé plasma)

La surface des différents échantillons après recuit sous H₂ a été observée par microscopie électronique à balayage. Ces observations sont présentées à la fin de cette partie :

- Catalyseur Ni₃Ch/Si : Planche 2-2-4,
- Catalyseur Ni₃Ch/verre : Planche 2-2-5,
- Catalyseur Ni₁₀/verre : Planche 2-2-6,
- Catalyseur Ni₁₀/CA : Planche 2-2-7.

Films d'épaisseur initiale 3nm

Les échantillons Ni₃Ch/Si et Ni₃Ch/verre, malgré une morphologie de surface semblable avant recuit de démouillage, ne se comportent pas de la même façon. Les distributions de diamètres et les densités de particules obtenues après recuit sans pré-procédé plasma sont présentés ci-dessous pour ces deux types d'échantillons.

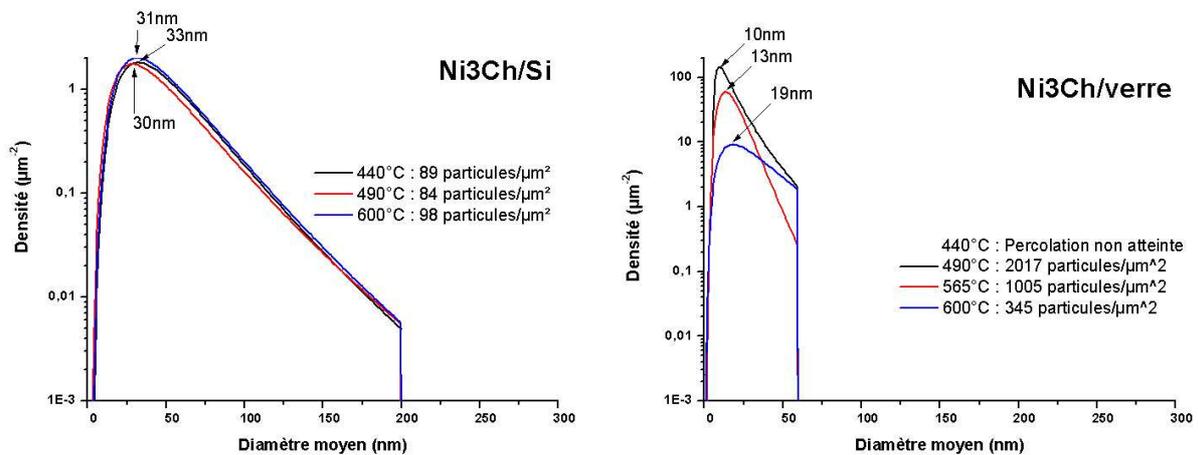


Figure 2-2-11 Graphes des distributions de diamètres moyens des particules pour les échantillons Ni₃Ch/Si et Ni₃Ch/verre après recuit sans pré-procédé plasma. La légende des courbes indique la température de recuit et la densité de particules obtenues.

Tandis que les échantillons Ni₃Ch/Si (Planche 2-2-4) présentent une population stable de particules individualisées dès 445°C, les échantillons Ni₃Ch/verre (Planche 2-2-5) présentent à 445°C des trous se développant le long de lignes (pouvant être des joints de grains) mais dont la croissance n'a pas permis d'atteindre la limite de percolation (pas de particules isolées). Cette limite est tout juste atteinte pour ces échantillons avec un recuit à 490°C (particules individualisées séparées par un espace de largeur constante). Ce n'est qu'à partir de 565°C qu'un démouillage complet a lieu (particules individualisées de rayons distribués autour d'un rayon d'équilibre r_0). A 600°C les plus petites particules ont disparu au profit de

l'apparition de particules plus grosses, mais qui restent toutefois plus petites qu'avec l'échantillon Ni₃Ch/Si.

On peut interpréter cette dernière observation comme une conséquence d'une variation de tension de surface du substrat : la tension de surface du TiN présent sur le substrat à base de verre serait inférieure à celle du TiN présent sur le substrat à base de Si. Cette interprétation concorde avec les résultats reportés [19,20] concernant l'influence d'une pression partielle d'argon lors du dépôt de TiN par pulvérisation réactive de titane en présence d'azote : les plans cristallins de surface plus énergétiques tels que les plans (111) sont favorisés en présence d'argon.

Ainsi, si l'on trace, d'après la relation 2-2-11 (page 66), r_0 en fonction du paramètre

$\Gamma = \frac{\gamma_{\text{substrat}} - \gamma_{\text{interface}}}{\gamma_{\text{film}}}$, on constate que le rayon d'équilibre est une fonction croissante de Γ , et

donc de γ_{substrat} (en faisant l'hypothèse d'une variation négligeable de $\gamma_{\text{interface}}$). On retrouve donc le fait que, lorsque le démouillage est complet pour les deux types d'échantillons (à 600°C), l'échantillon comportant un TiN dont l'énergie de surface est à priori supérieure (Ni₃Ch/Si) présente des particules de plus grande taille.

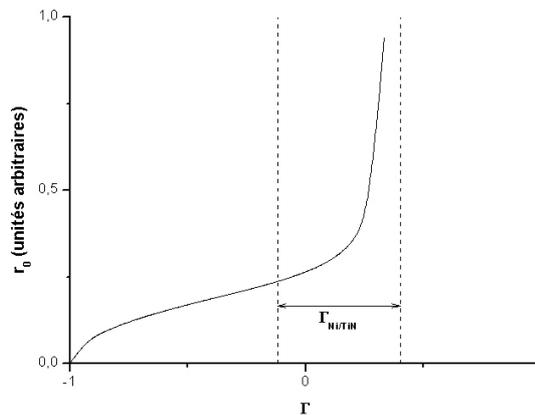


Figure 2-2-12 Rayon d'équilibre de particules en fonction du paramètre composite Γ (d'après la relation 2-2-11 ; valeurs normalisées). Le domaine indiqué correspond aux valeurs possibles de Γ pour le système {Ni sur TiN}.

Cependant, selon le mécanisme de formation des particules proposé au paragraphe 2.1., l'influence de la tension de surface du substrat sur la cinétique du démouillage devrait être opposée aux résultats expérimentaux. En effet, si l'on trace le temps de croissance des trous nécessaire à la formation de particules à l'équilibre en fonction du paramètre Γ (d'après la relation 2-2-15 page 67), on constate à nouveau que ce temps est une fonction croissante de Γ et donc de γ_{substrat} (Figure 2-2-13). Or, les résultats présentés ci-dessus démontrent que pour une température donnée, l'échantillon Ni₃Ch/Si pour lequel le TiN possède à priori une énergie de surface supérieure nécessite une durée de recuit inférieure pour que les particules atteignent leur configuration d'équilibre. On en conclut que le mécanisme de formation de particule à l'équilibre proposé par le modèle n'est pas valide pour une épaisseur initiale de nickel de 3nm.

[19] Li *et al.*, JVST A : Vacc. Surf. and Films, 20 (200) 583

[20] Je *et al.*, JAP 81 (1999) 6126

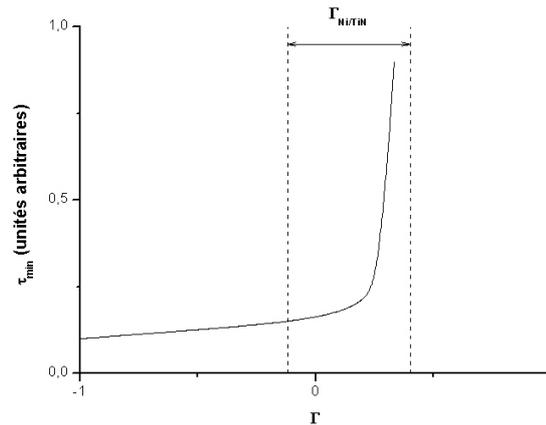


Figure 2-2-13 Temps de croissance des trous nécessaire à l'obtention de particules à l'équilibre en fonction du paramètre composite Γ (d'après la relation 2-2-15 ; valeurs normalisées). Le domaine indiqué correspond aux valeurs possibles de Γ pour le système {Ni sur TiN}.

Un autre élément indiquant la non validité de ce mécanisme est l'augmentation avec la température du diamètre modal de la distribution de diamètre des particules obtenues avec l'échantillon Ni3Ch/verre. En admettant qu'à plus haute température, les particules sont plus proches de leur état d'équilibre thermodynamique, on devrait au contraire assister à une diminution des diamètres de particules lorsque la température augmente.

On peut alors proposer le mécanisme alternatif suivant pour les faibles épaisseurs initiales de nickel (3nm et moins) :

- Sous l'effet de la topographie de surface du TiN, non négligeable à l'échelle de l'épaisseur initiale du film, l'apparition de trous est guidée par le réseau d'arrêtes des cristaux de surface pyramidaux de TiN : compte tenu des dimensions de ces cristaux (Cf. Figure 2-2-5 page 77) le rayon R caractéristique des particules définies au moment de la percolation est compris entre 5 et 10nm,
- Pour un paramètre Γ élevé (dû par exemple à une énergie de surface du TiN élevée), le rayon minimal thermodynamiquement favorable r_{\min} (expression 2-2-5 page 64) peut être supérieur à R : les particules définies au moment de la percolation auront alors tendance à coalescer pour former des particules plus grosses. Ce pourrait être le cas de l'échantillon Ni3Ch/Si.
- Pour un paramètre Γ plus faible, le rayon R des particules définies au moment de la percolation peut s'avérer être proche de r_{\min} : dans ce cas, la population de particules évoluera peu au delà de la configuration atteinte lors de la percolation. Ce serait le cas de l'échantillon Ni3Ch/verre.

Ce mécanisme, illustré sur la figure ci dessous (Figure 2-2-14), met nécessairement en œuvre un transport de matière par hétéro diffusion de surface : le nickel doit être mobile sur le TiN pour que les particules puissent coalescer. Or, le coefficient de diffusion du nickel sur le TiN est fonction de l'orientation cristalline de la surface de TiN. Les différences de cinétiques constatées entre les deux échantillons peuvent alors s'expliquer comme résultant des différences d'orientation cristalline de surface de TiN existant entre les deux types d'échantillons.

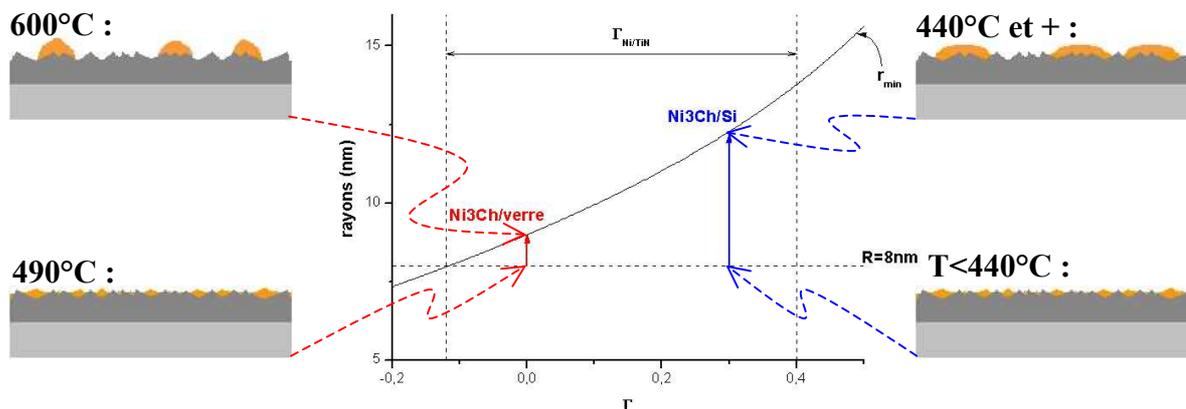


Figure 2-2-14 Evolution du rayon des particules vers le rayon minimal thermodynamiquement favorable (r_{\min}) lorsque le rayon R défini par la percolation est inférieur à r_{\min} .

D'un point de vue quantitatif, ce mécanisme est confirmé par les résultats expérimentaux. En effet, lorsque l'on tient compte des différences de tensions de surface du TiN et que l'on considère que le rayon des particules se stabilise après coalescence à une valeur proche de r_{\min} on retrouve de façon assez fidèle les valeurs de diamètre modal obtenues pour les populations de particules stabilisées à 600°C (Tableau 2-2-7).

Tableau 2-2-7 Diamètre minimal de particule calculé et diamètre modal de la distribution des diamètres de particules mesuré pour les échantillons Ni3Ch/verre et Ni3Ch/Si après recuit à 600°C.

Ni3Ch/Si	Modèle : $d_{\min}=2r_{\min}$ $\Gamma = 0,3$	Mesure : diamètre modal
	24nm	31nm
Ni3Ch/verre	Modèle : $d_{\min}=2r_{\min}$ $\Gamma = 0$	Mesure : diamètre modal
	18nm	19nm

Films d'épaisseur initiale 10nm

Les échantillons Ni10/verre ont un comportement différent (Planche 2-2-6) : les distributions de diamètres de particules obtenues après recuit sans pré-procédé plasma sont présentés ci-dessous (Figure 2-2-15).

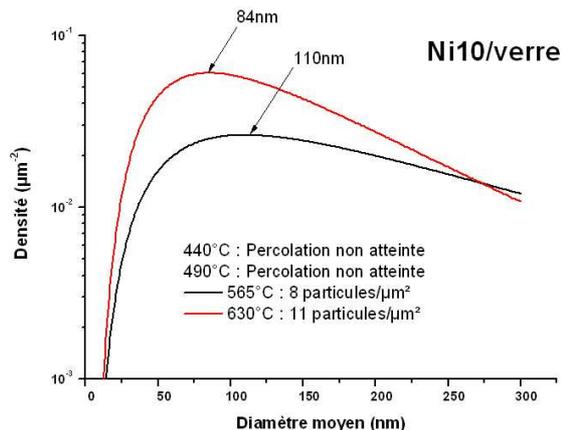


Figure 2-2-15 Graphe des distributions de diamètres moyens des particules pour l'échantillons Ni10/verre (après recuit sans pré-procédé plasma). La légende des courbes indique la température de recuit et la densité de particules obtenues.

A 445°C et 490°C, la nucléation de trous a bien eu lieu mais seul un nombre réduit de trous a initié une croissance (nombre et diamètres de trous plus importants à 490°C qu'à 445°C). Pour ces deux températures, la limite de percolation n'est pas atteinte et aucune particule individualisée n'est présente. Il est à noter que dans tous les cas observés de trous ayant entamés une croissance, un défaut dans le TiN est présent sur la zone découverte par le trou (flèches blanches sur planche 2-2-6). Ces défauts, qui semblent être des creusements de joint de grain dans la couche de TiN, jouent sans doute le rôle de germe pour la nucléation des trous dans la couche de Ni. La limite de percolation est atteinte à 565°C et un démouillage complet est réalisé pour une température de 630°C.

Ces résultats sont en bon accord avec le modèle présenté au paragraphe 2.1. En effet, si l'on reste cohérent avec une valeur de 0 pour le paramètre Γ pour les échantillons sur substrat à base de verre, le rayon critique de croissance de trou est 3nm d'après la relation 2-2-7 (page 65) : certains trous observés à 440°C et 490°C ont des diamètres de l'ordre de 5nm et sont donc thermodynamiquement stables (cercles blancs sur la planche 2-2-6). D'autres en revanche croissent d'autant plus vite que la température est importante jusqu'à percoler pour une température comprise entre 490°C et 565°C, isolant ainsi des volumes de nickel les uns des autres.

D'après l'image de l'échantillon recuit à 565°C, on peut estimer le rayon caractéristique des volumes ainsi isolés comme étant compris entre 50 et 500nm. Si l'on calcule le diamètre d'équilibre $d_0=2r_0$ à partir de la relation 2-2-11 avec les paramètres $\Gamma=0$ et $R=130\text{nm}$, on retrouve le diamètre modal de la distribution stabilisée à 630°C : $d_0=84\text{nm}$.

Pour ce qui est des échantillons Ni10/CA à 565°C et 600°C (Planche 2-2-7), les populations de particules sont semblables à celles obtenues avec les échantillons Ni10/verre (pas d'essai à plus basse ou plus haute température pour ces échantillons) hormis des inhomogénéités sur certains plots de catalyseur. Ces inhomogénéités résultent sans doute de l'interaction du nickel avec les solvants de lift off ; elles sont largement réduites lorsque le pré-procédé plasma est appliqué avant le recuit de mise en gouttes (Cf. ci-dessous).

Récapitulatif

On peut résumer les résultats démontrés ci-dessus de la sorte :

- Le modèle de démouillage par percolation de trous suivi d'une contraction du volume de matière isolé est insuffisant pour les épaisseurs initiales de films de 3nm : la topographie du substrat perturbe le démouillage et une étape de coalescence se substitue à l'étape de contraction pour permettre aux particules d'atteindre leur état d'équilibre ; si on tient compte de ce phénomène, le modèle redevient cohérent.
- Le modèle de démouillage par percolation de trous suivi d'une contraction du volume de matière isolé est valide pour les épaisseurs initiales de films de 10nm : la topographie du substrat ne perturbe pas le démouillage.
- La cinétique du démouillage est thermiquement activée.
- Pour les films d'épaisseur initiale 3nm, l'état de surface du TiN influence la cinétique du démouillage et l'état d'équilibre des particules.
- Dans tous les cas, la cinétique du démouillage est largement surévaluée par le modèle présenté au paragraphe 2.1. : les coefficients de diffusion sont sans doute inférieurs à ceux reportés dans la littérature, une raison pouvant en être une oxydation partielle du nickel et/ou du TiN. Il en résulte une température critique en deçà de laquelle, pour les durées de procédé pratiquées, aucune particule individualisée n'est présente. De plus, pour une certaine gamme de température directement supérieure à cette température critique, la distribution de diamètre des particules n'a pas atteint son état d'équilibre et peut donc être ajustée.
- Les résultats de démouillage acquis sur les échantillons en couche pleine sur substrat à base de verre sont représentatifs, au moins en centre de plot, des démouillages réalisés sur structures cathodiques : les structures arrondies observées sur les structures cathodiques n'influencent pas, au premier ordre, le résultat du démouillage en l'absence de pré-procédé plasma.

3) Caractérisation du film de catalyseur après pré-procédé plasma et recuit sous H₂

La surface des différents échantillons après pré-procédé plasma et recuit sous H₂ à 600°C a été observée par microscopie électronique à balayage. Ces observations sont présentées à la fin de cette partie :

- Différents catalyseurs sur échantillons en couche pleine : Planche 2-2-8.
- Catalyseurs Ni₃Ch/CA, Ni₆Ch/CA, Ni₁₀Ch/CA et Ni₁₀/CA en centre de plot : Planche 2-2-9.

Le comportement des échantillons vis-à-vis d'un démouillage à 600°C est modifié par le pré-procédé plasma précédant le recuit de démouillage : les distributions de diamètres de particules obtenues après recuit avec pré-procédé plasma sont présentées ci-dessous (Figure 2-2-16).

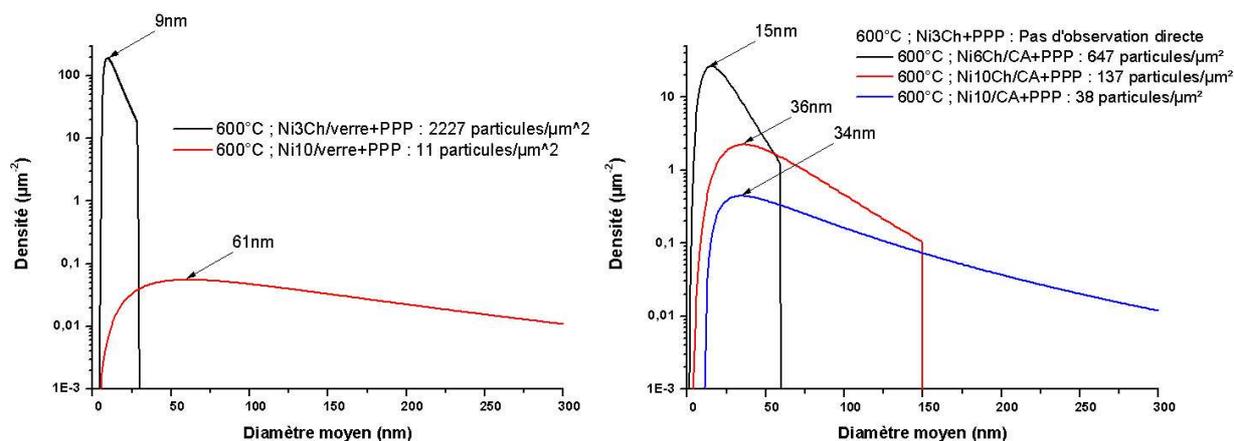


Figure 2-2-16 Graphes des distributions de diamètres moyens de particules obtenues après pré-procédé plasma et recuit sous H₂ à 600°C pour différents catalyseurs sur échantillons en couche pleine (gauche) et sur structure cathodique (droite). La légende des courbes indique la densité totale de particules obtenues.

Films d'épaisseur initiale 3nm : effet gravant du pré procédé

L'échantillon Ni3Ch/CA semble avoir le même état de surface qu'avant le recuit de démouillage (Planche 2-2-9) : aucune particule individualisée n'est visible, seule une 'pigmentation' compatible avec les dimensions des cristaux de TiN est présente. L'échantillon Ni3Ch/verre présente un aspect similaire (Planche 2-2-8) mais, à fort grandissement, on distingue un ensemble de particules 'globulaires' de très petite taille (diamètres inférieurs à 10nm) et en forte densité sur la surface. Dans ce qui suit, on considérera que ces deux échantillons présentent le même type de population de particules catalytiques (non observée sur échantillon Ni3Ch/CA pour cause de grandissement trop faible).

Cette population de particules est proche, en dimensions et densité, de la population des cristaux de surface du TiN. On peut alors supposer que cette quasi-disparition du nickel résulte d'un effet gravant du pré-procédé plasma vis à vis du nickel : seuls quelques résidus de la couche initiale de 3nm de Ni, structurés par la topographie de surface du TiN, subsisteraient au pré-procédé plasma. Nous ferons donc l'hypothèse que l'un des effets du pré procédé plasma est une réduction de 2nm de l'épaisseur initiale de catalyseur.

Films d'épaisseur initiale 6nm et 10nm

Les autres échantillons d'épaisseur initiale supérieure ou égale à 6nm présentent un démouillage complet avec des particules individualisées bien visibles.

– Influence de l'épaisseur initiale du film

L'effet d'une augmentation d'épaisseur initiale de 6 nm à 10nm est qualitativement cohérent avec le modèle de démouillage : le diamètre modal augmente lorsque l'épaisseur initiale augmente.

– Influence du pré procédé

D'un point de vue quantitatif, si l'on tient compte de l'effet gravant du pré procédé, le diamètre modal de la population de particule obtenue avec l'échantillon Ni10/verre+PPP est en assez bon accord avec la prévision du modèle (Tableau 2-2-8)

En revanche, les valeurs de diamètre modal obtenue pour les échantillons Ni10/CA+PPP et Ni10Ch/CA+PPP sont significativement inférieures aux prévisions du modèle (Tableau 2-2-8). Une façon d'interpréter cet effet est de considérer que l'effet gravant du pré procédé est amplifié sur les échantillons de type structure cathodique. On peut relier cette amplification à la seule caractéristique commune qui distingue a priori le système { Ni sur TiN } présent sur les structures cathodiques de celui présent sur les substrat en couche pleine à base de verre : la topographie de surface en structures arrondies induites par la sous couche de silicium amorphe (Cf. Figure 2-2-6 page 79). Cette topographie peut engendrer des défauts dans le film de nickel au niveau desquels l'efficacité de la gravure par le pré procédé plasma serait renforcée.

Sans tenter d'élucider davantage cet effet, nous retiendrons donc que les échantillons de type structure cathodique ayant subit le pré procédé plasma génèrent par démouillage des particules catalytiques de dimensions inférieures à celles prévues par le modèle, même en tenant compte d'une réduction de 2nm de l'épaisseur initiale du film .

Tableau 2-2-8 Diamètre minimal et diamètre moyen de particule calculé et diamètre modal de la distribution des diamètres de particules mesuré pour différents échantillons après PPP et recuit à 600°C.

Ni6Ch/CA + PPP	Modèle : $d_{\min}=2r_{\min}$ ($h=4\text{nm}$; $\Gamma = 0$)	Modèle: $d_0=2r_0$ ($h=4\text{nm}$; $R=20\text{nm}$; $\Gamma = 0$)	Mesure : diamètre modal
	24nm	27nm	15nm
Ni10Ch/CA + PPP / Ni10/CA + PPP / Ni10/verre + PPP	Modèle : $d_{\min}=2r_{\min}$ ($h=8\text{nm}$; $\Gamma = 0$)	Modèle : $d_0=2r_0$ ($h=8\text{nm}$; $R=40\text{nm}$; $\Gamma = 0$)	Mesure : diamètre modal
	48nm	53nm	36nm / 34nm / 61nm

– Influence du mode de dépôt du catalyseur

Lorsque l'on compare les échantillons Ni10Ch/CA et Ni10/CA, on constate tout d'abord que le diamètre modal n'est pas affecté par le caractère continu ou discontinu de l'évaporation du nickel : les conditions énergétiques du système ne semblent pas être affectées par le mode de dépôt du nickel. En revanche, l'échantillon Ni10Ch/CA diffère de l'échantillon Ni10/CA par une troncature de la distribution des diamètres pour les valeurs supérieures à 150nm et par une densité supérieure de particules aux valeurs voisines du diamètre modal.

Comme suggéré précédemment, le mode discontinu d'évaporation, de par l'existence de périodes pendant lesquelles la surface de l'échantillon n'est pas soumise au flux incident de vapeurs de nickel, pourrait introduire dans le film :

- une texture différente par réorganisation successive de la surface de nickel,
- une concentration supérieure en éléments étrangers par incorporations successives de molécules gazeuses résiduelles, notamment d'oxygène, à la surface du nickel.

Nous avons déjà mis en évidence (Cf. Figure 2-2-6 page 79) que ces modifications du film de nickel induisent la formation de particules par pseudo démouillage à température ambiante. Une partie du film a donc déjà coalescé avant pré procédé plasma et recuit de démouillage : l'épaisseur effective du film déposé par évaporation discontinue est donc inférieure à celle du film déposé par évaporation continue. Cette différence initiale est cohérente avec les différences de populations de particules constatées après pré procédé plasma et recuit de démouillage.

Récapitulatif

Les résultats qui viennent d'être présentés peuvent donc être résumés de la sorte :

- L'épaisseur initiale de catalyseur est le paramètre prépondérant qui permet de faire varier de façon importante la population de particules catalytiques,
- Les effets du pré procédé plasma effectué avant recuit de démouillage sont :
 - une gravure d'environ 2nm du film de nickel,
 - pour les structures cathodiques, des diamètres de particules inférieurs à ceux prévu par le modèle,
- L'évaporation discontinue du nickel, associée au pré procédé plasma, permet, pour une épaisseur initiale de 10nm, de supprimer les plus grosses particules de la population.

4) Planches des observations en microscopie électronique à balayage (Cf. remarque p60)

Planche 2-2-4 Catalyseur Ni₃Ch/Si

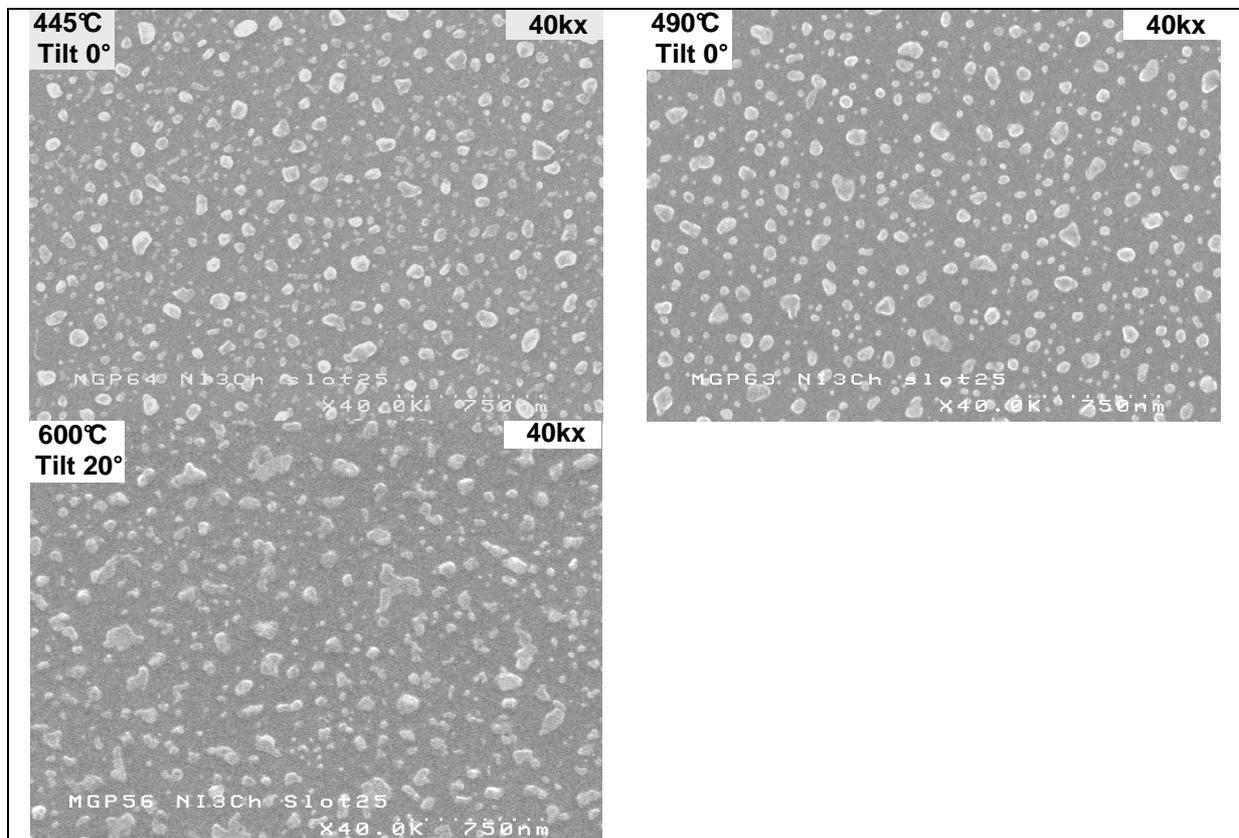


Planche 2-2-5 Catalyseur Ni₃Ch/verre

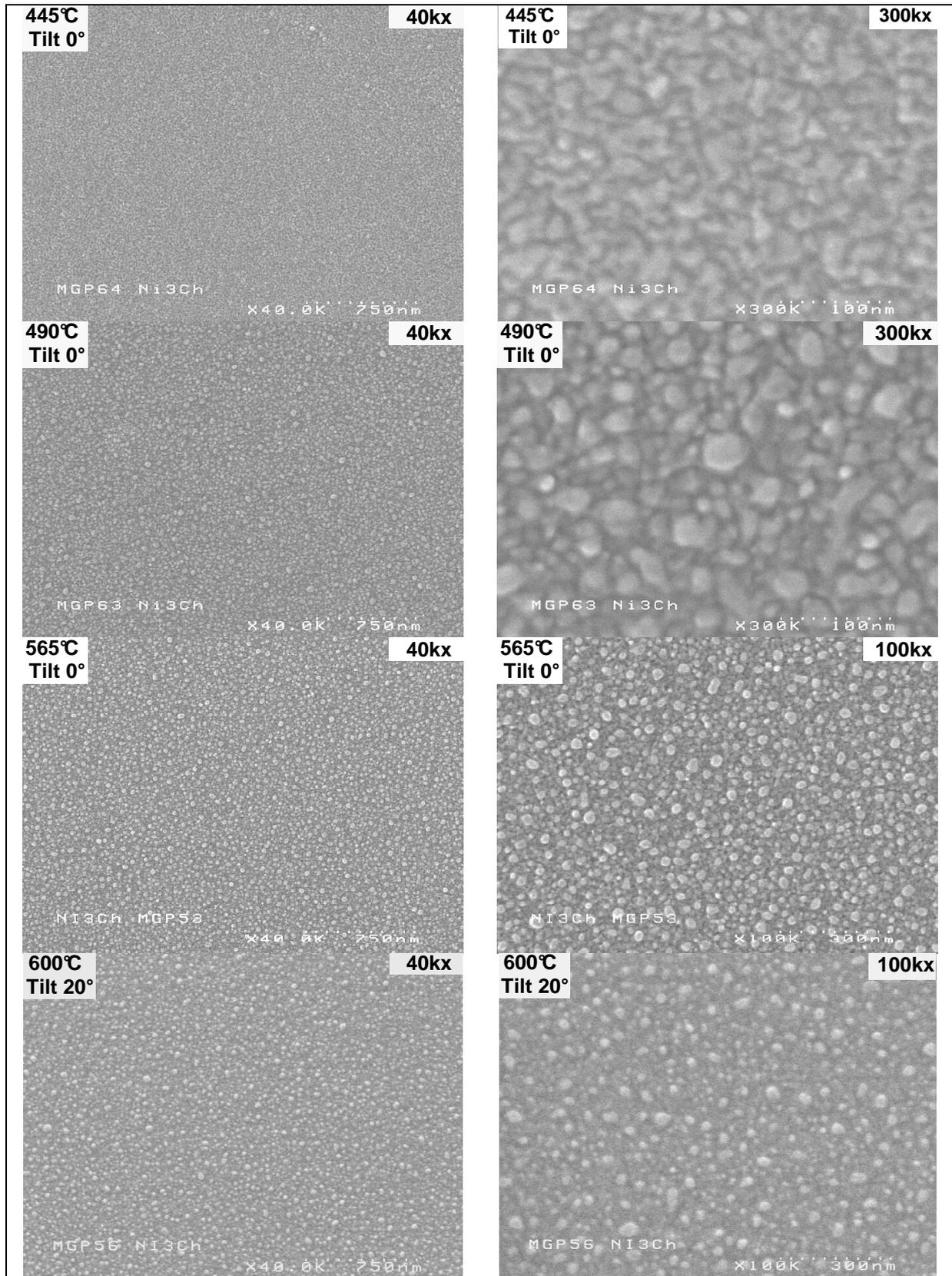


Planche 2-2-6 Catalyseur Ni10/verre

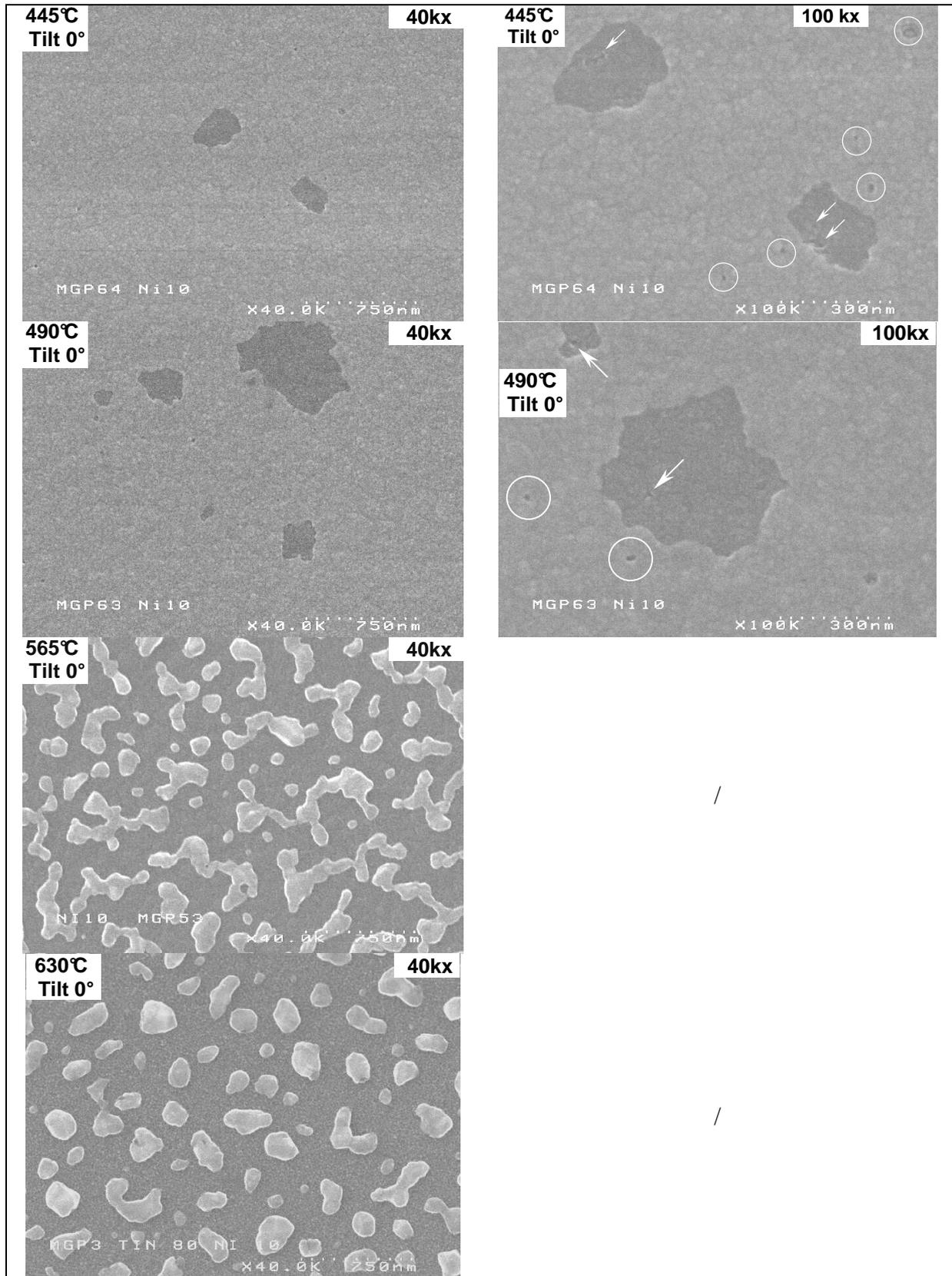


Planche 2-2-7 Catalyseur Ni10/CA (centre de plots sauf *)

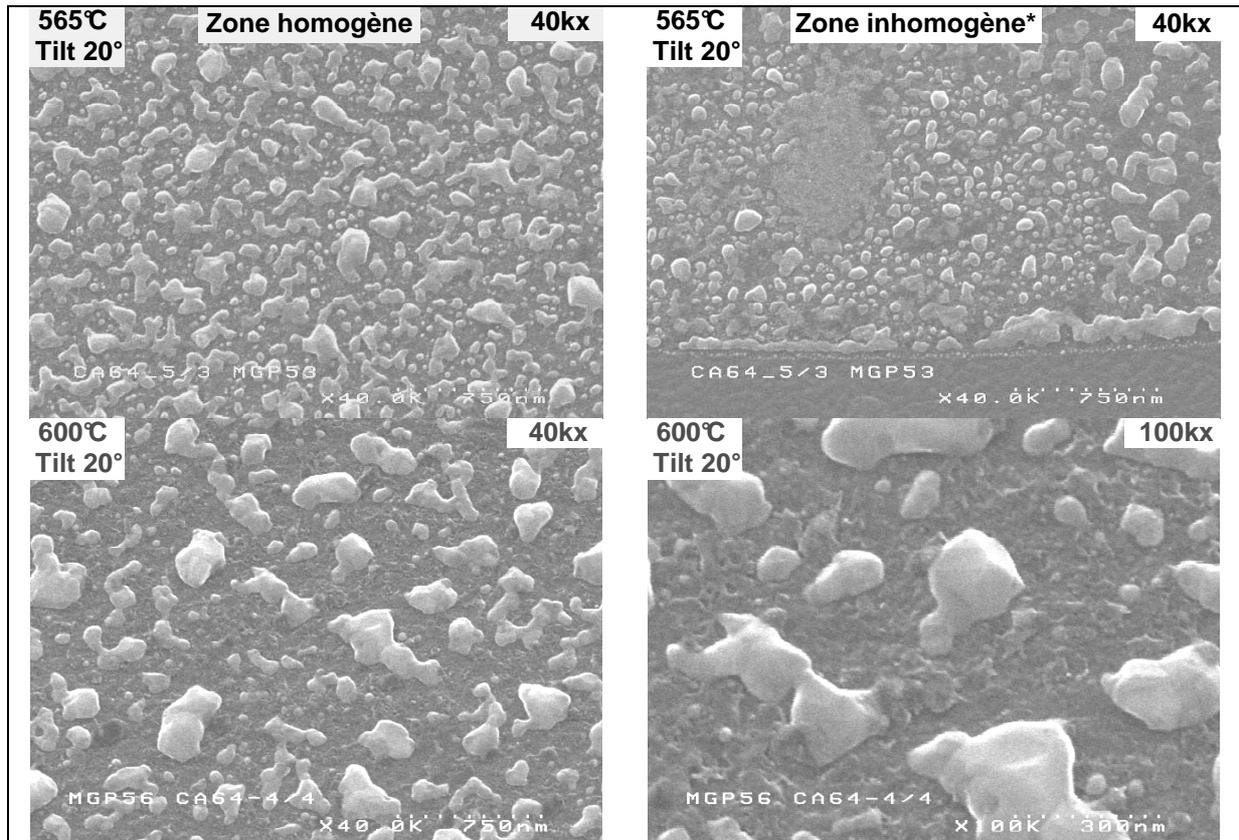


Planche 2-2-8 Différents catalyseurs sur échantillon en couche pleine après pré-procédé plasma et recuit à 600°C sous H₂ (Tilt 20°)

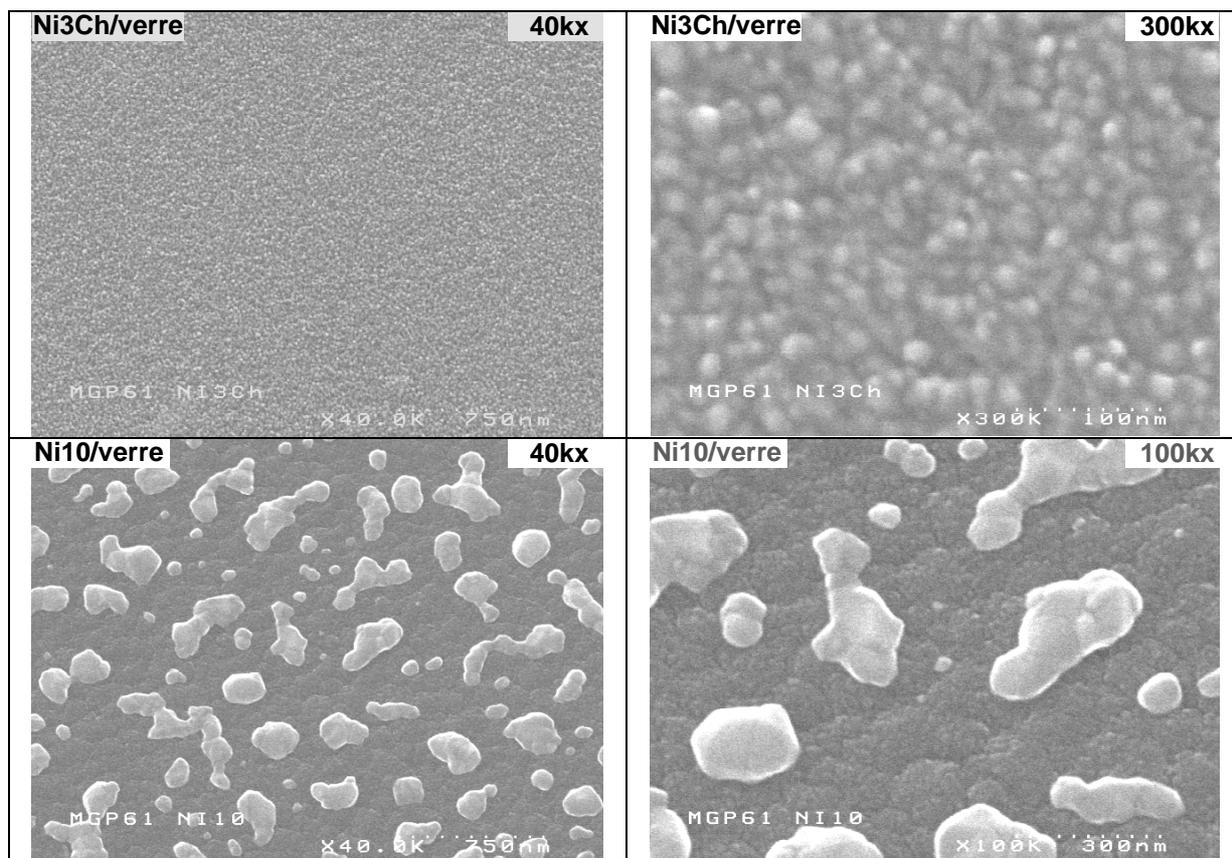
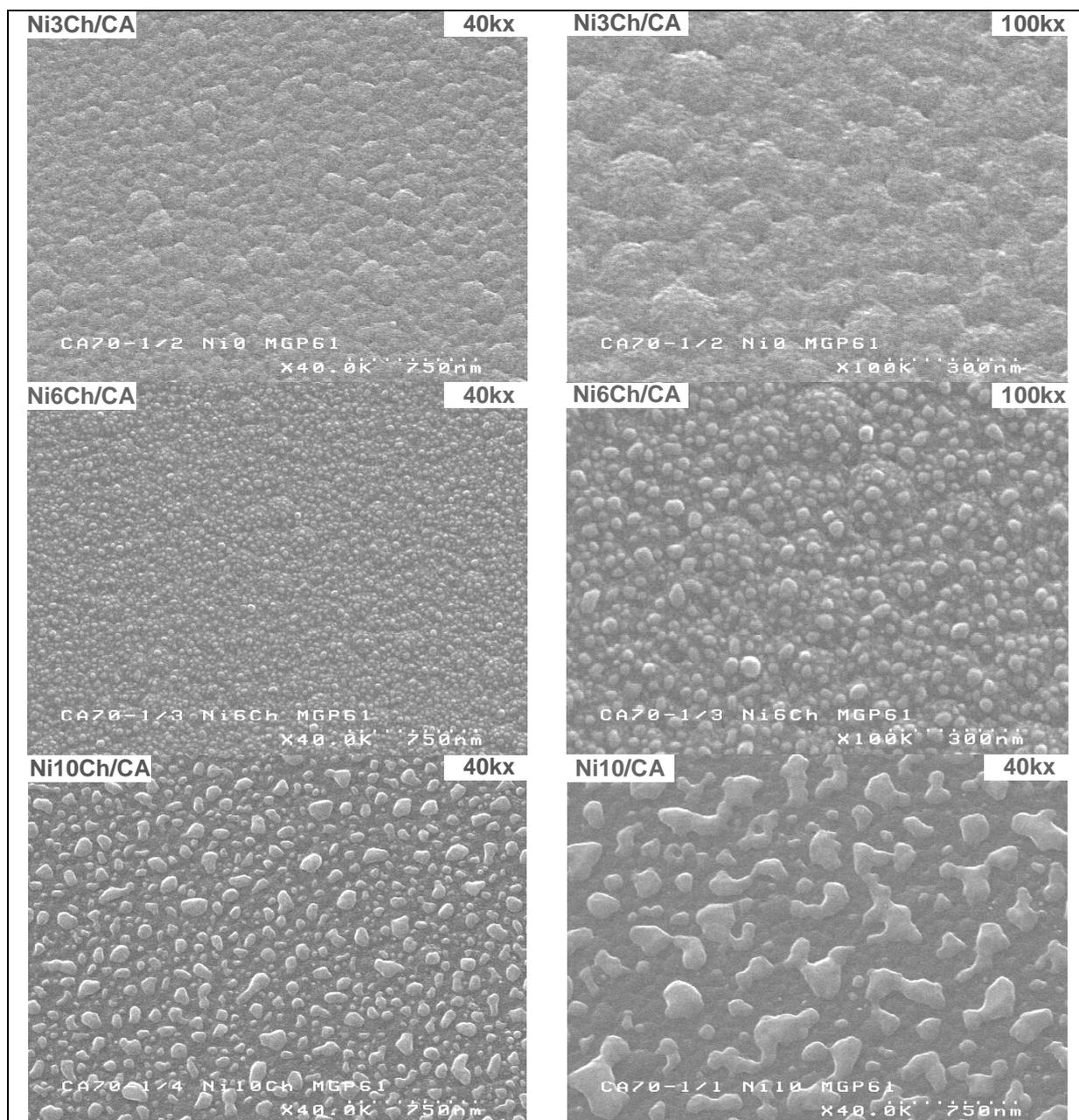


Planche 2-2-9 Différents catalyseurs sur échantillon de type 'structure cathodique' après pré-procédé plasma et recuit à 600°C sous H₂ (Tilt 20° ; centre de plots)



5) Particularités des bords de plots sur structure cathodique

Du fait du gradient d'épaisseur de TiN et de Ni présents sur les échantillons de type structure cathodique en bord de plot, la population de particules catalytiques y est non nominale. Cette population particulière s'étend sur une bande d'environ 500nm tout autour du plot (Figure 2-2-17). L'épaisseur initiale de catalyseur étant plus faible dans cette zone qu'en centre de plot, le diamètre des particules catalytiques y est aussi plus faible.

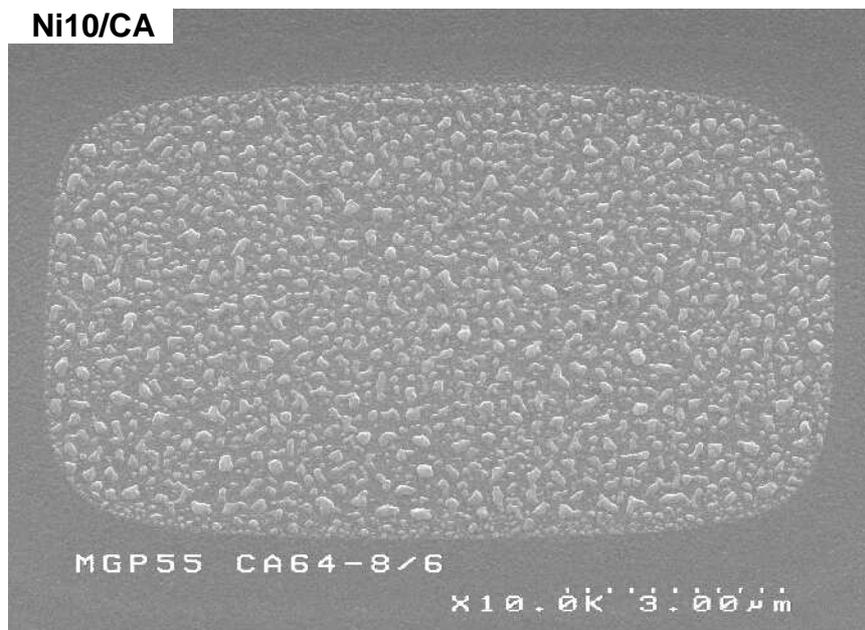


Figure 2-2-17 Plot de catalyseur sur échantillon Ni10/CA après recuit à 600°C sous H₂ (sans PPP). (Cf. remarque p60)

2.2.5. Synthèse des résultats et discussion sur les particules catalytiques obtenues par démouillage

Les distributions de diamètres de l'ensemble des populations de particules catalytiques obtenues par démouillage et caractérisées morphologiquement sont représentées ci-dessous (Figure 2-2-18). A l'examen de ces résultats, on constate que certaines populations de particules obtenues par démouillage présentent des caractéristiques semblables. Pour des raisons pratiques, nous introduisons donc ici un classement permettant de regrouper les populations de particules possédant certaines similarités (types 1, 2, 3 et 4 sur la Figure 2-2-18) et auquel nous ferons référence dans la suite de cette étude.

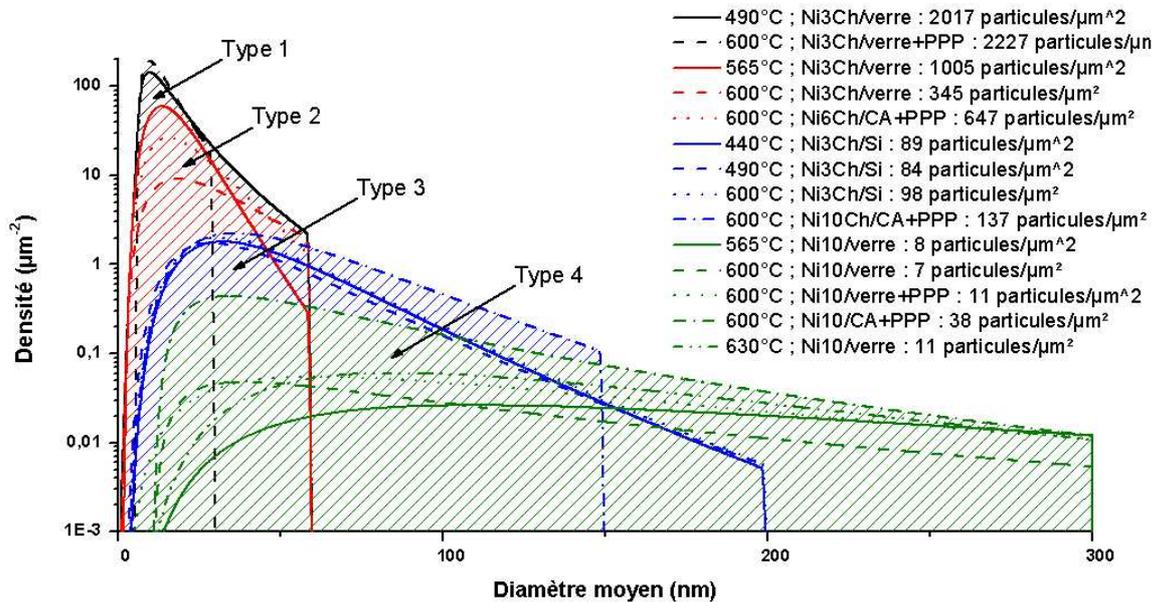


Figure 2-2-18 Graphes des distributions de diamètres de particules obtenues par démouillage dans différentes conditions. Quatre types de population apparaissent.

Le critère principal de ce classement est le diamètre modal de la distribution des diamètres : quatre groupes de populations apparaissent. Pour chaque type de population de particules, le domaine couvert par les paramètres statistiques de la distribution des diamètres (densité de particules, mode et écart type) ainsi que les conditions expérimentales à mettre en œuvre pour y parvenir sont indiquées dans le tableau ci-dessous (Tableau 2-2-9). On constate en particulier que la densité de particules catalytiques est fortement corrélée au diamètre modal de la distribution des diamètres.

Tableau 2-2-9 Caractéristiques des quatre types de populations de particules obtenues par démouillage (les résultats entre parenthèses n'ont pas été directement observés ou n'ont pas été caractérisés morphologiquement).

	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4
Densité	2000 à 2300 part./ μm^2	300 à 1000 part./ μm^2	80 à 150 part./ μm^2	7 à 40 part./ μm^2
Diamètre modal	10 nm	13 à 19 nm	30 à 36 nm	38 à 110 nm
Ecart type	0,7 à 0,9	0,4 à 0,7	0,5 à 0,6	0,7 à 1,3
Conditions Exp.	Ni3Ch/verre@490° Ni3Ch/verre+PPP@600°C (Ni3Ch/CA+PPP@600°C)	Ni3Ch/verre@565° Ni3Ch/verre@600° Ni6Ch/CA+PPP@600°C	Ni3Ch/Si@445°C Ni3Ch/Si@490°C Ni3Ch/Si@600°C Ni10Ch/CA+PPP@600°C	Ni10/verre@565° Ni10/verre@630° Ni10/verre+PPP@600° Ni10/CA+PPP@600° (Ni10/CA@565°) (Ni10/CA@600°)

En définitive, cette étude nous a permis de mettre en évidence un certain nombre de caractéristiques de la technique de démouillage :

- les diamètres de particules de nickel sur TiN accessibles couvrent un domaine allant de moins de 10nm à plus de 300nm,
- les paramètres principaux permettant de contrôler la population de particules catalytiques sont, conformément au modèle thermodynamique proposé, la température de recuit et l'épaisseur initiale du film de catalyseur,
- la topographie du TiN influence le résultat du démouillage pour les épaisseurs initiales de catalyseur inférieures ou égales à 3nm.

De plus, bien que l'obtention relativement aisée de particules catalytiques de nickel sur TiN par démouillage ait été démontrée, cette technique présente aussi des contraintes :

- la dispersion des diamètres de particules est toujours relativement élevée,
- un recuit sous hydrogène à une température minimale de l'ordre de 500°C est généralement nécessaire à la formation de particules de nickel individualisées (cette température minimale peut dans certains cas, être abaissée à une température inférieure à 440°C),
- la densité de particules catalytiques n'est pas contrôlable indépendamment de leur diamètre.

Ces contraintes constituent elles des limitations du procédé global de synthèse des films de nanotubes et filaments de carbone en vue de leur utilisation en tant que couches émissives ?

C'est l'une des questions centrales auxquelles nous tenterons de répondre dans la suite de cette étude. Dans cette optique, nous allons maintenant nous intéresser à d'autres techniques qui devraient nous permettre de nous affranchir des contraintes évoquées ci-dessus : la gravure humide des particules post-démouillage (§ 2.3.), le dépôt d'agrégats catalytiques (§ 2.4.) et la lithographie électronique (§ 2.5.).

2.3. Gravure humide de particules catalytiques obtenues par démouillage

L'objectif principal de cette étude est d'obtenir des populations de particules catalytiques présentant de faibles densités de particules tout en conservant les avantages liés à la technique du démouillage : bas coût et facilité de mise en œuvre. En effet, les procédés de croissance catalytique de nanotubes et filaments de carbone étant sélectifs, on peut espérer réduire la densité d'émetteurs potentiels à la surface des échantillons, limiter ou annuler l'effet d'écrantage (Cf. § 1.2. et [1]) et améliorer ainsi les propriétés émissives des couches carbonées synthétisées. Une autre motivation est de disposer de populations de particules catalytiques dont la dispersion des diamètres est réduite afin de cerner sans ambiguïté les diamètres de particules catalytiques les mieux adaptés à la croissance d'émetteurs efficaces.

Dans ce qui suit, nous évoquerons tout d'abord l'état de l'art concernant cette approche pour le contrôle de la densité d'émetteurs (§ 2.3.1.) puis nous présenterons le détail de la technique mise en œuvre et les résultats obtenus (§ 2.3.2.).

L'ensemble des résultats en rapport avec cette étude a fait l'objet d'une publication [2] qui est fournie en annexe 9.

2.3.1. Etat de l'art

Diverses techniques visant à contrôler la densité de nanotubes ou filaments de carbone à partir du contrôle de la densité de particules catalytiques ont été reportées dans la littérature : photolithographie [3], lithographie électronique [4,5], 'micro pochoirs' [6], électrodéposition [7], gravure sèche [8, 9]. A notre connaissance, la gravure de particules catalytiques par voie humide avant croissance de nanotubes ou filaments de carbone n'a jamais été publiée.

2.3.2. Résultats expérimentaux

Les échantillons utilisés pour cette étude sont des échantillons en couche pleine du type Ni10/verre et ont déjà été décrit précédemment (§ 2.2.4.). Ces échantillons ont tous subit simultanément un recuit de démouillage à 630°C sous hydrogène permettant d'obtenir une population de particules catalytiques de type 4 telle que définie au paragraphe 2.2.5. Une image de cette état initial est présentée à la fin de cette partie sur la planche 2-3-1 (image a). Les paramètres statistiques caractéristiques de cette population de particule figurent dans le tableau ci-dessous (Tableau 2-3-1 ; 0 minute de gravure).

La réduction contrôlée de densité de particules catalytiques à partir de cet état initial a été obtenue en plongeant ces échantillons dans une solution aqueuse acide constituée de 2.4vol.% d'acide acétique et 1.7vol.% d'acide nitrique pendant une durée variable comprise entre 1 et

[1] Bonard *et al.*, *Advanced Materials* 13 (2001) 184

[2] Goislard de Monsabert *et al.*, *Carbon* 43 (2005) 2441

[3] Kim *et al.*, *Nanotechnology* 14 (2003) 1269

[4] Merkulov *et al.*, *Applied Physics Letters* 76 (2000) 3555

[5] Teo *et al.*, *Applied Physics Letters* 80 (2002) 1

[6] Huang *et al.*, *Applied Physics Letters* 82 (2003) 460

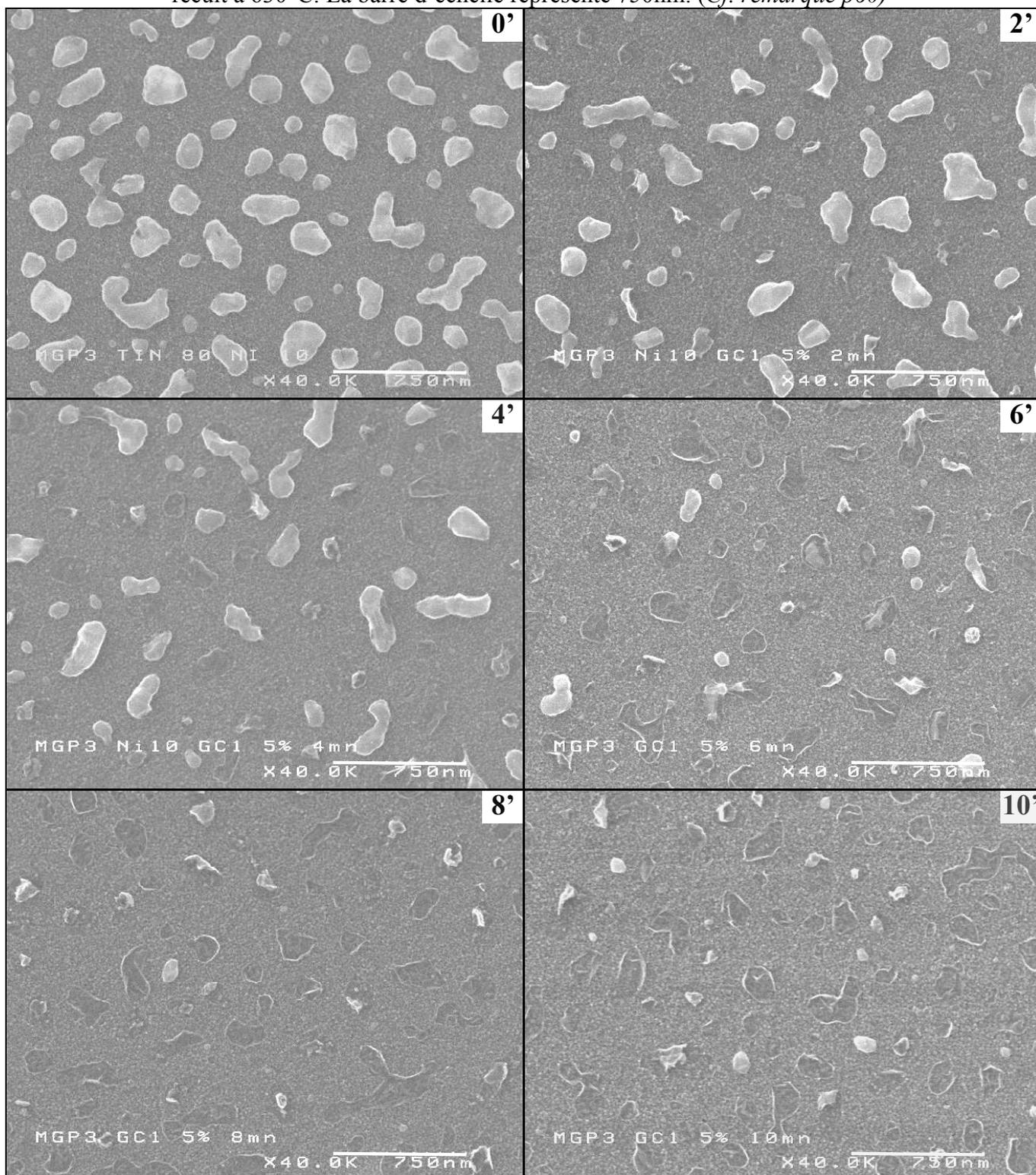
[7] Tu *et al.*, *Applied Physics Letters* 80 (2002) 4018

[8] Choi *et al.*, *Diamond and Related Materials* 12 (2003) 794

[9] Choi *et al.*, *Thin Solid Films* 435 (2003) 318

10 minutes. Les observations de ces échantillons en microscopie électronique à balayage sont présentées sur la planche ci-dessous.

Planche 2-3-1 Images MEB (G=40kx, Tilt=0°) de différentes populations de particules obtenues par gravure chimique de durée comprise entre 0 et 10 minutes à partir d'un échantillon de type Ni10/verre recuit à 630°C. La barre d'échelle représente 750nm. (Cf. remarque p60)



La figure ci-dessous (Figure 2-3-1) représente les diagrammes de probabilité normale et les distributions normalisées de diamètres obtenus en fonction de la durée de gravure. Les paramètres statistiques des populations de particules figurent dans le tableau ci-dessous (Tableau 2-3-1).

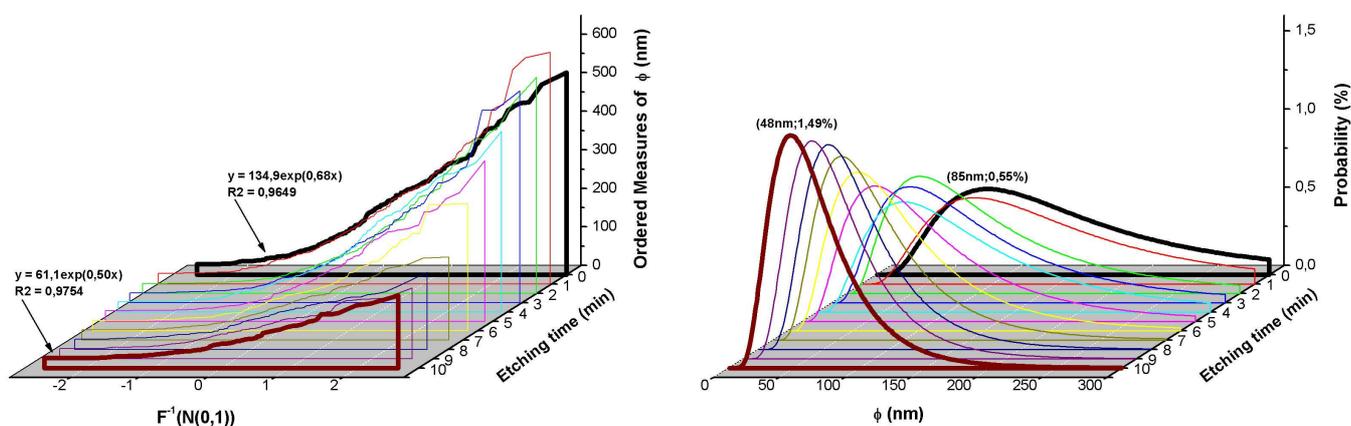


Figure 2-3-1 Diagrammes de probabilité normale (gauche) et distributions normalisées (densités de probabilité) des diamètres de particules (droite) en fonction de la durée de gravure. L'équation de l'ajustement exponentiel du diagramme de probabilité normale, l'indice de corrélation des moindres carrés de cet ajustement, le diamètre modal et l'écart type de la distribution des diamètres normalisée sont indiqués sur les courbes pour l'état initial (0 minute de gravure) et l'état final (10 minutes de gravure).

Tableau 2-3-1 : Paramètres statistiques des populations de particules obtenues à partir d'un échantillon de type Ni10/verre par gravure humide post-démouillage.

Durée de gravure (min)	Diamètre moyen (nm)	Ecart type des diamètres	Diamètre modal (nm)	Proba. du diamètre modal (%)	Indice de corrélation de l'ajustement exponentiel du diagramme de proba. normale	Densité totale de particules (μm^{-2})	Taux de couverture du substrat (%)
0	134.87	0.68	85	0.55	0.96	11.42	22.65
1	135.28	0.67	87	0.55	0.98	10.75	19.84
2	95.39	0.73	56	0.75	0.98	11.27	13.31
3	97.85	0.70	60	0.74	0.98	10.28	11.90
4	105.11	0.68	66	0.70	0.99	8.75	11.00
5	86.49	0.67	56	0.87	0.97	8.11	6.79
6	78.05	0.61	54	1.01	0.98	7.34	4.29
7	71.52	0.55	53	1.17	0.97	6.15	2.98
8	69.38	0.50	54	1.31	0.96	4.52	1.67
9	66.61	0.48	53	1.39	0.97	4.52	1.62
10	61.11	0.50	48	1.49	0.98	4.61	1.38

Au vu de ces résultats, plusieurs commentaires peuvent être faits :

- La gravure ne modifie pas la loi de distribution des diamètres de particules : l'indice de corrélation des moindres carrés indiquant une loi log-normale est toujours supérieur à 0,96.
- La gravure est efficace dès la première minute (diminution régulière du taux de couverture du substrat par les particules de nickel) mais la densité de particules n'est réduite qu'à partir d'environ 2 minutes de gravure : ce temps de latence apparent peut être relié à l'existence d'un diamètre minimal de particule (Cf. § 2.1.) et/ou à l'augmentation locale de la densité de particule suite à la scission des plus grosses particules en plusieurs sous particules.
- La gravure permet une réduction contrôlée de la densité de particules pour des temps de gravure compris entre 2 et 8 minutes : à partir de la deuxième minute, la densité de particules varie linéairement avec la durée de gravure puis se stabilise à partir de la huitième minute de gravure autour d'une valeur environ 2,5 fois inférieure à la densité initiale. Cette stabilisation à partir de la huitième minute est à relier au ralentissement de la vitesse de gravure que l'on peut attribuer à la présence d'une surface intégralement oxydée pour certaines particules, rendant ces particules insensibles à la solution acide.
- La gravure permet de réduire le diamètre des particules et de restreindre leur dispersion : le diamètre modal a été réduit d'un facteur 1,8 et l'écart type de la distribution a été réduit d'un facteur 1,4, induisant une augmentation d'un facteur 3 de la probabilité du diamètre modal. Pour des raisons identiques à celles évoquées ci-dessus, la variation de ces paramètres est concentrée entre 2 et 8 minutes de gravure.

L'évolution de la densité de particules catalytiques et du taux de couverture du substrat sont représentées ci-dessous en fonction de la durée de gravure (Figure 2-3-2).

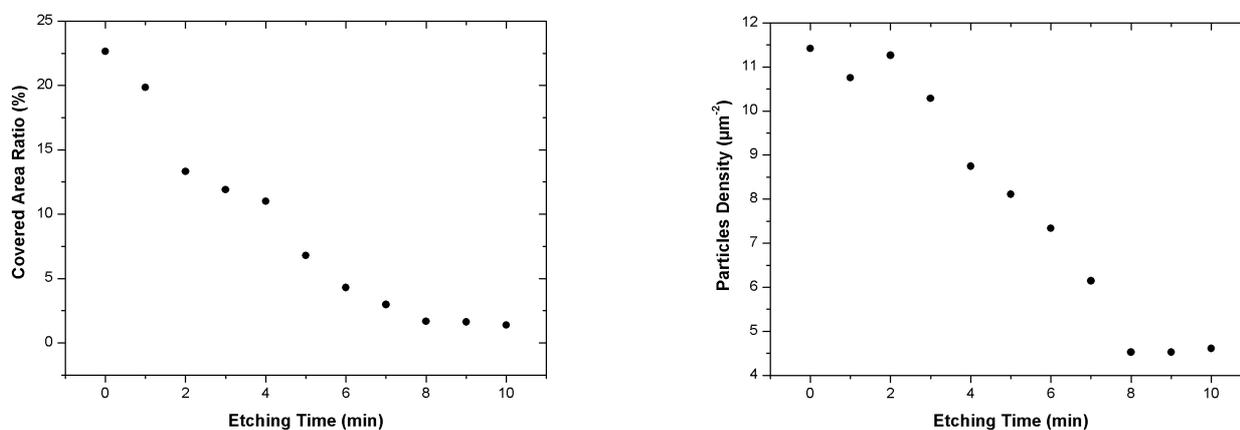


Figure 2-3-2 Taux de couverture de la surface du substrat par les particules (gauche) et densité de particules (droite) en fonction de la durée de gravure.

2.3.3. Synthèse des résultats et discussion

L'ensemble des distributions (non normalisées) de diamètres de particules catalytiques obtenues est présenté ci-dessous (Figure 2-3-3 ; échelle logarithmique).

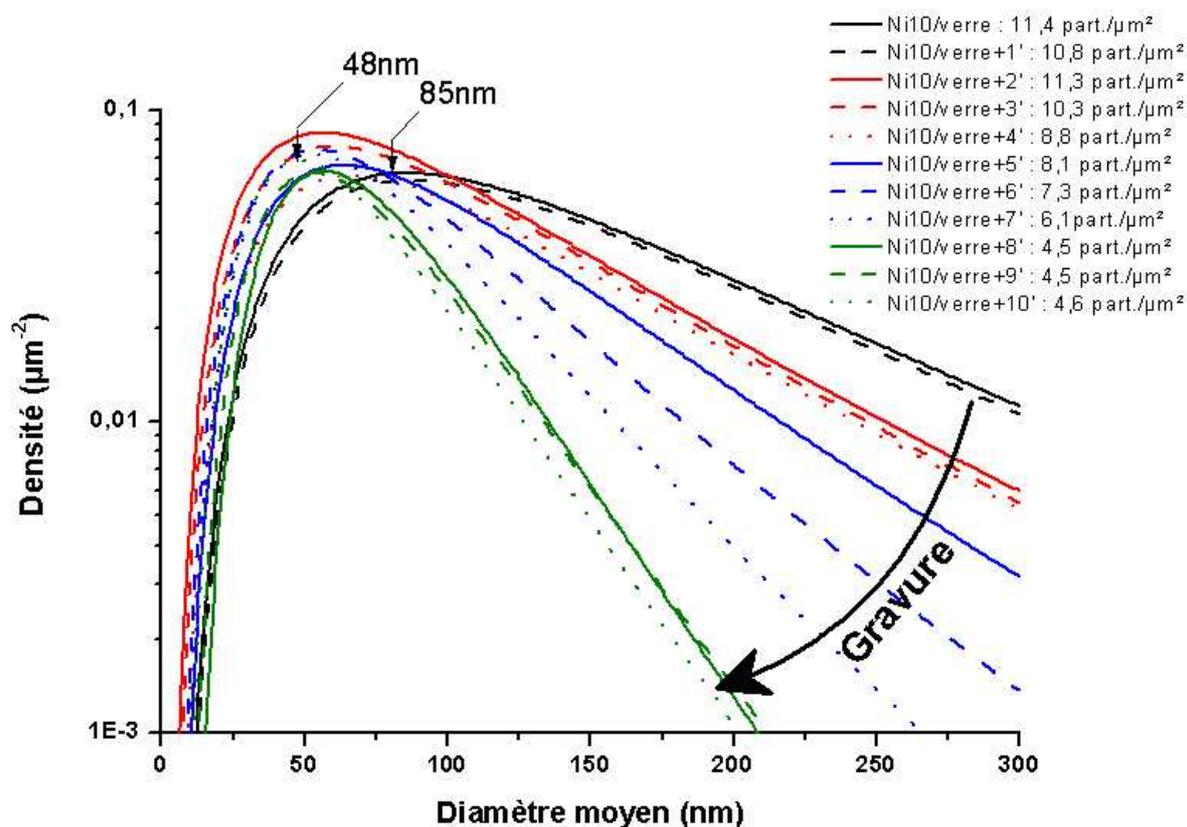


Figure 2-3-3 Distributions des diamètres de particules obtenues par gravure chimique post-démouillage

Ainsi, il apparaît que l'effet principal de la gravure humide sur la population de particules de nickel est une disparition progressive des particules de plus grosse taille. Cette observation s'interprète simplement en considérant la gravure comme un phénomène d'érosion progressive de la surface des particules : la disparition des plus petites particules est compensée par la réduction de taille des plus grosses. Ce mécanisme est illustré ci-dessous (Figure 2-3-4).

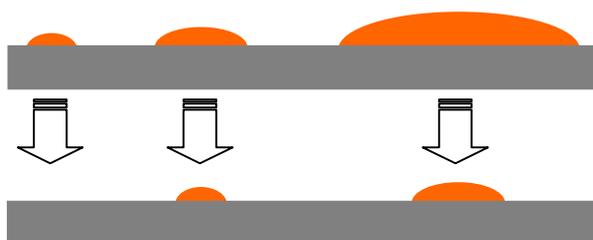


Figure 2-3-4 Illustration de l'effet de la gravure sur des particules de nickel de diamètre différent.

En résumé, nous sommes parvenus par gravure humide post-démouillage à réduire de façon contrôlée la densité de particules catalytiques d'un facteur 2,5 ce qui nous permet de disposer de populations de particules présentant environ 5 particules/ μm^2 .

Bien que cette réduction ne soit pas spectaculaire si on la compare par exemple à l'effet de l'épaisseur initiale de film sur la densité de particules obtenues par démouillage (Cf. § 2.2.5.), nous avons tout de même démontré la capacité de la technique à produire des populations de particules catalytiques inaccessibles par simple démouillage. En particulier, les populations de particules obtenues cumulent une densité de particules d'environ 5 particules/ μm^2 et un diamètre modal d'environ 50nm : la conservation de la matière interdit la coexistence de tels paramètres pour des particules obtenues par simple démouillage.

De plus, nous disposons grâce à cette technique d'une série de populations de particules qui ne diffèrent les unes des autres, au premier ordre, que par la disparition progressive des plus grosses particules : cette caractéristique devrait nous permettre de détecter d'éventuels effets de seuil au niveau de la croissance catalytique et/ou des propriétés émissives des couches carbonées, en rapport avec le diamètre des particules catalytiques. Nous aborderons ces questions aux chapitres 3 et 4.

2.4. Dépôt d'agrégats catalytiques

Dans ce paragraphe, nous allons envisager une approche différente du démoillage pour l'obtention de particules catalytiques, qui devrait nous permettre d'en dépasser certaines limitations. Cette approche repose sur un processus en deux temps : la production *ex-situ* de particules catalytiques, sous formes d'agrégats de quelques nm de diamètres, suivie de leur dépôt sur la surface de l'échantillon. Dans ce qui suit, nous décrirons dans un premier temps le principe de mise en œuvre et les caractéristiques de cette technique (§ 2.4.1.), nous aborderons ensuite les 'degrés de liberté' dont on dispose pour modifier la population de particules catalytiques (§ 2.4.2.) puis nous évoquerons l'état de l'art concernant l'utilisation d'agrégats pour la croissance catalytique de nanotubes et filaments de carbone (§ 2.4.3.). Enfin nous présenterons les populations de particules obtenues par cette technique et discuterons ces résultats (§ 2.4.4.).

Cette étude a été menée conjointement avec l'Institut de Recherche sur la Catalyse (IRC) de Villeurbanne qui s'est chargé, entre autres, de la synthèse et du dépôt des agrégats présentés ici.

2.4.1. Principe

La production d'agrégats est obtenue par vaporisation d'une cible métallique sous l'action d'un plasma localisé généré par un faisceau laser pulsé de forte puissance [1]. Les vapeurs métalliques ainsi produites sont refroidies et entraînées par un gaz inerte sous pression, provoquant une condensation « en vol » du métal sous la forme de particules nanométriques : les agrégats. Le flux d'agrégats et de gaz porteur inerte subit alors une détente supersonique au passage d'une buse conique de petite ouverture, produisant ainsi un jet d'agrégats de type moléculaire, à la fois très directif et très peu énergétique, que l'on dirige vers le substrat sur lequel les agrégats se fixent par simple adsorption (Figure 2-4-1).

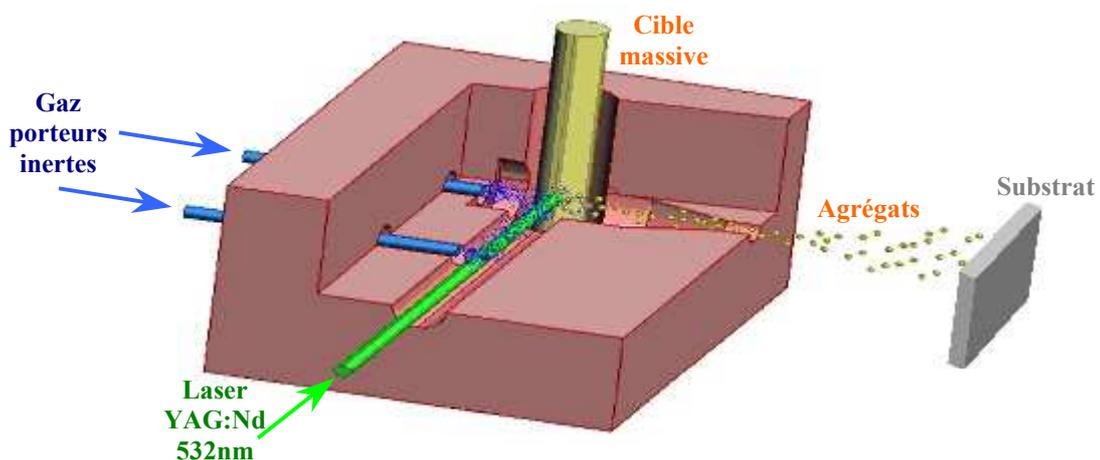


Figure 2-4-1 Schéma du dispositif de production et dépôt d'agrégats par vaporisation laser.

[1] Perez *et al.*, J. phys. D: Appl. Phys. 30 (1997) 709

Les caractéristiques attrayantes des agrégats catalytiques ainsi formés sont :

- un diamètre moyen de quelques nm seulement,
- une faible dispersion des diamètres,
- une forme quasi-sphérique,
- une interaction avec le substrat faible,
- une densité surfacique indépendante des tailles de particules,
- une composition chimique faiblement dispersée, reproduisant fidèlement la composition chimique de la cible ce qui autorise la réalisation contrôlée d'alliages,
- une population de particules individualisées obtenue à température ambiante ce qui, par rapport au démouillage, supprime la contrainte thermique liée à la préparation des particules,
- un dépôt réalisable sur tout type de substrat ce qui permet le dépôt direct sur grille de microscopie électronique en transmission.

La principale limite actuelle de cette méthode réside en la taille maximale des substrats utilisable (de l'ordre de 1cm²).

2.4.2. Paramètres ajustables

2.4.2.1. Epaisseur équivalente du dépôt d'agrégats

Ce paramètre est défini comme l'épaisseur d'une couche du matériau déposé continue et dont la quantité de matière est égale à celle des agrégats déposés. Dans l'hypothèse d'un dépôt homogène d'agrégats individualisés, ce paramètre est directement proportionnel à la densité surfacique d'agrégats. Pour faire varier ce paramètre, il suffit de faire varier le temps d'exposition du substrat au jet d'agrégat (la vitesse de dépôt est en général de l'ordre de 0,5 Å/sec).

Remarque

Pour une épaisseur équivalente de l'ordre du diamètre des agrégats, la couche d'agrégats est continue. Au delà de cette limite, les agrégats sont superposés les uns sur les autres.

2.4.2.2. Nature du gaz porteur

En fonction de la nature du gaz porteur inerte, les conditions de condensation des agrégats en vol seront différentes et le diamètre final des agrégats aussi. En utilisant de l'hélium pur, les agrégats sont de petites dimension tandis qu'avec un mélange hélium + argon, leur diamètre est plus important.

2.4.2.3. Composition de la cible

La composition chimique de chaque agrégat est identique à celle du barreau métallique utilisé comme cible : pour obtenir des agrégats de composition donnée, il suffit de se procurer un barreau métallique de la composition souhaitée. Dans le cas d'alliages, la répartition des différents éléments au sein de chaque agrégat n'est pas forcément homogène : la structure finale dépendra des limites de solubilité des composants les uns dans les autres et, le cas échéants, des effets de ségrégation entre constituants non miscibles.

2.4.3. Etat de l'art

L'utilisation d'agrégats métalliques obtenus par vaporisation laser pour catalyser la croissance de nanotubes ou filaments de carbone n'a, à notre connaissance, encore jamais fait l'objet d'étude publiée. En revanche, pour d'autres réactions catalytiques, les travaux sont nombreux : dé-hydrogénation du méthane [2], oxydation de l'hydrogène [3], hydrogénation de molécules aromatiques [4]...

En ce qui concerne la modification par alliage des propriétés catalytiques, c'est un thème récurrent en catalyse. En général, on considère que l'effet d'alliage sur la catalyse peut se manifester à trois niveaux :

- Effet électronique
Une modification chimique de la composition d'un catalyseur entraîne nécessairement un réarrangement de sa configuration électronique. Lorsque ces changements concernent les états électroniques de surfaces responsables de la réaction catalytique, l'activité du catalyseur en est affectée. Cependant, l'impact de cet effet est difficile à prévoir théoriquement.
- Effet géométrique
L'activité catalytique d'un catalyseur 'hôte' est affectée par la présence d'un élément 'étranger' sur certains de ses sites actifs. Le blocage des sites de surface de faible coordination (arrêtes, marches...) de l'élément 'hôte' par ségrégation préférentielle de l'élément 'étranger' vers ces sites en est un exemple.
- Effet coopératif
La formation d'un alliage d'un élément 'hôte' connu pour ses propriétés catalytiques avec un élément favorisant la dissociation des molécules intervenant dans la réaction peut modifier l'activité catalytique de l'élément 'hôte'. On peut ainsi espérer diminuer la barrière de potentiel à franchir pour activer la réaction souhaitée. Dans le cas de la croissance catalytique de nanotubes de carbone sur le nickel à partir de l'acétylène, on peut espérer diminuer la température de travail en associant au nickel un métal facilitant la dissociation de l'acétylène. Dans cette optique, certaines publications traitent par exemple de l'utilisation d'alliages cobalt-molybdène et fer-molybdène pour la croissance catalytique de nanotubes de carbone [5,6,7].

2.4.4. Résultats expérimentaux

Différents dépôts d'agrégats sur échantillons en couche pleine ont été réalisés. Le substrat utilisé pour tous les échantillons, à base de silicium, a été décrit au paragraphe 2.2.

La nature du gaz porteur n'a pas été modifiée : pour tous les échantillons il s'agissait d'hélium. Ainsi, le diamètre attendu des agrégats était dans tous les cas de l'ordre de $3 \pm 0,5$ nm. L'épaisseur équivalente du dépôt ainsi que la nature de la cible ont en revanche été des paramètres variables. En pratique, deux épaisseurs équivalentes ont été étudiées, 0,5nm et 3nm,

[2] Albert *et al.*, Chem. Phys Lett. 268 (1997) 235

[3] Andersson *et al.*, J. Chem. Phys. 117 (2002) 7051

[4] Renouprez *et al.*, J. Alloys & Compounds 328 (2001) 50

[5] Yoon *et al.*, Chem. Phys. Lett. 366 (2002) 109.

[6] Herrera *et al.*, J. Catal, 204 (2001) 129.

[7] Liu *et al.*, Chem. Phys. Lett. 383 (2004) 104.

ainsi que deux matériaux catalytiques, du nickel pur et un alliage palladium-nickel à 25% atomique de palladium. L'effet principal attendu de cet alliage est un effet coopératif (Cf. ci-dessus).

2.4.4.1. Caractérisation des couches d'agrégats après dépôt

Les échantillons après dépôt d'agrégats ont été caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (TEM). Dans ce dernier cas, les agrégats ont été déposés directement sur un film de carbone amorphe (a-C) suspendu sur grille de cuivre pour pouvoir être observés ; les conditions de dépôt étaient identiques à celles utilisées pour les échantillons en couche pleine.

Les résultats de ces observations sont présentés à la fin de cette partie :

- Agrégats Ni 0,5nm : planche 2-4-1
- Agrégats Ni 3nm : planche 2-4-2
- Agrégats PdNi 0,5nm : planche 2-4-3
- Agrégats PdNi 3nm : planche 2-4-4

Caractéristiques communes

Les différentes observations réalisées indiquent que :

- la distribution des diamètres d'agrégats est uniforme sur la surface de l'échantillon,
- la densité d'agrégats n'est pas uniforme sur la surface de l'échantillon,
- les agrégats sont monocristallins,
- certains agrégats sont individualisés tandis que d'autres sont regroupés sous la forme d'amas allongés de plusieurs dizaines de nm de long.

Agrégats Ni 0,5nm/Si et PdNi 0,5nm/Si

Les couches d'agrégats d'épaisseur équivalente 0,5nm présentent les mêmes caractéristiques morphologiques :

- les diamètres d'agrégats sont compris entre 1 et 3nm,
- les amas d'agrégats ne sont pas jointifs : la couche d'agrégats n'est pas continue (mais presque).

De plus, l'examen de la structure cristalline des agrégats de nickel indique qu'il s'agit en fait d'oxyde de nickel NiO.

Agrégats Ni 3nm/Si et PdNi 3nm/Si

De même, la morphologie des couches d'agrégats de nickel et de l'alliage Pd₂₅Ni₇₅ d'épaisseur équivalente 3nm est identique et présente les caractéristiques suivantes :

- les diamètres d'agrégats sont compris entre 2 et 6nm,
- les amas d'agrégats sont jointifs : la couche d'agrégats est continue, constituée d'agrégats empilés les uns sur les autres.

(Cf. remarque p60)

Planche 2-4-1 Agrégats Ni 0,5nm après dépôt

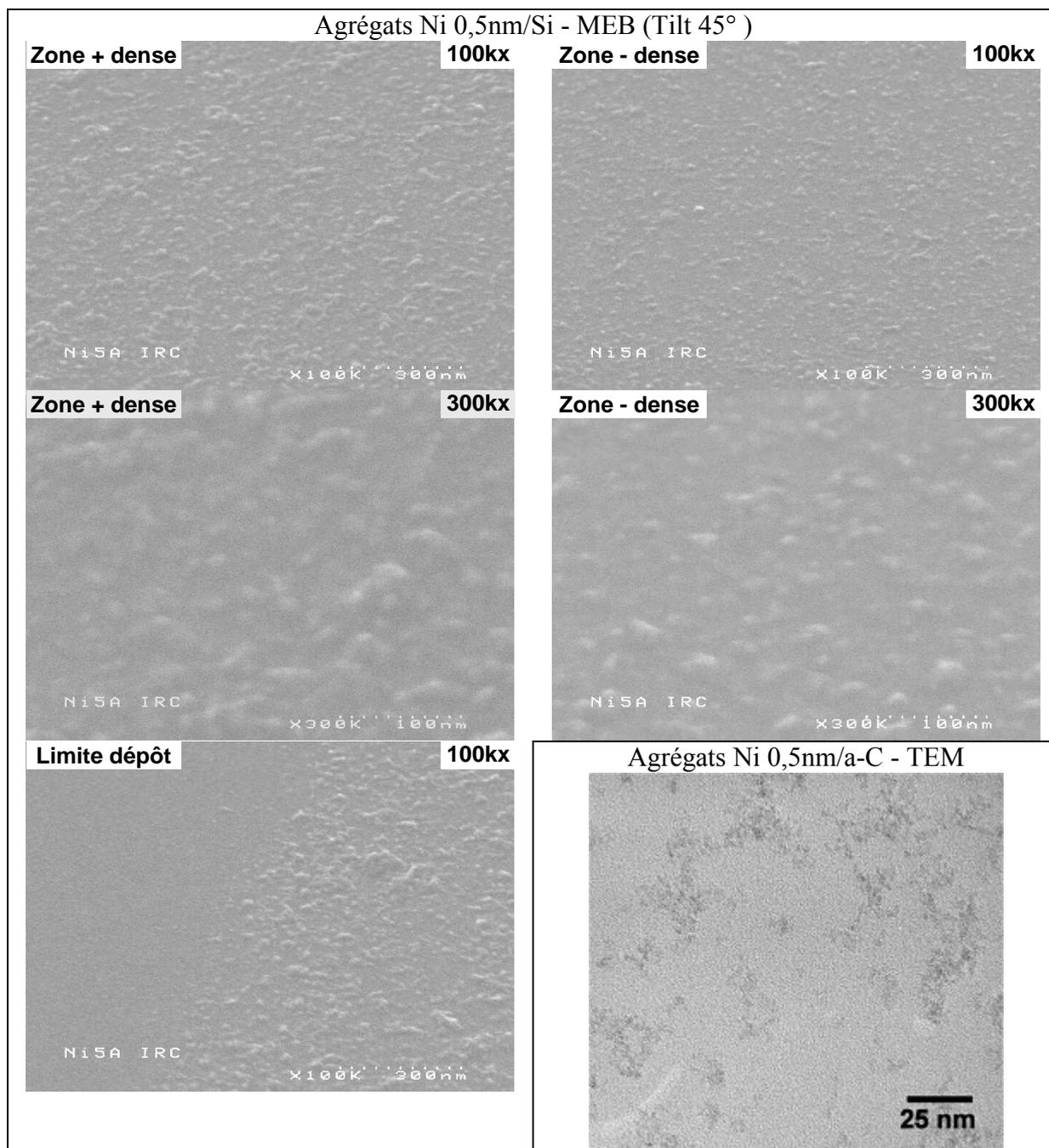
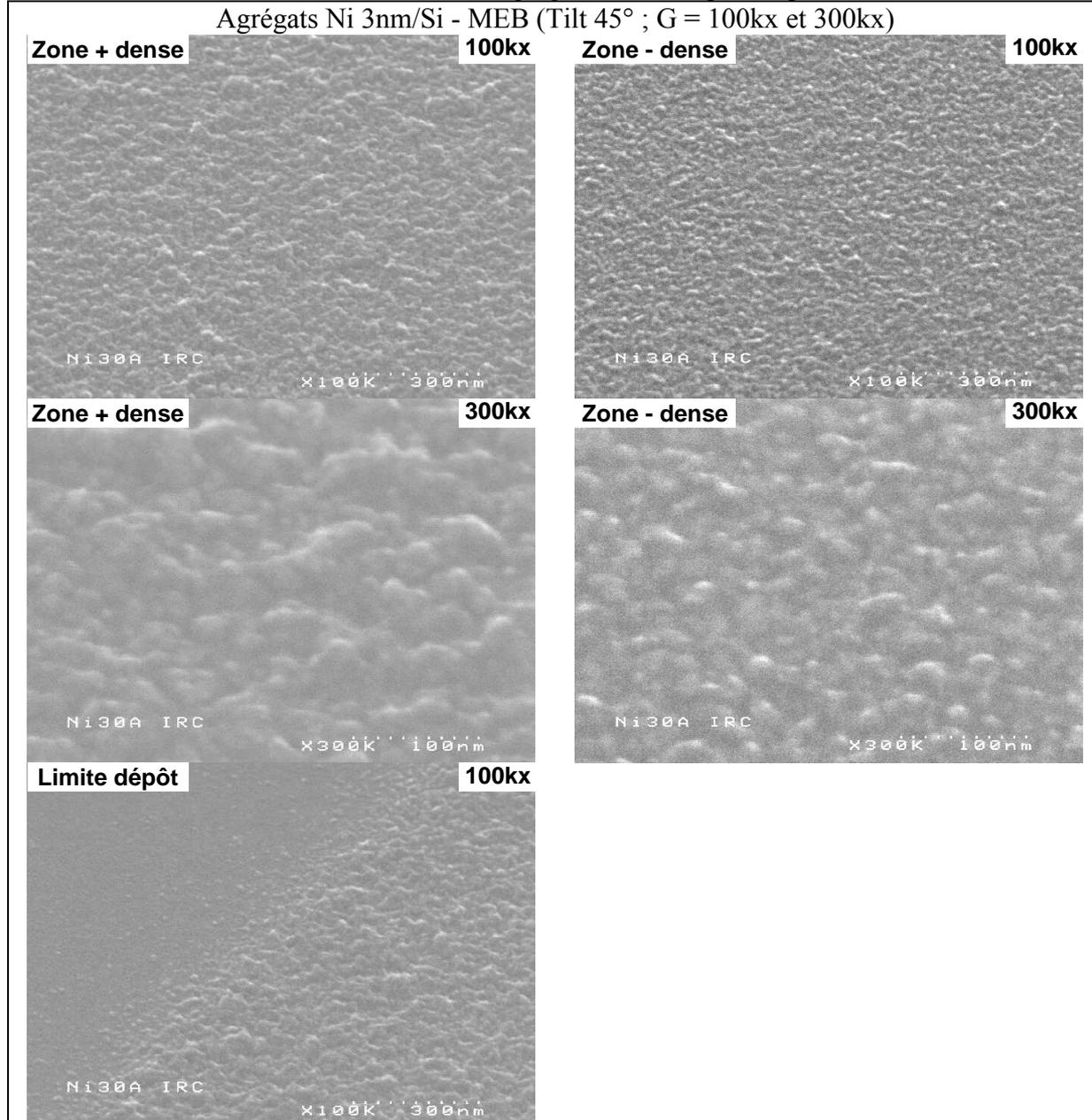


Planche 2-4-2 Agrégats Ni 3nm après dépôt

Agrégats Ni 3nm/Si - MEB (Tilt 45° ; G = 100kx et 300kx)



Agrégats Ni 3nm/a-C - TEM

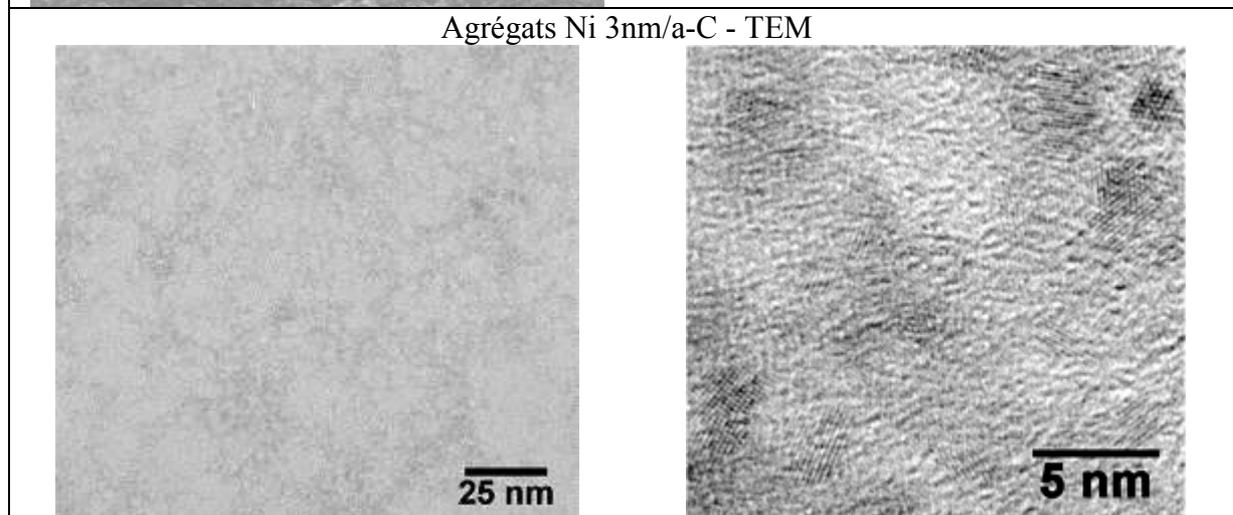


Planche 2-4-3 Agrégats PdNi 0,5nm après dépôt

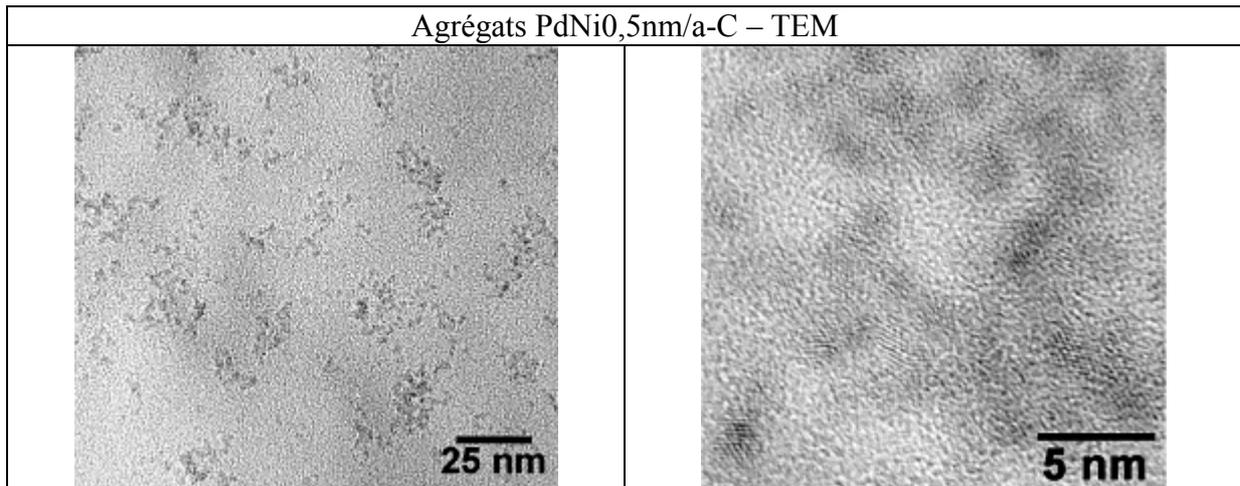
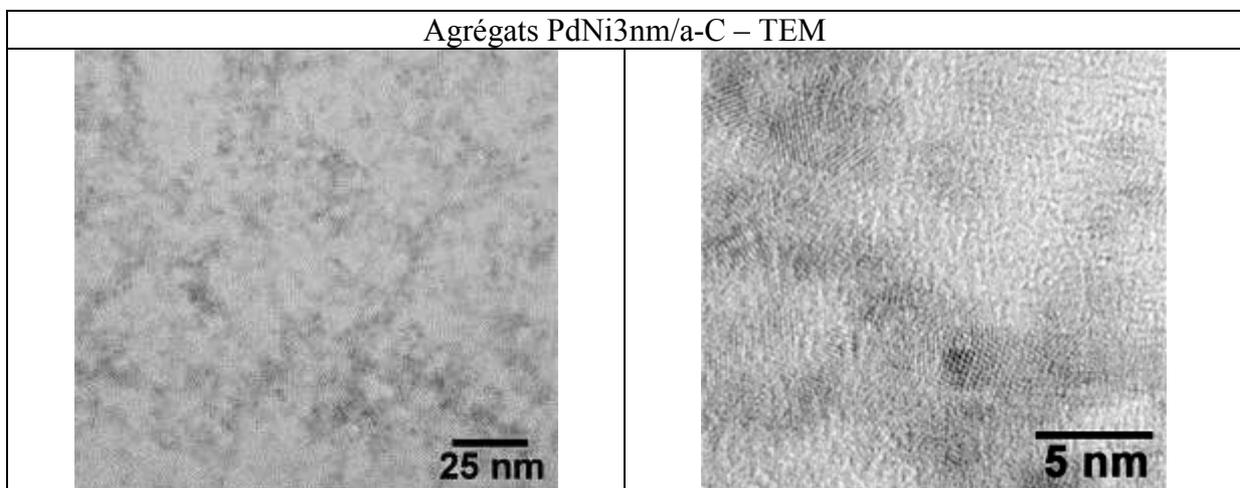


Planche 2-4-4 Agrégats PdNi 3nm après dépôt



Ainsi, on perçoit déjà que les systèmes catalytiques obtenus avec cette technique et dans les conditions mises en œuvre ici s'éloignent substantiellement de ce à quoi l'on pouvait s'attendre initialement, c'est à dire des particules nanométriques, individualisées, monodisperses et en densité homogène sur tout l'échantillon. Malgré tout, après dépôt, ces systèmes diffèrent par leur structure et/ou par la quantité de matière déposée des films continus de catalyseur caractérisés au même stade. A ce titre, les populations de particules obtenues après le recuit sous hydrogène préalable à la croissance des structures carbonées peuvent s'avérer différentes. C'est ce que nous allons analyser ci dessous.

2.4.4.2. Caractérisation des couches d'agrégats après recuit sous hydrogène

Afin de caractériser l'état de surface des échantillons au moment de la croissance des nanotubes, les agrégats catalytiques ont été observés par MEB suite à un recuit sous hydrogène (sans pré-procédé plasma préalable). Le procédé de recuit, déjà décrit au paragraphe 2.2.4.3., est identique à celui utilisé pour les particules catalytiques obtenues par démouillage. Ces observations sont présentées à la fin de cette partie :

- Agrégats Ni 0,5nm : planche 2-4-5
- Agrégats Ni 3nm : planche 2-4-6

Différentes températures de recuit ont été testées : 440°C, 490°C et 600°C.

Ces observations révèlent l'existence d'une température limite au delà de laquelle la morphologie de la population de particules catalytiques est sensiblement modifiée.

En effet, jusqu'à des températures de recuit de 490°C, la morphologie de surface des échantillons avec agrégats de nickel est semblable à celle caractérisée après dépôt d'agrégats : on distingue toujours les agrégats individuels. Il se peut que l'on observe aussi une variation de densité ou de couverture du substrat liée à la température mais cette variation peut être aussi attribuée à l'inhomogénéité du dépôt (cf. ci-dessus).

En revanche, pour une température de recuit de 600°C les agrégats ont coalescé sous la forme de particules hémisphériques semblables à celles obtenues par démouillage d'un film continu (cf. paragraphe 2.2.). Cette similitude est d'autant plus prononcée avec la couche d'agrégats d'épaisseur équivalente 30 Å car cette couche est initialement continue. De plus, on retrouve à cette température l'inhomogénéité de population de particules catalytiques observée avant recuit (Figure 2-4-2).

Les distributions de diamètres de particules obtenues après recuit sous hydrogène sont présentées ci-dessous pour les échantillons avec agrégats de Ni (Figure 2-4-3). Il est à noter que dans le cadre de ces résultats, lorsque plusieurs agrégats sont regroupés sous la forme d'un amas, cet amas est considéré comme une seule particule.

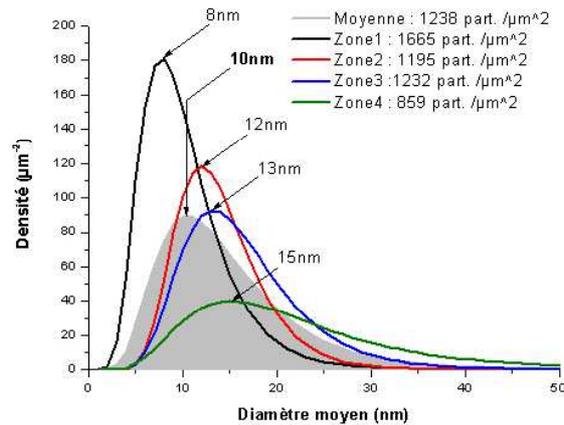


Figure 2-4-2 Distribution des diamètres de particules obtenues en différentes zones du même échantillon d'agrégats Ni 3nm/Si recuits sous hydrogène à 600°C. La légende des courbes indique la densité de particules obtenues et le mode de la distribution, pour chaque zone caractérisée.

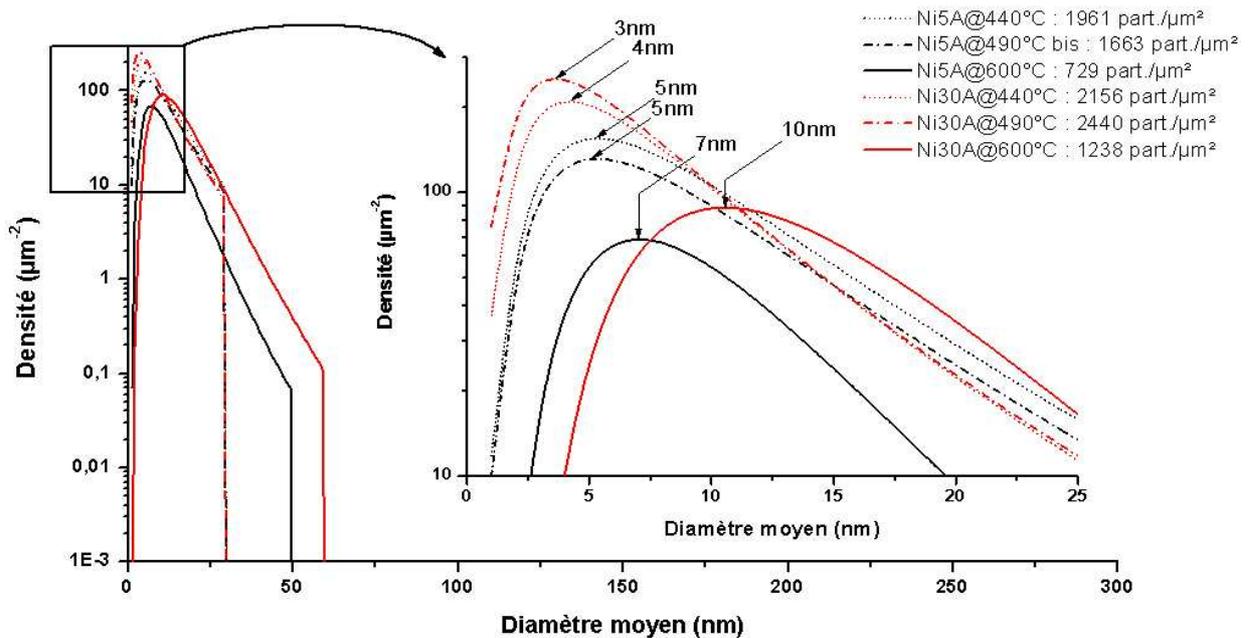


Figure 2-4-3 Distribution des diamètres de particules obtenues à partir d'agrégats de Ni recuits sous hydrogène. La légende des courbes indique l'épaisseur équivalente (en Å) d'agrégats déposés, la température de recuit, la densité de particules obtenues et le mode de la distribution.

On constate donc que malgré les densités relativement élevées d'agrégats et les contacts entre agrégats qui en résultent, un phénomène de frittage n'est observé que pour des températures de recuit supérieures à 490°C. Cette température limite de stabilité, comprise entre 500 et 600°C, peut être interprétée comme une température limite pour la réduction des agrégats qui se trouvent à l'état oxydé après dépôt (Cf. ci dessus) : le frittage deviendrait possible lorsque le

coefficient d'auto diffusion passerait de celui d'un nickel oxydé à celui, bien plus élevé, du nickel métallique.

Cette situation nous permet donc d'envisager des essais de croissance par CVD jusqu'à 490°C sur des particules dont le diamètre maximal est de 30 nm et comportant des agrégats individuels de 3-4nm de diamètre. Cependant, il est aussi possible que dans ces conditions l'activité catalytique de ces agrégats et amas d'agrégats soit limitée du fait d'une oxydation partielle. Ce type de population de particule est proche des populations de type 1 obtenues par démouillage (Cf. § 2.2.5.) excepté un diamètre modal inférieur à 10nm.

D'autre part, pour ce qui est de la population de particules obtenue à 600°C par frittage d'agrégats d'épaisseur équivalente 3nm, ses caractéristiques diffèrent de la population obtenue dans les mêmes conditions de recuit à partir d'un film continu de nickel de même épaisseur initiale : un effet de la structure initiale du film a donc été mis en évidence. En particulier, la structure initiale du film sous la forme d'agrégats agglomérés induit, par rapport au film continu :

- un diamètre modal inférieur : 10nm au lieu de 31nm,
- un écart type de 0,4 au lieu de 0,6,
- une densité de particules supérieure : 1238/ μm^2 au lieu de 98/ μm^2 .

Finalement, cette population est quasi identique à celle obtenue par démouillage avec l'échantillon Ni3Ch/verre@565°C (Cf. § 2.2.4.3.) : ce type de population n'est donc pas inaccessible par démouillage.

Enfin, pour ce qui est de la population de particules obtenue à 600°C par frittage d'agrégats d'épaisseur équivalente 0,5nm, ses caractéristiques sont semblables à celle obtenue à partir d'agrégats d'épaisseur équivalente 3nm excepté :

- une densité inférieure : 729/ μm^2 au lieu de 1238/ μm^2 ,
- un diamètre maximal inférieur : 50nm au lieu de 60nm.

Cette population de particules catalytiques est très semblable à celle obtenue avec l'échantillon de type structure cathodique Ni6Ch/CA+PPP@600°C (Cf. § 2.2.4.3.) et est donc accessible aussi par démouillage.

Planches des observations en microscopie électronique à balayage et en transmission

(Cf. remarque p60)

Planche 2-4-5 Agrégats Ni 0,5nm/Si après recuit sous H₂ (Tilt 0°)

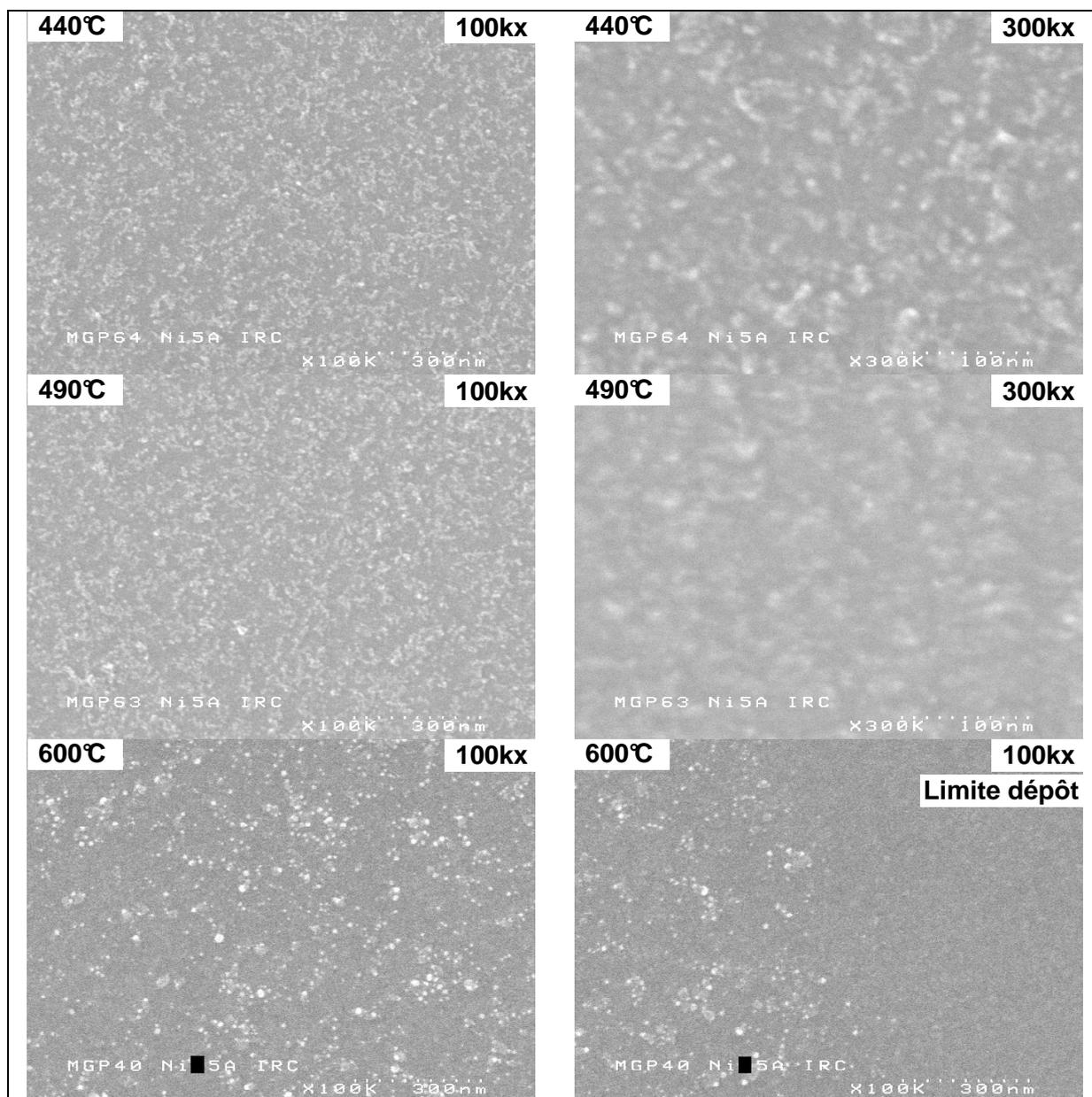
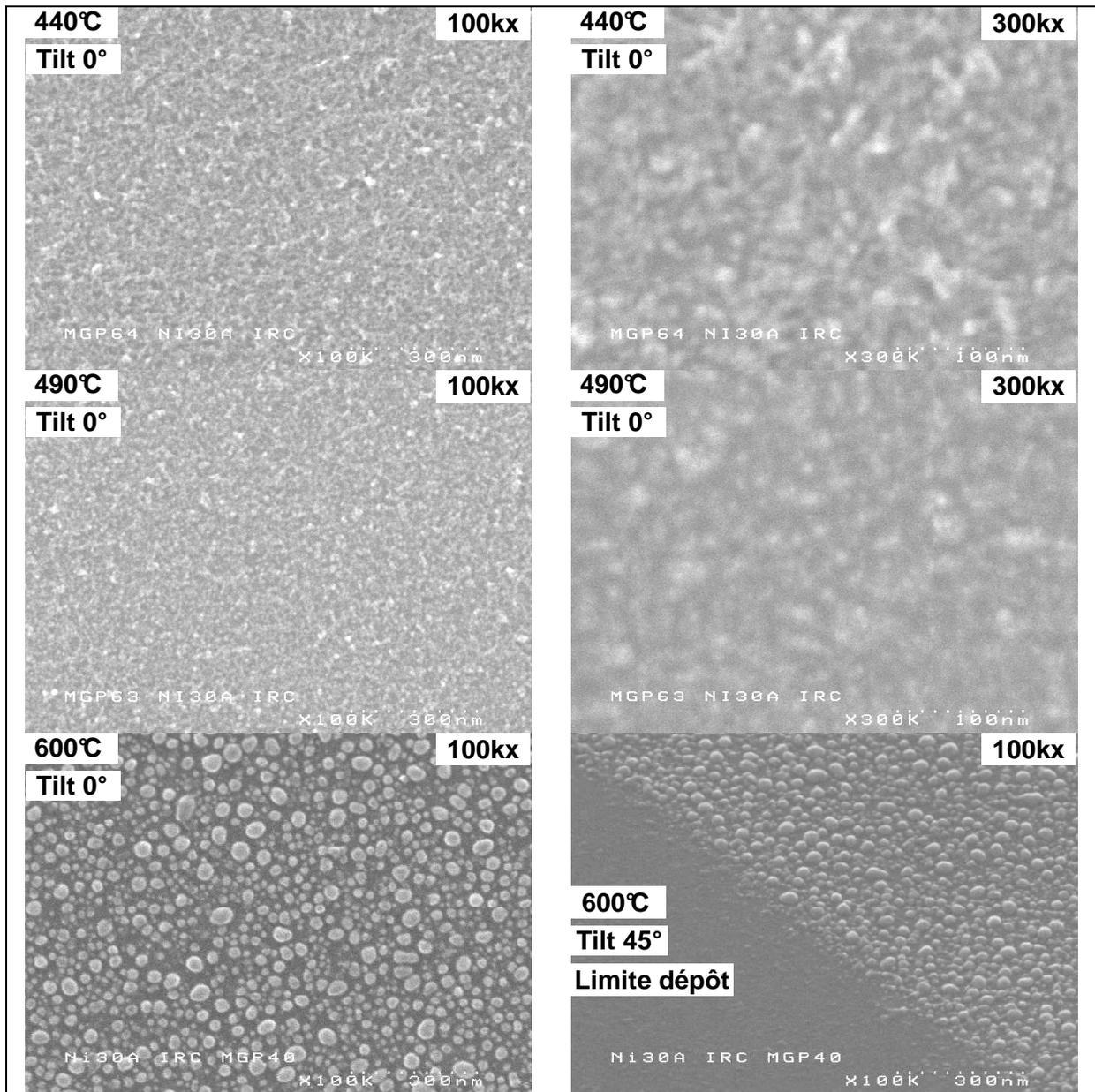


Planche 2-4-6 Agrégats Ni 3nm/Si après recuit sous H₂



En résumé, les agrégats nous permettent de disposer d'échantillons caractérisés par :

- un comportement identique pour les agrégats de nickel pur et de l'alliage palladium-nickel,
- une température limite de frittage comprise entre 490°C et 600°C,
- pour des températures de recuit inférieures à la température limite de frittage, une population de particules qui ne se distingue des populations de type 1 obtenue par démouillage que par un diamètre modal inférieur à 10nm,
- pour des températures de recuit supérieures à la température limite de frittage, une population de particules semblable aux populations de type 1 obtenue par démouillage.

2.5. Particules définies par lithographie électronique

Les deux techniques présentées jusqu'à présent permettant de produire des particules catalytiques nanométriques, démouillage et dépôt d'agrégats, reposent sur des principes d'auto organisation intrinsèque de la matière (approche 'Bottom Up'). Au contraire, dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser à une technique permettant d'obtenir des particules catalytiques par structuration extrinsèque des matériaux (approche 'Top Down') à une échelle proche des limites actuelles des outils technologiques disponibles. Ce type d'approche présente l'avantage de fournir des systèmes physiques définis avec précision. En revanche, lorsque les dimensions des structures sont nanométriques comme c'est le cas ici, de telles approches sont pénalisées par un coût de mise en oeuvre élevé.

Dans un premier temps, nous décrirons brièvement le principe d'obtention de particules par lithographie électronique (§ 2.5.1.), puis nous présenterons et commenterons les résultats expérimentaux obtenus (§ 2.5.2.).

2.5.1. Principe et intérêt de la technique

La lithographie électronique est une méthode de structuration de matériaux permettant de définir des motifs de taille nanométrique. Cette technique consiste à irradier localement une couche de résine électrosensible avec un faisceau d'électrons. Comme en lithographie optique, la zone irradiée peut ensuite être sélectivement retirée (résines positives) ou conservée (résines négatives) par réaction chimique avec un solvant. La résolution théorique de la technique est d'environ 5nm. On peut ainsi, réaliser dans une couche de résine des trous de quelques dizaines de nm de diamètre, et évaporer le catalyseur à travers ce masque pour obtenir des particules catalytiques dont le volume est calibré. La dispersion des tailles de particules ainsi réalisées est donc très faible. Cette caractéristique offre la possibilité de limiter l'influence de la dispersion des tailles de particules catalytiques sur la morphologie des couches de nanotubes et filaments de carbone. D'autre part cette technique permet d'agir indépendamment sur la taille et sur la densité des particules catalytiques.

Plusieurs exemples d'utilisation de cette technique dans le cadre de la croissance de nanotubes et filaments de carbone ont été publiés [1,2].

2.5.2. Résultats expérimentaux

Le substrat utilisé pour la réalisation d'échantillons présentant des particules catalytiques définies par lithographie électronique est le même que celui utilisé pour l'obtention de particules catalytique par démouillage d'un film continu sur substrat à base de silicium (Cf. paragraphe 2.3.1.). Le motif réalisé dans une résine de 200nm d'épaisseur est un réseau carré de trous de 80nm de diamètre au pas de 1 μ m. Après un nettoyage du fond des trous par une gravure HF, le catalyseur est déposé sur cette couche de résine structurée : c'est un film de 5nm de nickel évaporé selon le procédé discontinu décrit au paragraphe 2.2. La résine restante est alors retirée (lift off) et seul le nickel présent au fond des trous demeure.

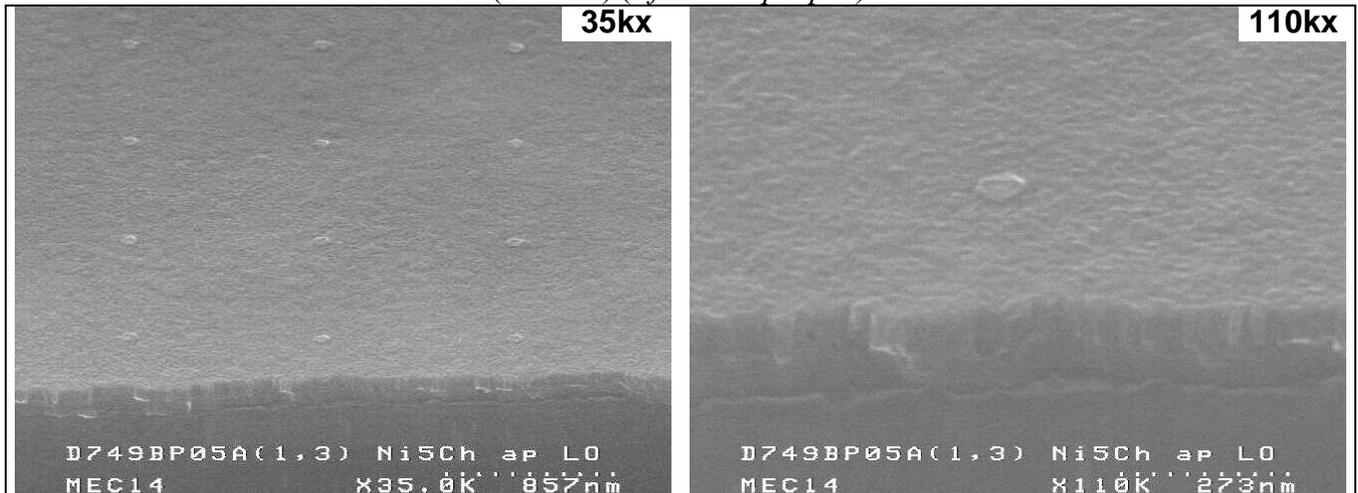
[1] Merkulov *et al.*, Applied Physics Letters 76 (2000) 3555

[2] Teo *et al.*, Applied Physics Letters 80 (2002) 1

2.5.2.1. Caractérisation avant recuit

La surface d'un échantillon élaboré selon cette technique a été observé par microscopie électronique à balayage après dépôt du nickel et retrait de la résine. Ces observations sont présentées ci-dessous (Planche 2-5-1). Elles révèlent la présence d'un ensemble de pastilles de nickel de 78 ± 6 nm de diamètre et de 5 nm d'épaisseur supportées par une couche de TiN, formant un réseau carré de $1 \mu\text{m}$ de côté.

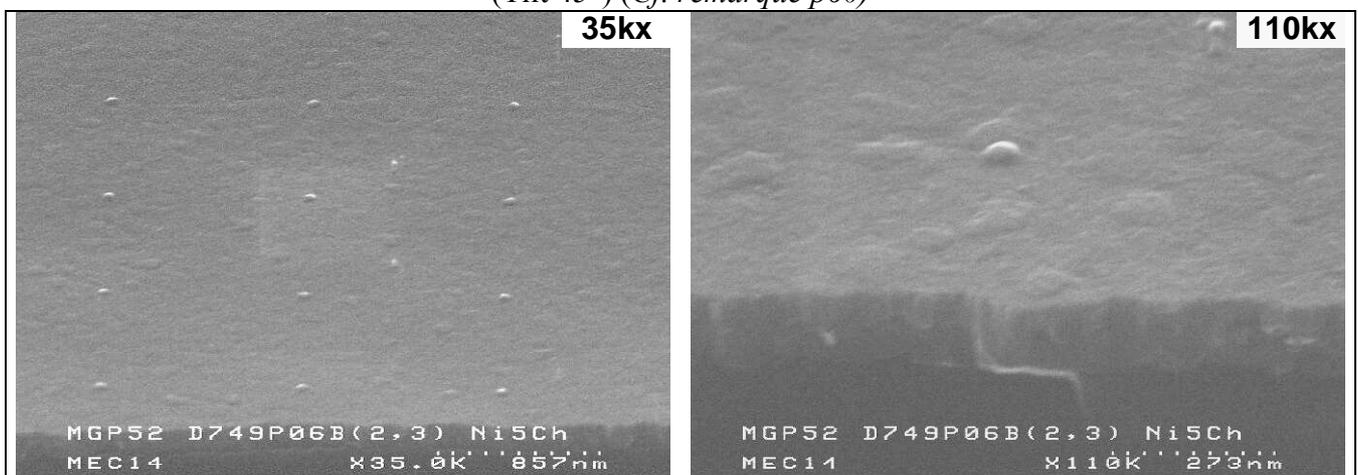
Planche 2-5-1 Particules de Ni5Ch définies par lithographie électronique avant recuit
(Tilt 45°) (Cf. remarque p60)



2.5.2.2. Caractérisation après recuit

Un recuit à 565°C sous H_2 , selon le procédé décrit au paragraphe 2.2.4.3., a été effectué afin de caractériser l'état de surface de ces échantillons au moment de la croissance de nanotubes et filaments de carbone. Des observations MEB ont été réalisées après ce recuit et sont présentées ci-dessous (Planche 2-5-2).

Planche 2-5-2 Particules de Ni5Ch définies par lithographie électronique après recuit
(Tilt 45°) (Cf. remarque p60)



Ces observations indiquent que la morphologie des pastilles de catalyseur a été modifiée par le recuit : leur diamètre est désormais de $61 \pm 4\text{nm}$ et leur forme est hémisphérique. En revanche, la densité des particules et leur disposition en un réseau carré de $1\mu\text{m}$ de côté a été conservée. La distribution des diamètres de ces populations de particules est représentée ci-dessous (Figure 2-5-1).

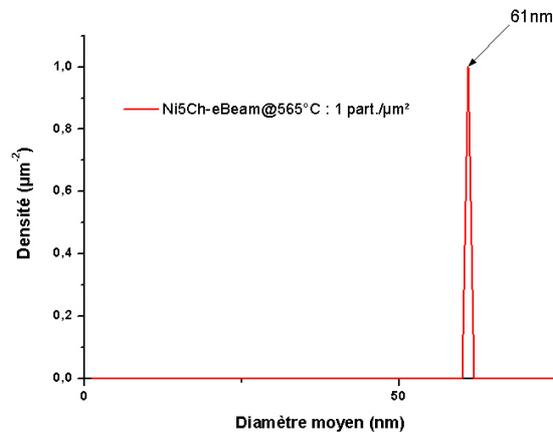


Figure 2-5-1 Distribution des diamètres pour les populations de particules obtenues par lithographie électronique. La densité de particules est de $1/\mu\text{m}^2$.

On peut remarquer que le diamètre de particules de 61nm obtenu après recuit correspond au diamètre d'équilibre prévu par le modèle de démouillage (relation 2-2-11 page 2-7) pour une pastille de 78nm de diamètre initial et en donnant au paramètre Γ une valeur de $0,21$ (pour rappel on avait évalué au § 2.2. ce paramètre à $0,3$ pour ce type de substrat). On peut donc considérer que les particules catalytiques obtenues par lithographie électronique subissent un démouillage pour lequel le paramètre R (qui définit le volume des particules dans le modèle de démouillage) est mono disperse.

En définitive, la lithographie électronique nous permet de disposer d'une population de particules catalytiques mono disperse et de densité parfaitement connue, inaccessible par démouillage d'un film initialement continu. Au prochain chapitre, ces caractéristiques devraient nous permettre d'évaluer :

- l'efficacité des particules de 60nm de diamètre vis à vis de la croissance de nanotubes et filaments de carbone,
- l'effet de la dispersion des diamètres de particules sur la dispersion du rapport d'aspect des nanotubes et filaments de carbone synthétisés.

Conclusion du chapitre 2

La figure ci-dessous (Figure 2-6-1) illustre la diversité des populations de particules catalytiques élaborées.

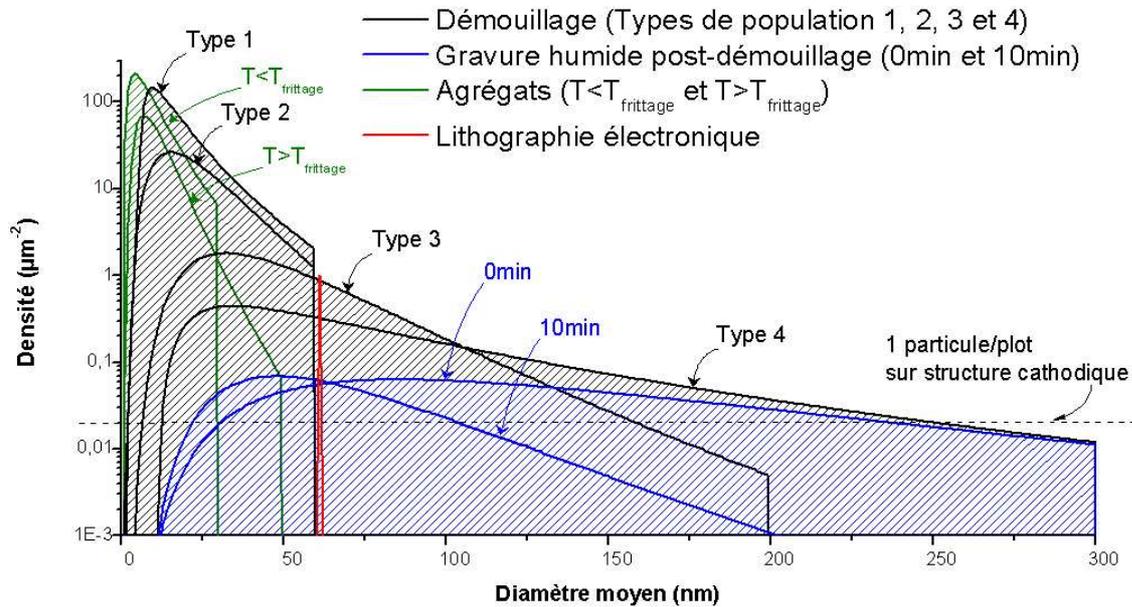


Figure 2-6-1 Distribution des diamètres des différentes populations de particules élaborées. La densité correspondant à une particule en moyenne par plot de catalyseur sur structure cathodique est indiquée à titre indicatif.

Ainsi, à l'issue des diverses études présentées dans ce chapitre, nous disposons d'un ensemble varié de populations de particules catalytiques qui nous permettra, aux prochains chapitres, de cerner les critères favorables et défavorables à la croissance de couches de nanotubes et filaments de carbone efficaces en terme d'émission de champ.

En particulier, au chapitre 3 nous chercherons à déterminer les morphologies de couches carbonées accessibles. Pour cela, plusieurs paramètres du procédé d'élaboration seront analysés. Parmi eux, la température de croissance occupe une place centrale car, comme on vient de le voir, elle détermine la morphologie de la population de particules catalytiques en début de croissance, mais son influence s'étend aussi à la cinétique de tous les phénomènes thermiquement activés intervenant au cours du mécanisme de croissance (dissociation du précurseur, diffusion du carbone...). Il conviendra donc, dans la mesure du possible, de discerner ces deux niveaux d'influence du paramètre température : préparation du catalyseur et croissance catalytique. Dans cette optique, les diagrammes ci-dessous, représentant pour les échantillons en couche pleine la dépendance du diamètre modal (Figure 2-6-2) et la densité (Figure 2-6-3) de particules catalytiques vis à vis de la température de recuit, nous serviront de guides.

Enfin, une synthèse des avantages, limitations, paramètres clés et perspectives pour notre étude est présentée sous forme d'un tableau à la fin de ce chapitre (Tableau 2-6-1).

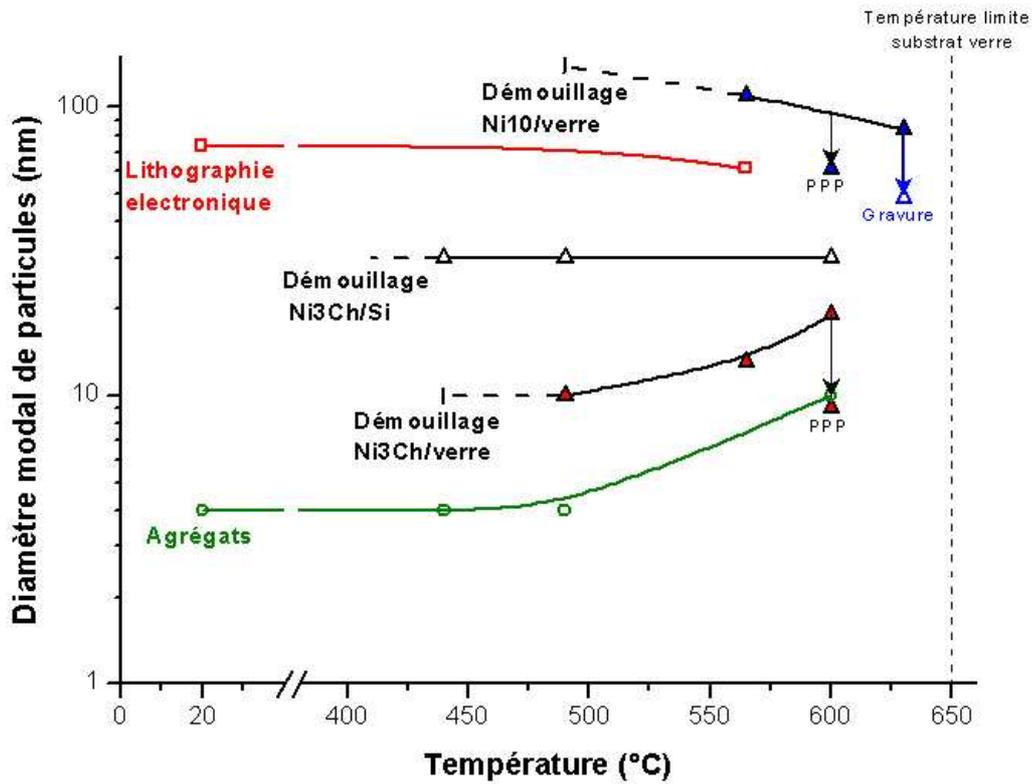


Figure 2-6-2 Evolution du diamètre modal des différentes populations de particules élaborées en fonction de la température de recuit.

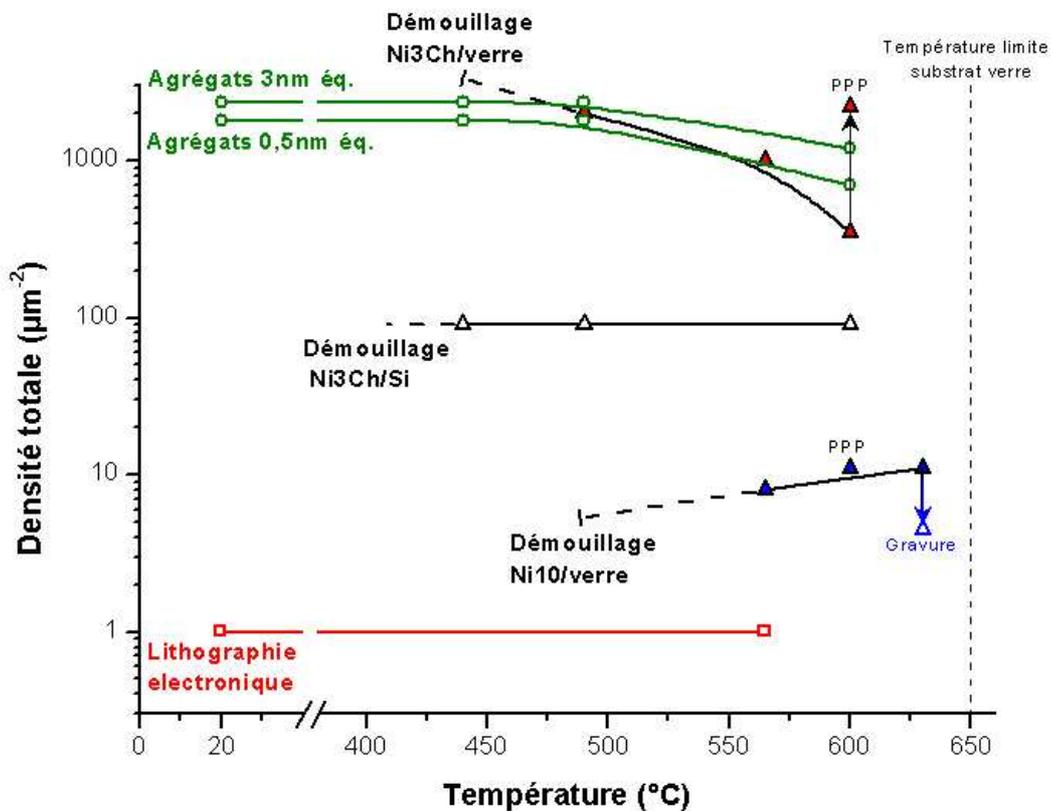


Figure 2-6-3 Evolution de la densité de particules des différentes populations de particules élaborées en fonction de la température de recuit.

Tableau 2-6-1 Récapitulatif des caractéristiques principales des différentes techniques de préparation du catalyseur envisagées ici.

	Avantages	Limitations	Paramètres clés	Perspectives
Démouillage	<ul style="list-style-type: none"> Mise en œuvre simple et économique, Grande variété de populations de particules accessibles. 	<ul style="list-style-type: none"> $\phi_{\text{modal}} \geq 9\text{nm}$, $T \geq 490^\circ\text{C}$ (sauf Ni₃Ch/Si), Dispersion(ϕ) toujours importante, Densité et ϕ couplés. 	Pour $e > 5\text{nm}$: <ul style="list-style-type: none"> Température, Epaisseur du film (e). Pour $e < 5\text{nm}$: <ul style="list-style-type: none"> T°, Epaisseur du film (e), Topographie du substrat. 	<ul style="list-style-type: none"> Influence de la population de particules, Influence de la température (pour $T \geq 440^\circ\text{C}$ avec Ni₃Ch/Si), Réalisation de structures cathodiques : comparaison diode / triode.
Gravure	≈ démouillage + : Diminution contrôlée de : <ul style="list-style-type: none"> la densité, la dispersion(ϕ), par suppression des plus gros ϕ .	≈ démouillage + : <ul style="list-style-type: none"> Compatibilité avec les matériaux en présence. 	= démouillage + : <ul style="list-style-type: none"> Nature de la solution d'attaque, Durée de gravure. 	<ul style="list-style-type: none"> Rôle des plus gros ϕ, Influence de la densité.
Agrégats	<ul style="list-style-type: none"> Pas de T° minimale, $\phi_{\text{modal}} \approx 3\text{nm}$ pour $T < 500^\circ\text{C}$, Dispersion(ϕ) très faible pour $T < 500^\circ\text{C}$, Densité et ϕ découplés pour $T < 500^\circ\text{C}$, Morphologie identique pour Ni et PdNi. 	<ul style="list-style-type: none"> Agrégats agglomérés pour $T < 500^\circ\text{C}$, ≈ démouillage (population de type 1) pour $T \geq 600^\circ\text{C}$ (frittage), Surface $< 1\text{cm}^2$, Caractérisation difficile pour faibles densités. 	<ul style="list-style-type: none"> Température, Epaisseur équivalente. 	<ul style="list-style-type: none"> Croissance à basse température, Rôle des très faibles ϕ, Influence du Pd sur le Ni.
Lithographie électronique	<ul style="list-style-type: none"> Pas de T° minimale, Dispersion(ϕ) très faible, Densité et ϕ découplés. 	<ul style="list-style-type: none"> Coût élevé, $\phi_{\text{modal}} \geq 60\text{nm}$. 	<ul style="list-style-type: none"> Paramètres de lithographie (masque, résine, insolation, lift-off). 	<ul style="list-style-type: none"> Croissance à basse température, Rôle des particules de $\phi = 60\text{nm}$, Influence de la dispersion(ϕ), Influence de la densité.

CHAPITRE 3. ELABORATION DES COUCHES DE NANOTUBES ET FILAMENTS DE CARBONE

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons définir l'influence des paramètres d'élaboration des couches de nanotubes et filaments de carbone sur leur morphologie. Ces paramètres peuvent être classés en deux catégories :

- les conditions expérimentales du procédé de croissance,
- les caractéristiques morphologiques et physico-chimiques des populations de particules catalytiques.

En ce qui concerne les conditions de croissance, différentes techniques, caractérisées chacune par un ensemble particulier de paramètres, ont été expérimentées. Après une description du réacteur utilisé (§ 3.1.) et des méthodes de caractérisation (§ 3.2.), nous détaillerons les résultats obtenus avec chacune de ces techniques :

- CVD thermique (§ 3.3.),
- CVD thermique en présence d'un champ électrique (§ 3.4.1.),
- PECVD à partir d'une source solide (§ 3.4.2.).

Pour ce qui est des paramètres liés aux particules catalytiques, nous utiliserons les résultats du chapitre précédent (distribution des diamètres, densité de particules et nature du catalyseur) comme variables d'entrée des différents procédés d'élaboration associés à chaque technique de croissance.

En particulier, on cherchera à répondre aux questions suivantes sur les paramètres d'élaboration :

Quelle est la température minimale à laquelle il est possible d'élaborer des couches de nanotubes et filaments de carbone et, plus généralement, quel est l'impact de la température de croissance sur le résultat de la croissance ?

Quels sont les diamètres de particules catalytiques efficaces pour la croissance de nanotubes et filaments de carbone et, plus généralement, quel est l'impact du diamètre de particule sur la morphologie des structures carbonées?

Quelle est l'influence d'un champ électrique sur la morphologie des structures carbonées synthétisées et, plus généralement, quels sont les paramètres clés pour la croissance verticale de nanotubes et filaments de carbone ?

3.1. Description du réacteur utilisé

Tous les procédés de croissance de nanotubes et filaments de carbone présentés dans cette étude, malgré leur différences notables, ont été mis en œuvre dans un même équipement de dépôt. Cette caractéristique va nous permettre de discuter les différences de résultats obtenus sur les bases des propriétés intrinsèques de ces techniques de croissance, et d'évacuer d'autres sources éventuelles de variabilité des résultats (écoulement des gaz, température...).

Nous présentons ci-dessous cet équipement polyvalent en décrivant chaque type de configuration : configuration de base pour la CVD thermique (§ 3.1.1.), configuration de base + passages électriques pour la CVD thermique en présence d'un champ électrique (§ 3.1.2.) et configuration RF pour la PECVD à partir d'une source solide (§ 3.1.3.).

3.1.1. Présentation générale – configuration CVD

Le réacteur utilisé est un réacteur PLASSYS de type CVD vertical à parois internes chaudes (Figure 3-1-1 et Figure 3-1-2). Le milieu réactionnel est délimité par une cloche en quartz et un porte échantillon (sole) en graphite de 250mm de diamètre.

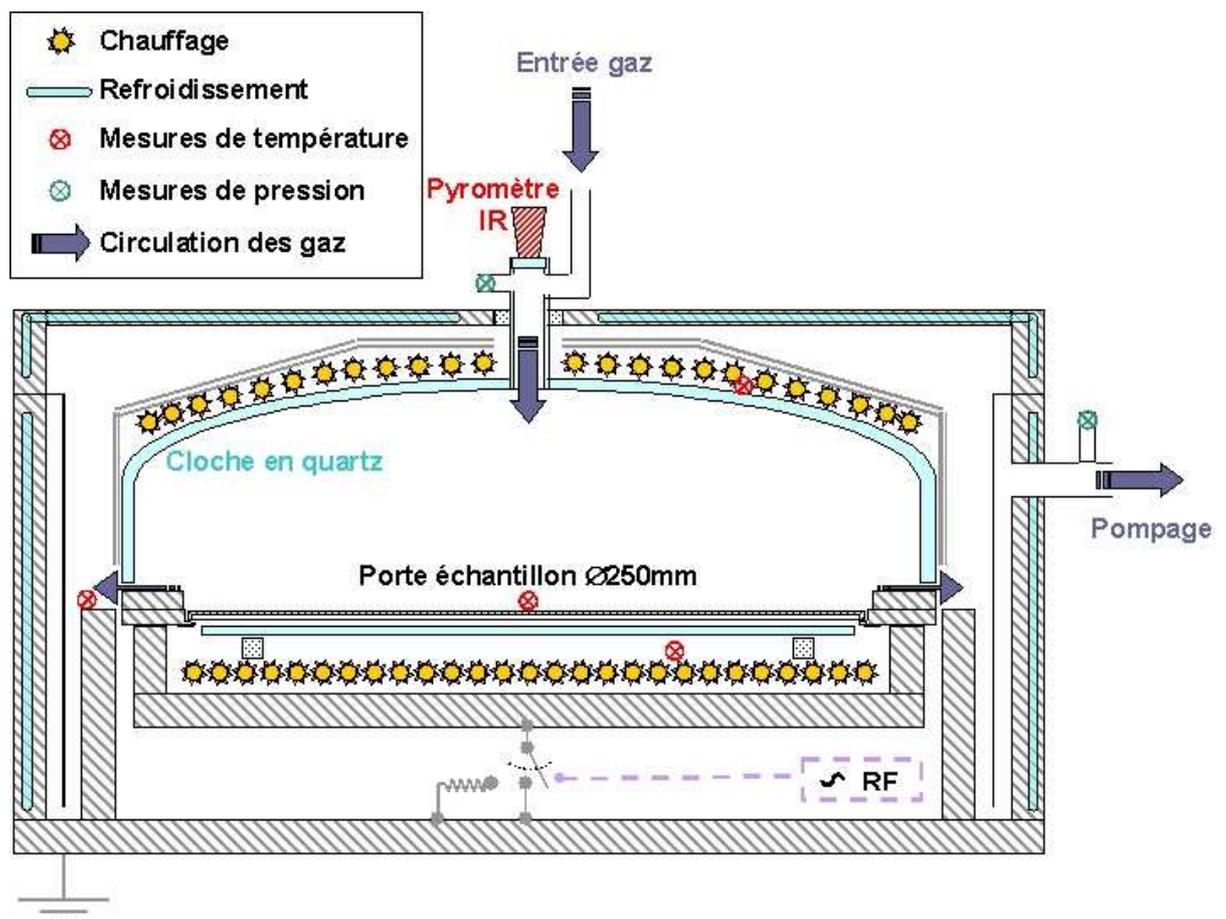


Figure 3-1-1 Schéma du réacteur PLASSYS utilisé

Le chauffage est assuré par deux bobinages résistifs indépendants, l'un situé sous le porte échantillon et l'autre au dessus de celui-ci. L'échange thermique est réalisé d'une part par

rayonnement à travers une paroi en quartz (plaque sous le porte échantillon, cloche au dessus) et d'autre part, éventuellement, par convection lorsque des gaz sont présents dans l'enceinte. Le confinement thermique est assuré par un ensemble de réflecteurs. Les parois externes du réacteur sont refroidies par un circuit d'eau. Des thermocouples permettent de connaître la température au niveau des éléments chauffants ainsi qu'à l'extérieur du milieu réactionnel. Un pyromètre infrarouge visant à travers un hublot renseigne, après calibration, sur la température du porte échantillon. La température de chaque élément chauffant est asservie au thermocouple qui lui est associé. La gamme de température accessible s'échelonne de la température ambiante jusqu'à 750°C.

Une pompe turbo moléculaire permet d'atteindre un vide résiduel dans le réacteur de 10^{-7} mbar et d'extraire les gaz en fonctionnement. Les gaz pénètrent dans la cloche en quartz par un orifice situé à son sommet et leur extraction s'effectue par un interstice entre la base de la cloche et un anneau entourant le porte échantillons. Six lignes de gaz indépendantes alimentent le réacteur. La pression, mesurée en entrée et en sortie par une jauge capacitive (baratron), est régulée par une vanne de laminage en sortie de réacteur asservie à la jauge capacitive de sortie. Les pressions de travail s'étalent de 0,01mbar jusqu'à 0,6mbar.

La partie du réacteur supportant le porte échantillons (platine) peut être soit reliée électriquement à la masse, soit en être isolée par une résistance de 10M Ω , soit encore être reliée à un générateur 'radio fréquence' (RF). Enfin, des trous percés dans l'anneau entourant le porte échantillons offrent la possibilité d'insérer dans le milieu réactionnel divers « accessoires ». En configuration CVD, ces trous sont inutilisés et la platine est reliée électriquement à la masse.

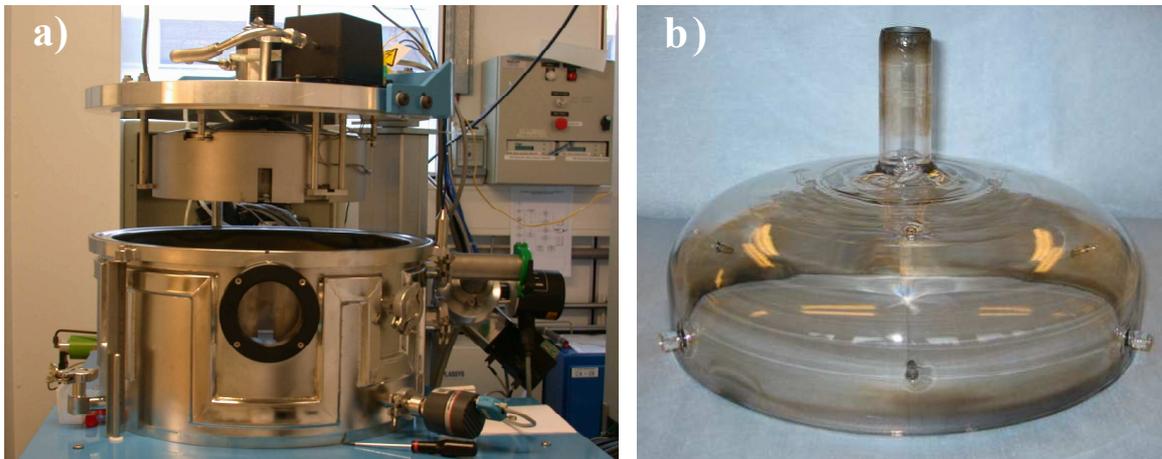


Figure 3-1-2 Photos du réacteur PLASSYS : vue générale en position ouverte (a) et cloche en quartz seule (b).

3.1.2. Configuration CVD sous champ électrique

L'un des objectifs de ce travail étant d'étudier l'influence d'un champ électrique sur la croissance catalytique de nanotubes et filaments de carbone, un dispositif de polarisation des échantillons dans l'enceinte réactionnelle a été mis au point (Figure 3-1-3). Ce dispositif est constitué de :

- un générateur de tension délivrant une tension maximale de 10kV et supportant un courant maximal de 3mA,
- une bride étanche pour deux passages électriques permettant de connecter le générateur de tension,
- deux câbles de tungstène de 0,5mm de diamètre gainés par des cylindres isolants en alumine,
- deux pointes de titane lestées par des supports en alumine.

Les deux câbles en tungstène pénètrent dans le milieu réactionnel par les trous ménagés dans l'anneau entourant le porte échantillons.

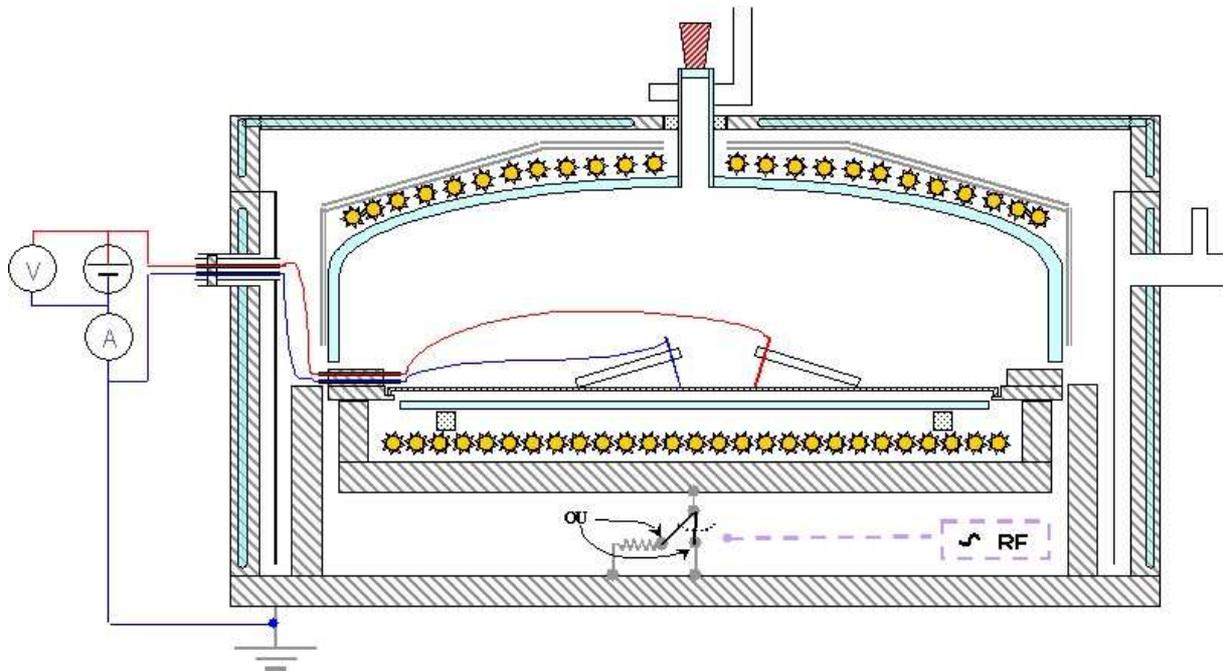


Figure 3-1-3 Schéma du réacteur PLASSYS en configuration CVD sous champ électrique

3.1.3. Configuration PECVD à partir d'une source solide

Lorsque la platine du réacteur est connectée au générateur RF 13,56MHz délivrant une puissance maximale de 500W, il est possible d'allumer un plasma d'hydrogène dans le milieu réactionnel. Le plasma se localise en général au dessus du porte échantillon et dans la cheminée d'arrivée des gaz. Dans cette configuration, c'est le porte échantillon en graphite qui constitue la source carbonée pour la croissance des nanotubes et filaments de carbone (Figure 3-1-4) : l'action du plasma d'hydrogène sur le graphite génère des espèces carbonées gazeuses qui servent de précurseur à la croissance des structures carbonées.

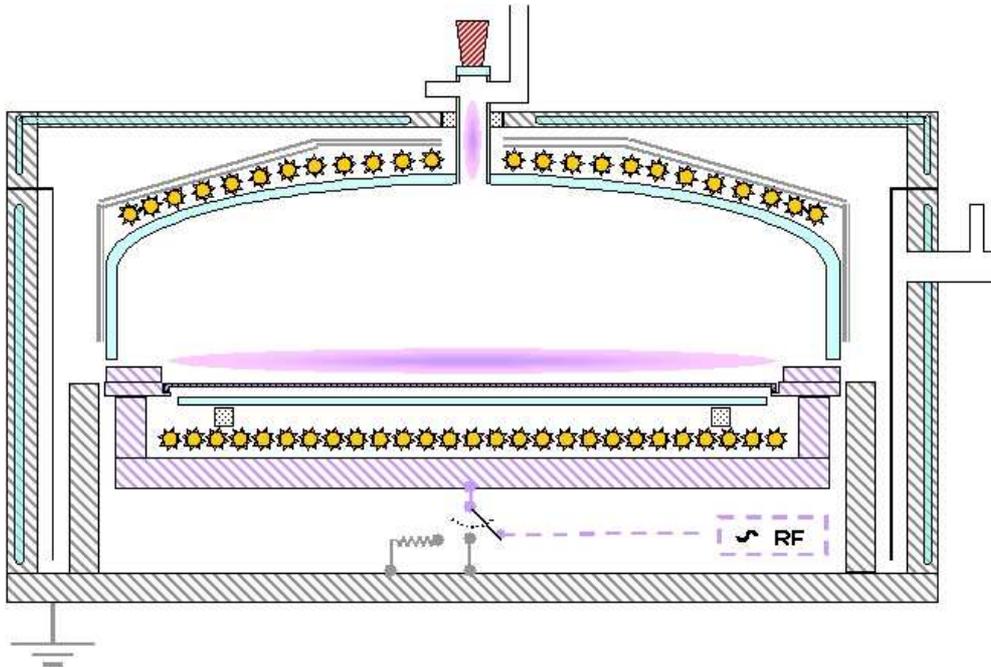


Figure 3-1-4 Schéma du réacteur PLASSYS en configuration PECVD

3.2. Techniques et méthodes de caractérisation morphologique des couches carbonées

3.2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Conditions d'observation

Les conditions d'observation des couches carbonées par MEB sont identiques à celles utilisées pour la caractérisation morphologique des particules catalytiques (Cf. § 2.1.1.). L'incertitude sur les distances mesurées est donc la même (de l'ordre de 25%).

Conventions de présentation

A nouveau, les images seront présentées par planches et, dans la mesure du possible, à des fins comparatives, la colonne de gauche sera réservée à des images de grandissement 40kx.

Homogénéité des couches

Les échantillons en couche pleine ont été observés avec un angle de tilt de 45° en leur centre et avec un angle de tilt de 90° sur un bord d'échantillon. Hormis pour les échantillons avec agrégats (inhomogénéité du dépôt d'agrégats, Cf. § 2.4.), les observations en centre et en bord d'échantillons ont toujours été cohérentes entre elles.

Les échantillons de type structure cathodique ont été observés en centre de pupille et dans un coin de pupille : toutes les couches carbonées de ces échantillons étaient morphologiquement semblables dans ces deux zones.

Ces constatations indiquent une homogénéité des conditions expérimentales sur l'ensemble de l'échantillon et justifient la généralisation des observations effectuées localement.

Définitions des paramètres mesurés

Les mesures de distances effectuées sur les structures carbonées ont été réalisées sur des images obtenues en bord et en centre d'échantillon.

Les observations à 90° (bord) ont permis de mesurer la hauteur moyenne des structures carbonées, la hauteur maximale au dessus du substrat et la longueur maximale déployée (Cf. Figure 3-2-1). Une contrainte de ce type d'observation est le faible nombre de structures allongées observable simultanément (les objets du premier plan cachent ceux qui sont derrière et la profondeur de champ du MEB est limitée).

Les observations à 45° (centre) ont permis d'évaluer la longueur déployée d'un plus grand nombre de structures. Pour ces observations, les distances mesurées ont été multipliées par $1 / \cos(45^\circ) = 1,41$ afin de tenir compte de l'inclinaison de la surface de l'échantillon. Cette correction n'est rigoureusement valide que pour les structures allongées perpendiculaires au substrat. Cependant les structures mesurées, bien que 'tortueuses', étaient principalement orientées perpendiculairement au substrat : les résultats obtenus ont toujours été cohérent avec les résultats (non corrigés) des mesures effectuées avec un angle de tilt de 90°.

Les mesures de diamètre des structures carbonées ont été effectuées indifféremment à partir d'images avec un angle de tilt de 90° et de 45° (aucune correction n'est nécessaire car les

structures mesurées sont de symétrie cylindrique). Le diamètre considéré est le diamètre extérieur du corps de la structure (\emptyset sur la Figure 3-2-1).

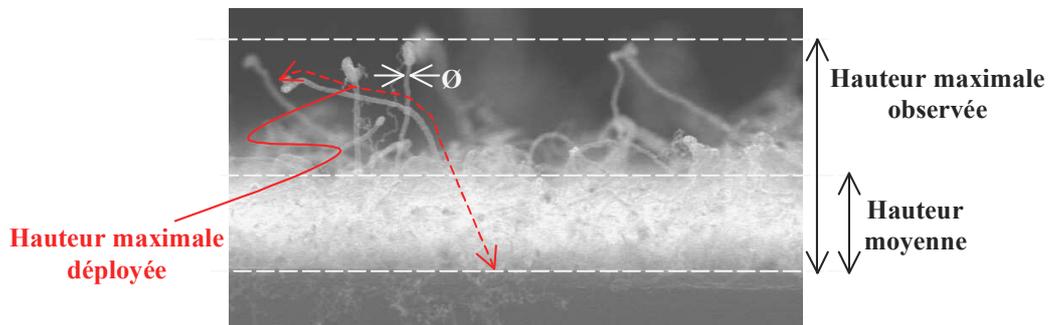


Figure 3-2-1 Exemples de dimensions mesurées à partir d'une image MEB avec un tilt de 90°. (Cf. remarque p.60)

Remarque

Les longueurs déployées annoncées ne tiennent pas compte d'éventuels prolongements des structures carbonées par des nanotubes issus d'une croissance secondaire car l'incertitude sur la longueur de ces derniers est trop importante (structures très fines et très 'tortueuses' ; Cf. § 3.3.1.).

3.2.2. Microscopie électronique en transmission (TEM)

Mis à part le cas de la croissance sur agrégats, toutes les observations par TEM ont été réalisées avec un microscope JEOL JEM-2010 sous une tension d'accélération de 200kV. Pour ces observations, les structures carbonées provenaient d'échantillons en couches pleines et ont été collectées sur la grille d'observation par contact direct de la grille et de la surface de l'échantillon.

Dans le cas des agrégats catalytiques, la croissance a eu lieu directement sur la grille d'observation préalablement couverte d'agrégats : aucune préparation n'a été requise pour l'observation des structures carbonées synthétisées.

3.3. Elaboration des couches par CVD thermique

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à la plus simple des techniques d'élaboration de couches carbonées étudiées au cours de ce travail : la CVD purement thermique. Simple à mettre en œuvre et à étendre aux grandes surfaces, elle constitue de par ce fait une candidate de choix pour l'intégration à bas coût des nanotubes et filaments de carbone aux dispositifs de grande taille tels que les écrans FED. La contrainte principale imposée par cette technique est la température minimale à laquelle le substrat doit être porté pour qu'une croissance catalytique efficace ait lieu.

Quelle est cette température minimale ? Est-elle compatible avec la température maximale supportée par le substrat en borosilicate ? Est-elle plus ou moins contraignante que la température de démouillage ? Quelles sont les structures carbonées synthétisées avec cette technique ?

Pour répondre à ces questions, nous présenterons tout d'abord les différentes formes de produits carbonés obtenus par CVD et décrirons leurs caractéristiques structurales (§ 3.3.1.). Puis nous aborderons et discuterons les résultats obtenus par CVD à partir de chacune des techniques de préparation de particules catalytiques présentées au chapitre 2 : croissance CVD sur particules obtenues par démouillage (§ 3.3.2.), par gravure humide post-démouillage (§ 3.3.3.), sur agrégats catalytiques (§ 3.3.4.) et enfin sur particules définies par lithographie électronique (§ 3.3.5.). Nous terminerons cette partie par une synthèse des résultats obtenus (§ 3.3.6.).

3.3.1. Structure des dépôts carbonés obtenus par CVD thermique

1) Nanotubes de carbone

Des nanotubes de carbone, au sens de structures graphitiques cylindriques et creuses, telles que définies au chapitre 1, ont été obtenus par CVD dans certaines conditions expérimentales. Deux classes de nanotubes de carbone aux caractéristiques distinctes ont été identifiées. Ces deux classes de nanotubes seront désignées ici par nanotubes issus d'une croissance principale (Planche 3-3-1) et nanotubes issus d'une croissance secondaire (Planche 3-3-2).

Les caractéristiques communes aux nanotubes issus d'une croissance principale sont :

- une extrémité en contact avec le substrat (TiN) exempte de catalyseur,
- une particule catalytique sommitale au moins partiellement enrobée de carbone,
- des fragments de particules catalytiques dans le canal central,
- un diamètre extérieur généralement compris entre 10 et 30 nm, mais pouvant parfois atteindre 70nm, toujours inférieur ou égal au diamètre de la particule catalytique sommitale,
- une longueur pouvant atteindre plusieurs μm ,
- un nombre de parois graphitiques généralement compris entre 5 et 20,
- de nombreux défauts et irrégularités de structure tout au long du nanotube (cloisonnements du canal central de type 'bambou', parois graphitiques discontinues, en nombre variable, 'plissées', inclinaison des parois par rapport à l'axe du nanotube),

- plusieurs ‘coudes’ (souvent associés à un fragment de particule catalytique dans le canal central), plus nombreux au voisinage du sommet, séparés par des segments rectilignes ou légèrement courbés.

Ces caractéristiques indiquent donc un mécanisme de croissance par le sommet (Cf. § 1.1.) pour ce type de nanotubes.

Les caractéristiques communes aux nanotubes issus d’une croissance secondaire sont :

- une extrémité en contact avec la particule catalytique sommitale d’un nanotube de carbone issu d’une croissance principale ou d’un filament de carbone,
- un sommet pouvant être soit occupé par une particule catalytique, soit simplement constitué d’une fermeture des parois graphitiques,
- de nombreux fragments de particules catalytiques dans le canal central,
- un diamètre extérieur compris entre 5 et 10 nm,
- une longueur pouvant atteindre quelques μm ,
- un nombre de parois graphitiques compris entre 3 et 10,
- de nombreux défauts et irrégularités de structures tout au long du nanotube (cloisonnements du canal central de type ‘bambou’, parois graphitiques discontinues, en nombre variable, ‘plissées’) mais des parois parallèles à l’axe du nanotube,
- de nombreux ‘coudes’ (souvent associés à un fragment de particule catalytique dans le canal central) séparé par des segments rectilignes ou légèrement courbés.

Un mécanisme de croissance envisageable pour ce type de nanotubes est une croissance à partir d’un fragment de particule catalytique active pour une croissance principale de nanotube ou de filament (Cf. plus bas). Cette fragmentation pourrait résulter des contraintes subies par la particules catalytiques durant la croissance et qui conduisent à l’allongation expérimentalement observée (Cf. image 3-3-1-a). La croissance secondaire de nanotubes aurait donc lieu après ou pendant la croissance principale d’un nanotube ou filament de carbone, à partir de ‘débris’ de particules catalytiques. Le mécanisme de croissance pourrait être mixte : par le sommet et par la base (Cf. § 1.1.). Ce type de structure carbonée ainsi que les propriétés d’émission de champ qui en découlent ont déjà été reportées dans la littérature [1].

2) Filaments de carbone

Des structures carbonées cylindriques mais sans canal central creux ont aussi été obtenues par CVD thermique (Planche 3-3-3). Ces structures sont appelées ici filaments de carbone. Leurs caractéristiques sont :

- une extrémité en contact avec le substrat (TiN) exempte de catalyseur,
- une particule catalytique sommitale au moins partiellement couverte de carbone,
- pas (ou peu) de fragment de particule catalytique dans le corps du filament,
- un diamètre extérieur généralement compris entre 50 et 200 nm, toujours supérieur ou égal au diamètre de la particule catalytique sommitale,
- une longueur pouvant atteindre quelques μm ,
- un corps constitué d’un empilement de structures graphitiques coniques, hémisphériques ou turbostratiques,
- quelques ‘coudes’ séparés par des segments rectilignes ou légèrement courbés.

[1] Huang *et al.*, APL 87 (2005) 053110

Ces caractéristiques révèlent à nouveau un mécanisme de croissance par le sommet (Cf. § 1.1.) pour les filaments de carbone.

Les filaments de carbone observés en microscopie électronique à balayage présentent donc une 'silhouette' particulière qui nous permettra de les distinguer des nanotubes :

- moins de coudes que les nanotubes,
- un diamètre extérieur supérieur à celui des nanotubes,
- un rapport d'aspect (longueur sur rayon) généralement inférieur (une centaine au maximum) à celui des nanotubes (jusqu'à 2000).

3) Coques de carbone

Dans certaines conditions, un enrobage graphitique des particules se produit, donnant lieu à des coques de carbone reposant directement sur le substrat (Planche 3-3-4). Les caractéristiques des coques de carbone sont :

- un cœur constitué d'une particule catalytique, de diamètre généralement supérieur à 150nm,
- une enveloppe externe constituée de plusieurs dizaines couches graphitiques en épitaxie sur la surface de la particule catalytique.

4) Gangue de carbone

Enfin, dans certaines conditions, les couches carbonées obtenues sont constituées d'un mélange de :

- nanotubes et/ou filaments de carbone,
- particules catalytiques,
- carbone non filamentaire graphitique, turbostratique et/ou amorphe.

En général le carbone non-filamentaire, est concentré sur une couche superficielle qui recouvre les nanotubes et/ou filaments de carbone mais ça n'est pas toujours le cas. Ce matériau est appelé gangue de carbone (Planche 3-3-5). Un mécanisme de formation de ce type de couche carbonée a été proposé par Emmenegger *et al* [2].

5) Planches des observations en microscopie électronique à balayage et en transmission

(Cf. remarque p.60)

Cf. page suivante.

[2] Emmenegger *et al.*, Carbon 41 (2003) 539

Planche 3-3-1 Nanotubes issus d'une croissance principale

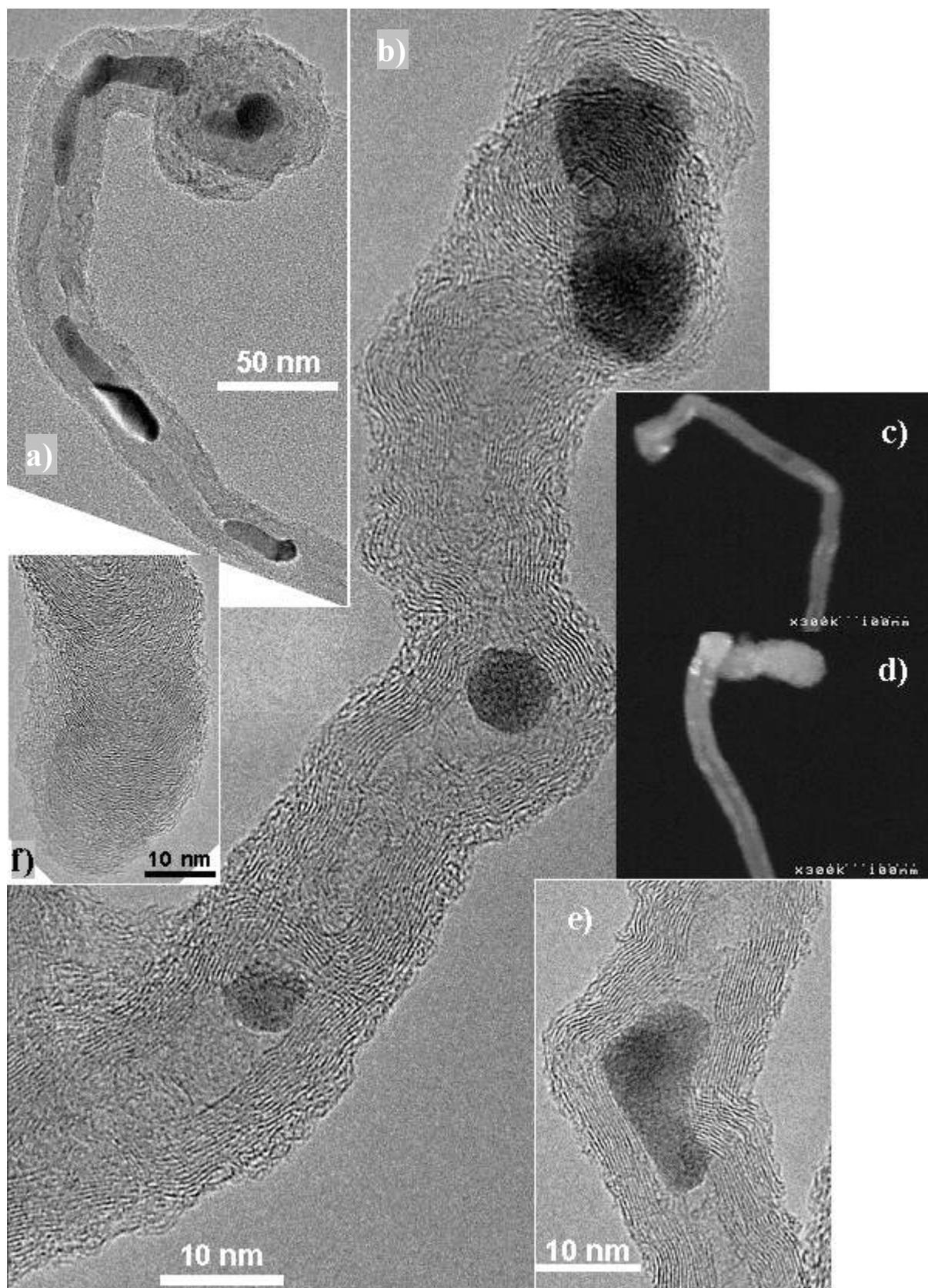


Planche 3-3-2 Nanotubes issus d'une croissance secondaire

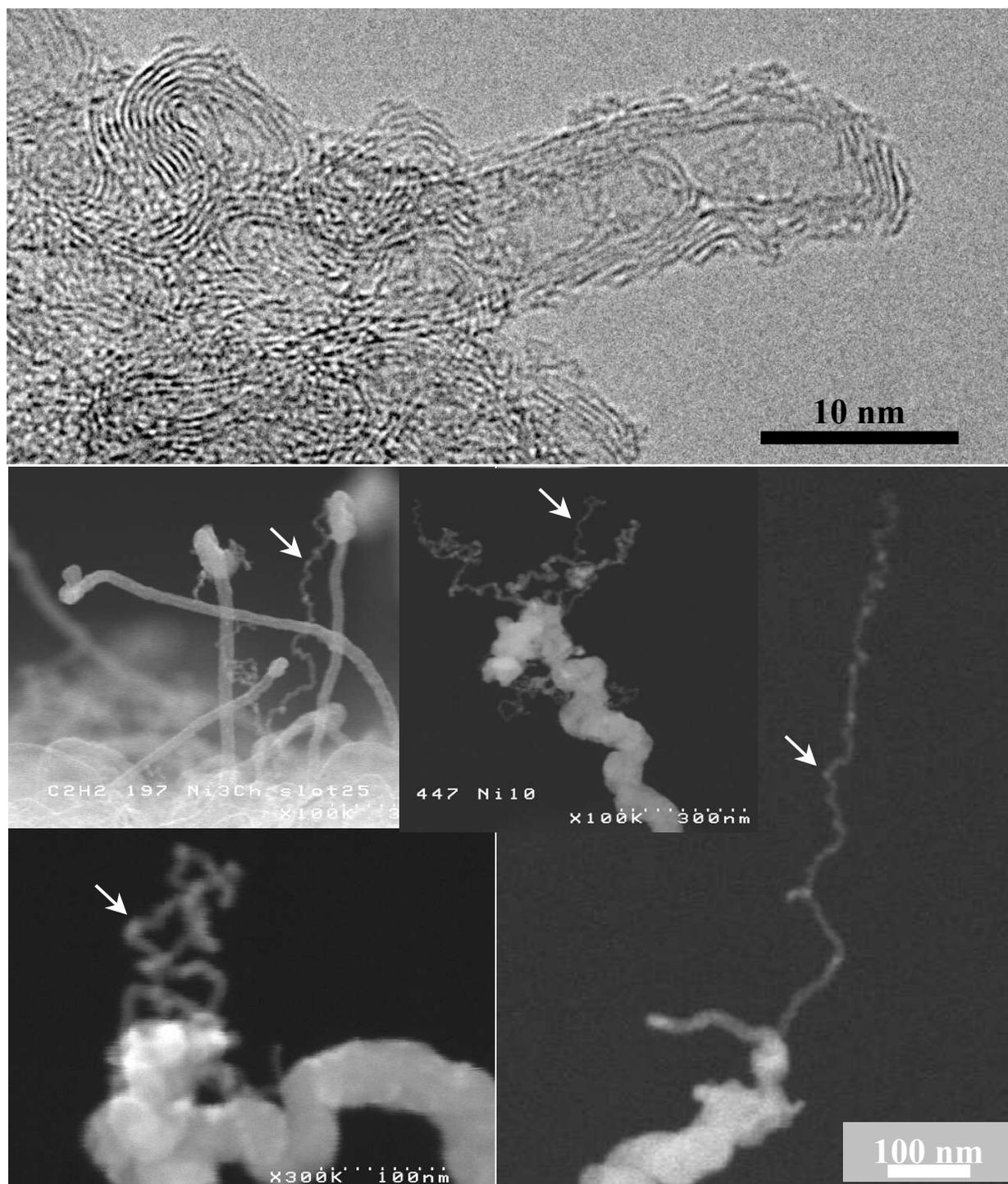


Planche 3-3-3 Filaments de carbone

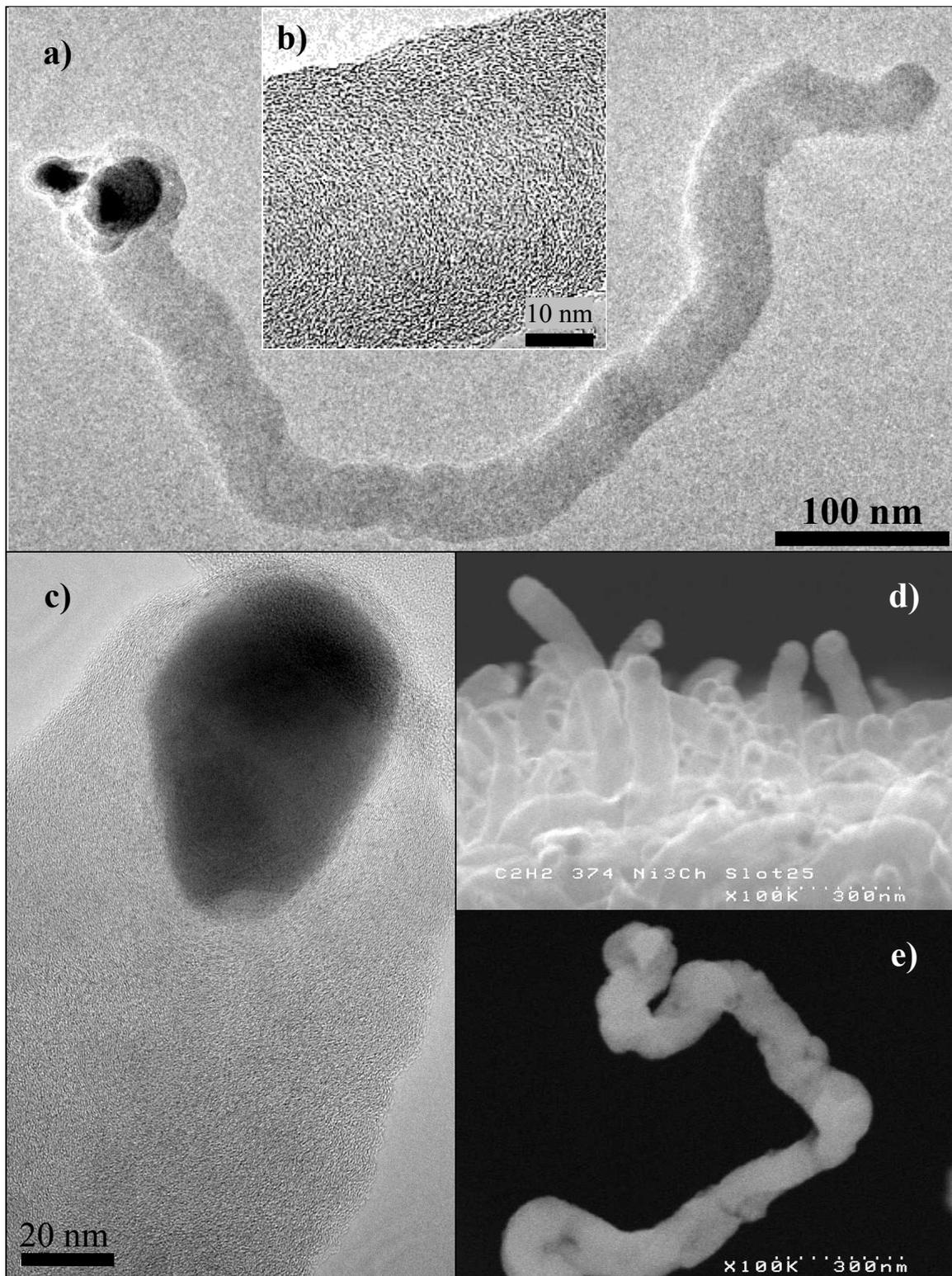


Planche 3-3-4 Coques de carbone

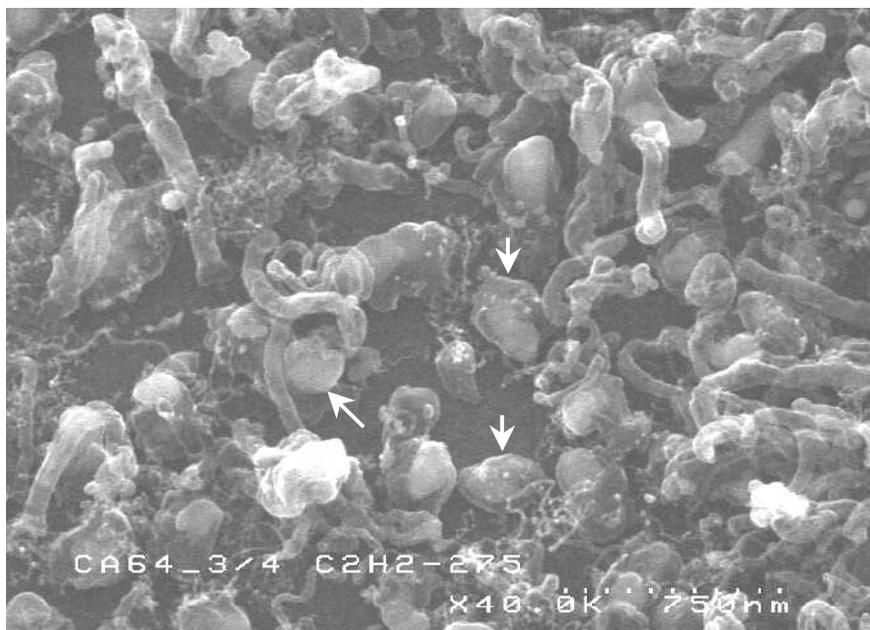
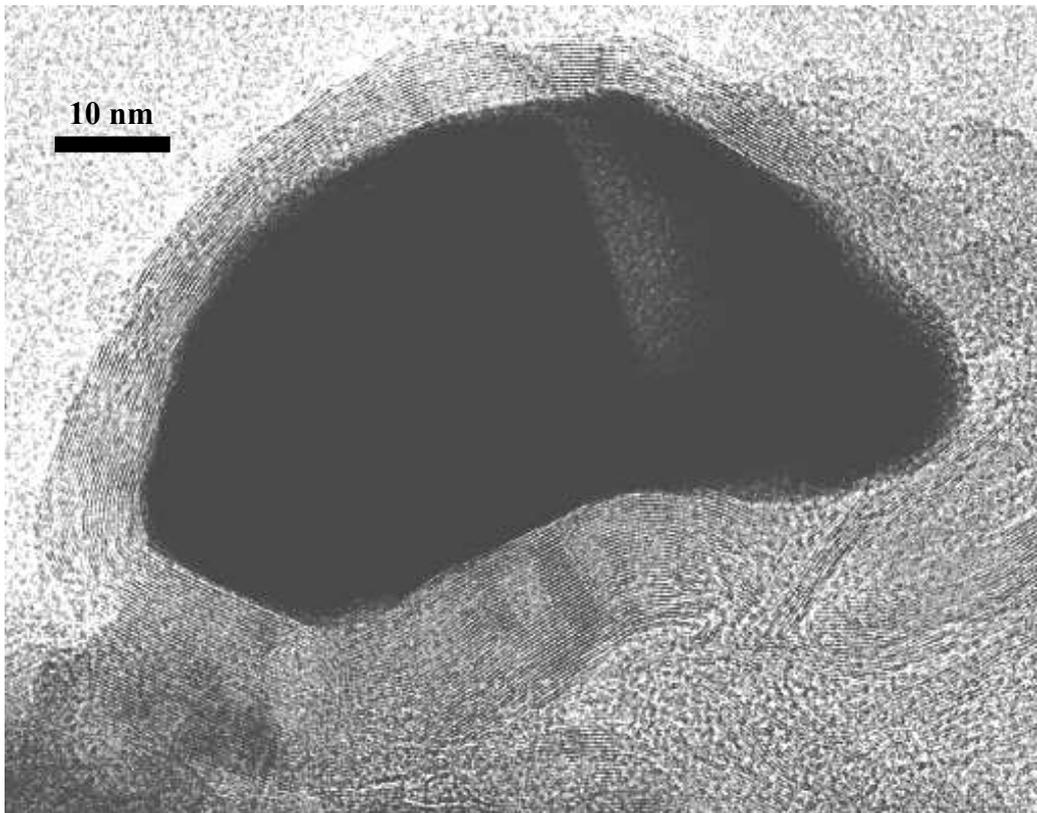
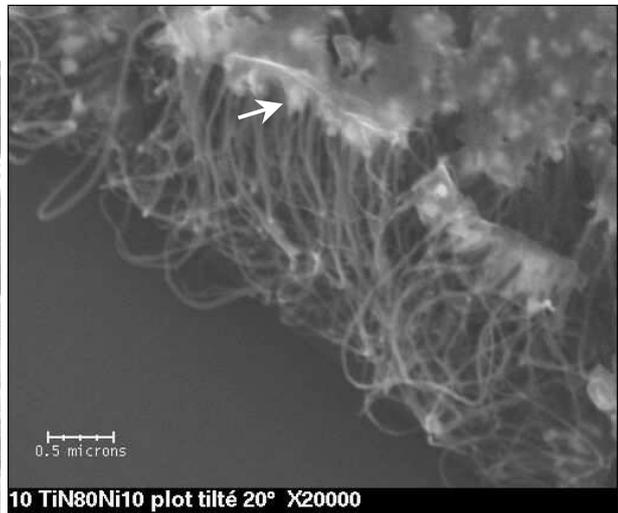
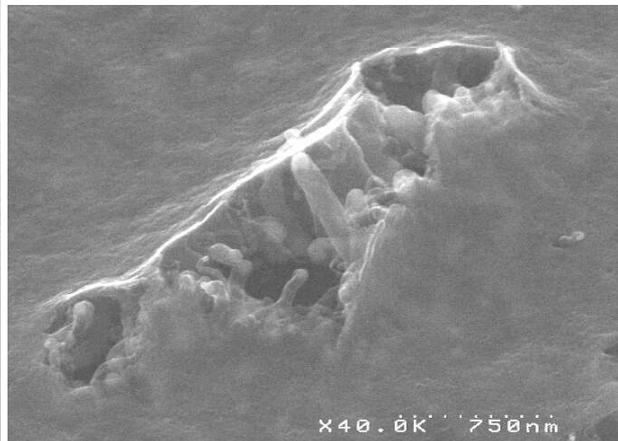
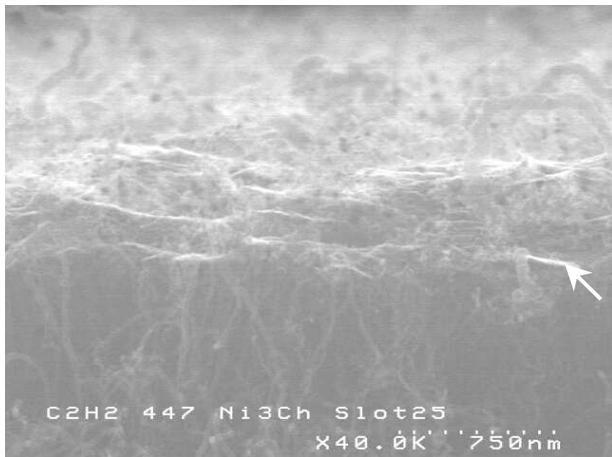
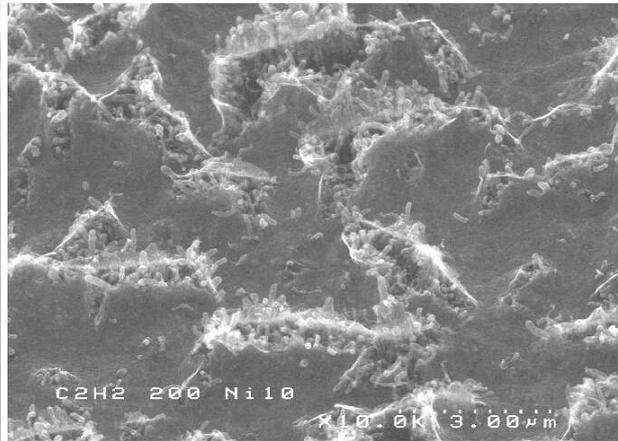
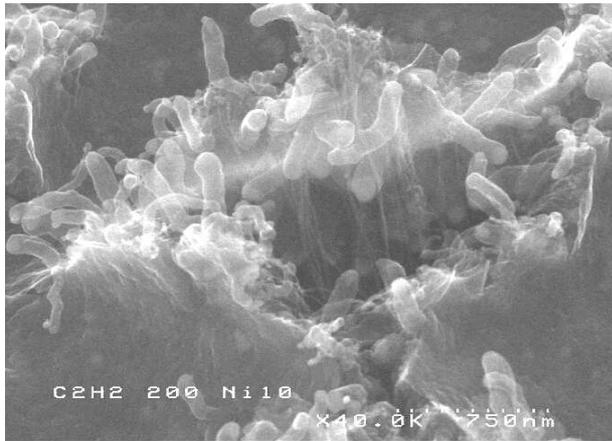


Planche 3-3-5 Gangue de carbone



3.3.2. Croissance sur particules obtenues par démouillage

Comme indiqué au paragraphe 2.2, le démouillage d'un film continu de nickel sur TiN permet d'obtenir un ensemble varié de populations de particules catalytiques que nous avons regroupées pour des raisons pratiques en quatre catégories. Nous allons dans cette partie nous intéresser aux dépôts carbonés réalisés par CVD thermique dans différentes conditions expérimentales à partir de ces quatre types de populations.

Dans un premier temps nous allons isoler l'influence de la population de particules catalytiques en étudiant dans les mêmes conditions de croissance une série d'échantillons représentatifs de chaque type de population (§ 3.3.2.1.). Nous considérerons ensuite, à population de particules constante, l'influence de la température de croissance (§ 3.3.2.2.). Enfin nous aborderons l'effet de la durée de croissance (§ 3.3.2.3.).

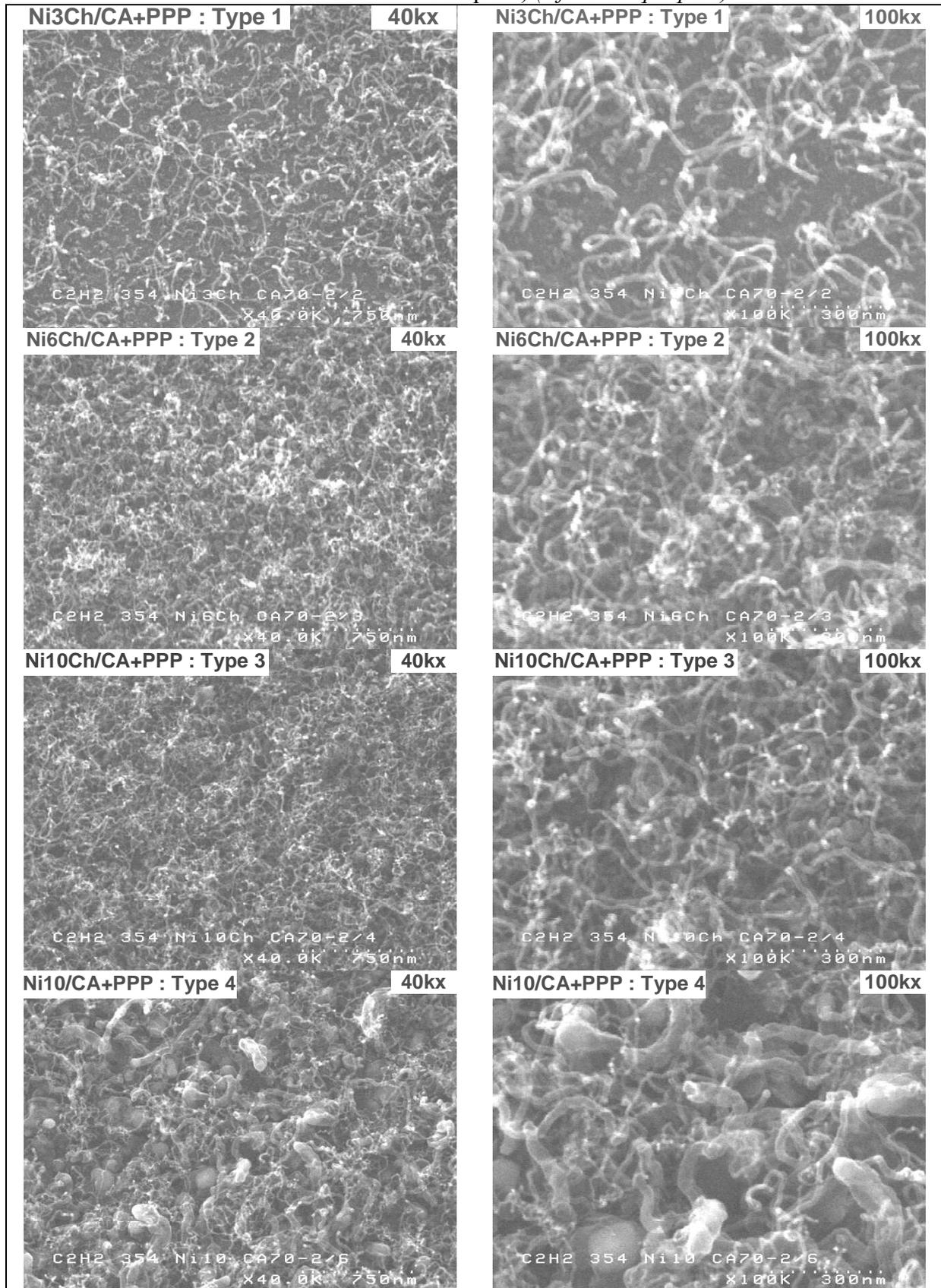
Pour tous les essais présentés ici, la température du recuit de démouillage et la température de croissance étaient identiques. Le procédé de croissance CVD appliqué est celui décrit au paragraphe 1.1.

3.3.2.1. Influence de la population de particules catalytiques

Afin d'évaluer l'influence du type de population de particules catalytiques, nous nous plaçons ici dans des conditions telles que l'on dispose d'au moins un échantillon par type de population. On effectue donc un pré-procédé plasma sur les échantillons de type structure cathodique Ni3Ch/CA, Ni6Ch/CA, Ni10Ch/CA et Ni10/CA et on réalise directement à la suite une croissance CVD à 600°C : les populations de particules en début de croissance sont respectivement de type 1, 2, 3 et 4 (Cf. § 2.2.4.3.). La durée de croissance pour cet essai a été fixée à 30 secondes. Afin de minimiser l'influence d'éventuels paramètres mal contrôlés, ces échantillons sont issus du même lot de fabrication et ont subi le pré-procédé plasma et le procédé de croissance simultanément.

Les observations en microscopie électronique à balayage après croissance CVD à 600°C, effectuées en centre de plot, sont présentées ci-dessous (Planche 3-3-2-1). Du fait de l'encombrement des échantillons de type structure cathodique, l'angle de tilt maximal applicable dans le microscope est de 20°. Cette contrainte rend difficile l'évaluation des longueurs de structure carbonées. Nous nous contenterons donc dans cette étude de discuter les liens entre diamètres initiaux de particules catalytiques et diamètres, ainsi que types de structures carbonées obtenues. Les aspects liés aux longueurs des structures carbonées seront abordés plus loin.

Planche 3-3-2-1 CVD thermique à 600°C sur différents échantillons de type ‘structure cathodique’ présentant différents types de populations de particules catalytiques (Tilt 20° ; observations en centre de plots) (Cf. remarque p.60)



Un résumé des morphologies de couches carbonées obtenues en fonction de la population de particules catalytiques est présenté dans le tableau suivant (Tableau 3-3-2-1).

Tableau 3-3-2-1 Composition des couches carbonées obtenues par CVD à 600°C à partir de différentes populations de particules catalytiques. Le symbole (o) indique la présence sur le substrat de particules non efficaces pour la croissance de nanotubes ou filaments et, à la différence des coques de carbone, ne paraissant pas enrobées de carbone.

600°C 30sec.	Coques	Gangue	Filaments	Nanotubes	
				Croissance principale	Croissance secondaire
Type 1	(o)			X (faible densité)	
Type 2				X (forte densité)	X
Type 3				X (forte densité)	X
Type 4	X (faible densité)		X (faible densité)	X (faible densité)	X

Structures carbonées issues d'une croissance principale (nanotubes, filaments et coques)

En première approximation, on constate qu'il existe une certaine correspondance entre le diamètre des particules catalytiques et celui des structures carbonées issues d'une croissance principale : les filaments et les coques de carbone, de diamètre supérieur aux nanotubes, ne sont obtenues qu'avec la population de type 4 qui est la seule à posséder des particules de plus de 150nm de diamètre. Dans le but de préciser le niveau de corrélation entre les diamètres de particules catalytiques présentes sur le substrat avant croissance et le diamètre des structures carbonées observées après croissance, nous avons représenté ci-dessous ces deux paramètres sur le même graphe (Figure 3-3-2-1).

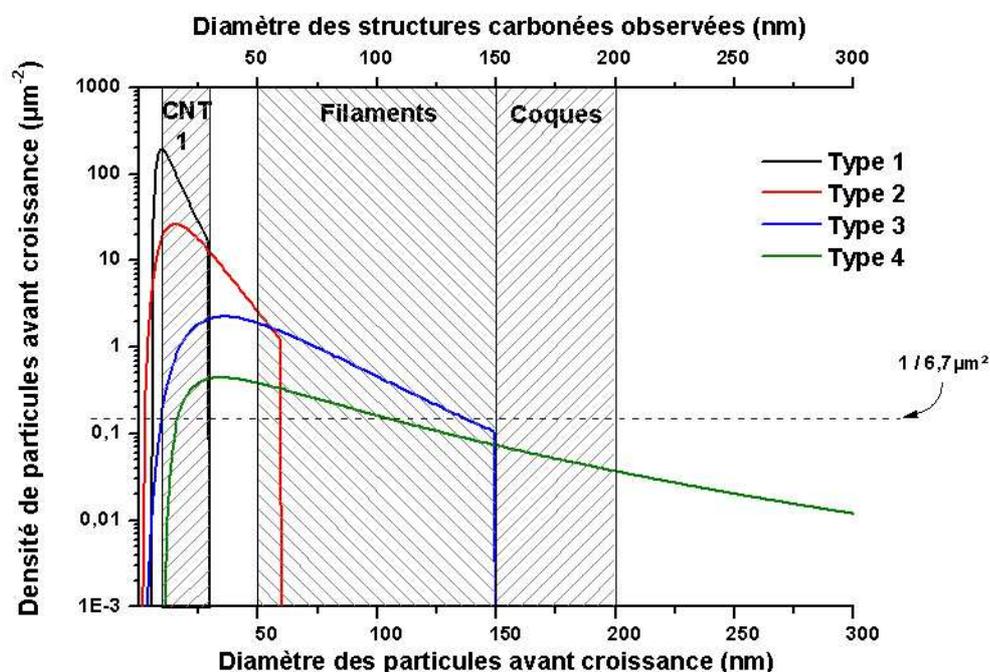


Figure 3-3-2-1 Distribution des diamètres de particules catalytiques avant croissance pour les quatre types de populations et plages de diamètres des structures carbonées observées. Les nanotubes issus d'une croissance secondaire ne sont volontairement pas représentés. La densité représentée en pointillée correspond à une particule en moyenne sur la surface observée au microscope électronique avec un grandissement de 40kx.

Un seuil d'observation est introduit sur cette figure dans le but de distinguer les particules suffisamment denses pour être observées sur une image MEB de grandissement 40kx (l'angle de tilt de 20° a été pris en compte pour le calcul de la surface observée : $6,7\mu\text{m}^2$) et les autres. Le critère d'observabilité discuté dans ce qui suit fait référence à cette limite.

Cette figure, complétée par les données du tableau précédent (Tableau 3-3-2-1), démontre que le diamètre des structures carbonées synthétisées ne correspond pas directement au diamètre des particules catalytiques présentes à la surface de l'échantillon.

En effet, bien que le diamètre des particules de la population de type 1 coïncide raisonnablement bien avec le diamètre des nanotubes observés (10 à 30nm), plusieurs autres observations sont incompatibles avec une correspondance directe des diamètres de particules et des diamètres de structures carbonées :

- La densité de nanotubes obtenue à partir de la population de type 1 est inférieure à celle obtenue à partir de la population de type 2 alors que dans la gamme de diamètre allant de 10 à 30nm, la population de type 1 est plus représentée.
- La densité de nanotubes obtenue à partir des populations de type 2 et 3 sont semblables alors que dans la gamme de diamètre allant de 10 à 30nm, la population de type 2 est plus représentée.
- Les populations de type 2 et 3 ne fournissent pas de filaments visibles alors que des particules dont le diamètre est compatible avec celui des filaments existent en densité observable au sein de ces populations.
- La population de type 4 fournit des coques observables alors que les particules de cette population dont le diamètre est supérieur à 150nm sont en densité inférieure au seuil d'observabilité.
- Aucune structure carbonée de diamètre inférieur à 10 nm n'est observée alors que des particules de cette gamme de diamètre existent en densité observable, au moins pour la population de type 1.
- Aucune structure carbonée n'est observée dans la gamme de diamètre 30nm – 50nm alors que des particules de cette gamme de diamètre existent en densité observable pour les populations de type 2, 3 et 4.

Une façon cohérente d'interpréter ces résultats consiste à tenir compte de l'ensemble des phénomènes que nous proposons ci-dessous.

1) Le diamètre efficace de particule diminue lors de la croissance de toutes les structures carbonées

En s'appuyant sur la conservation du volume de particule, divers mécanismes peuvent aboutir à cette diminution de diamètre :

- Modification des propriétés physico-chimiques du système { Ni sur TiN } en présence du précurseur carboné, conduisant à des conditions énergétiques de mouillage différentes,
- Contraction de la particule catalytique sous forme quasi sphérique (minimum énergétique) lorsque l'interaction avec le substrat disparaît,
- Elongation et/ou fragmentation de la particule sous l'effet des forces agissant pendant la croissance (uniquement pour les nanotubes).

Ces mécanismes sont illustrés ci dessous (Figure 3-3-2-2) pour les nanotubes.

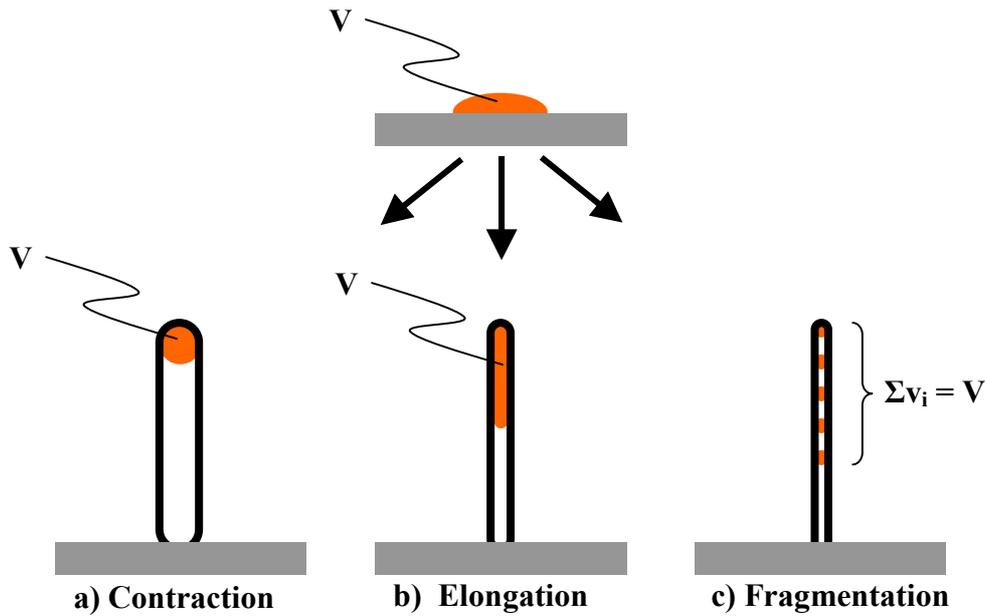


Figure 3-3-2-2 Illustration des mécanismes pouvant aboutir à un diamètre de nanotube inférieur au diamètre de particule catalytique, tout en conservant un volume total V de catalyseur.

Cette hypothèse est compatible avec les caractéristiques structurales mises en évidence par TEM au paragraphe précédent et permet d'expliquer la densité de nanotubes plus importante avec la population de type 2 qu'avec celle de type 1, les densités équivalentes de nanotubes et l'absence de filaments visibles avec les populations de type 2 et 3.

2) Les filaments et coques de carbone s'épaississent pendant la croissance

Pour les filaments et coques de carbone, la précipitation du carbone est moins anisotrope que pour les nanotubes. Il en résulte que le diamètre mesuré est supérieur à celui de la particule catalytique (Figure 3-3-2-3). Cet épaississement peut compenser partiellement, totalement ou même inverser la tendance à la diminution du diamètre de particule proposée ci-dessus.

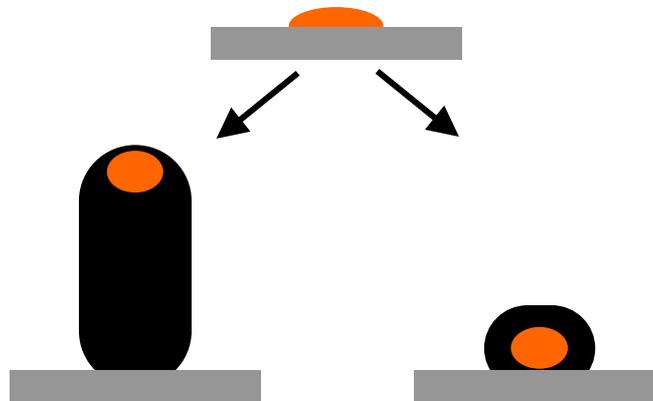


Figure 3-3-2-3 Illustration des mécanismes pouvant aboutir à un diamètre de filament ou coque supérieur au diamètre de particule catalytique.

Cette caractéristique des filaments et coques de carbone permet d'interpréter la présence de coques observables pour la population de type 4 et l'absence de structure carbonée de diamètre compris entre 30 et 50nm.

3) Les particules de diamètre inférieur à 10nm sont inefficaces

Pour des raisons énergétiques, il est possible que, dans certaines conditions les plus petites particules ne permettent pas l'auto organisation du carbone sous forme de feuillets graphitiques. La raison en est que l'énergie élastique accumulée dans la structure augmente avec la courbure des plans graphitiques, elle même imposée par le diamètre (efficace) de la particule catalytique [1,2]. Il se pourrait donc que dans nos conditions de croissance, cette limite soit d'environ 10nm ce qui expliquerait l'inactivité des plus petites particules de la population de type 1.

4) Il existe un diamètre critique de changement de régime nanotube \leftrightarrow filament

Nous avons mis en évidence la coexistence, dans les mêmes conditions de croissance, des deux types de structures carbonées allongées : nanotubes et filaments. Outre les différences structurales et de longueurs, ces deux types d'objets se distinguent par leur diamètre. Ceci suggère que le diamètre initial de particule est un paramètre déterminant pour la synthèse de l'une ou l'autre des structures carbonées. Un diamètre limite de 150nm constituerait, dans nos conditions de croissance, la frontière entre deux mécanismes de croissance distincts, aboutissant aux filaments de carbone pour les diamètres de particule supérieurs à cette limite et aux nanotubes pour les autres.

L'existence d'une telle limite est en bon accord avec la présence de filament de carbone avec la population de type 4 uniquement.

5) Il existe un diamètre critique de changement de régime filament \leftrightarrow coque

Malgré un épaissement semblable lors de la croissance pour les filaments et coques de carbone, les diamètres de coques mesurés sont systématiquement supérieurs ou égaux aux diamètres de filaments mesurés. Ceci suggère à nouveau que le diamètre initial de particule catalytique constitue un paramètre discriminant pour la croissance de filament ou de coque. Dans nos conditions de croissance, compte tenu des diamètres de coques mesurés, on peut estimer à 200nm cette limite de diamètre initial séparant les deux types de structures.

L'influence du diamètre initial de particule catalytique sur le diamètre et le type de structure carbonée issue d'une croissance principale est résumée sur la figure ci-dessous (Figure 3-3-2-4), pour les conditions de croissance mises en œuvre ici. La validité de ce modèle dans d'autres conditions de croissance (température, durée) sera discutée plus loin.

[1] Tibbets, J. of Cristal Growth 66 (1984) 632

[2] Kuznetsov *et al.*, Phys. Rev. B 64 (2001) 235401

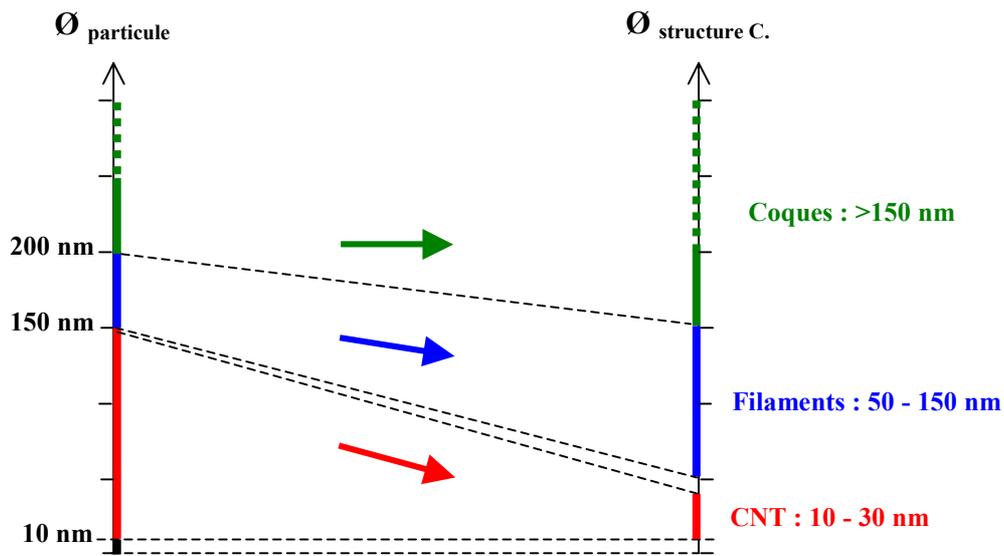


Figure 3-3-2-4 Modèle de correspondance entre diamètre de particule et diamètre de structure carbonées issues d'une croissance principale en accord avec les observations.

Structures carbonées issues d'une croissance secondaire (nanotubes)

Des nanotubes de diamètre inférieur à 10 nm ont été observés sur les échantillons présentant des populations de particules de type 2, 3 et 4. Dans tous les cas, ces nanotubes ont été associés à une structure carbonée de diamètre plus important : nanotube ou filament. Ces observations indiquent que les particules catalytiques dont le diamètre est inférieur ou égal à 30 nm (population de type 1) n'aboutissent pas, dans nos conditions, à la croissance secondaire de nanotubes de faible dimension. Si l'on se rapporte au mécanisme de croissance de ce type de structure, proposé au paragraphe 3.2.1., on en déduit que les contraintes et déformations subies par les particules catalytiques lors de la croissance sont d'autant plus importantes que leur diamètre est important. Les plus petites particules ne se fragmenteraient donc pas en particules de taille inférieure, empêchant ainsi la croissance secondaire de nanotubes.

Cependant, contrairement au cas de la croissance principale, ces résultats démontrent que la croissance secondaire de nanotubes de diamètre inférieur à 10 nm est possible dans nos conditions de croissance. Deux causes possibles, compatibles entre elles, peuvent être évoquées pour interpréter cette différence :

- les mécanismes de croissance principale et secondaire, et donc les conditions énergétiques à remplir, sont différents pour la croissance principale et la croissance secondaire de nanotubes,
- les conditions physico-chimiques dans lesquelles se trouvent les particules catalytiques sont différentes pour les particules supportées par le substrat et pour les fragments de particules supportées par la particule dont elle sont issues.

Quoi qu'il en soit, nous avons mis en évidence la possibilité de synthétiser des nanotubes de très faible diamètre à partir de particules catalytiques de diamètre environ dix fois supérieur.

Récapitulatif

A l'issu de cette étude sur les liens entre diamètre de particule, diamètre et type de structure carbonée, les point suivants ont été établis pour les conditions de croissance mises en œuvre ici (600°C, 30 secondes de croissance):

- Les particules de diamètre initial inférieur à 10nm sont inefficaces pour la croissance de structures carbonées.
- Les particules de diamètre initial compris entre 10 et 30nm catalysent la croissance principale de nanotubes de carbone de diamètre compris entre 10 et 30nm.
- Les particules de diamètre initial compris entre 30 et 150nm catalysent la croissance principale de nanotubes de carbone de diamètre compris entre 10 et 30nm et la croissance secondaire de nanotubes de carbone de diamètre inférieur à 10nm.
- Les particules de diamètre initial compris entre 150 et 200nm catalysent la croissance de filaments de carbone de diamètre compris entre 50 et 150nm et la croissance secondaire de nanotubes de carbone de diamètre inférieur à 10nm.
- Les particules de diamètre initial supérieur à 200nm catalysent la croissance de coques de carbone de diamètre supérieur à 150nm.

3.3.2.2. Influence de la température de croissance

Nous allons maintenant considérer les effets de la température de croissance sur la morphologie des structures carbonées synthétisée par CVD thermique dans la gamme de température allant de 440°C à 650°C.

Au chapitre 2, nous avons mis en évidence que la population de particules catalytiques obtenue par démouillage pouvait être modifiée par le paramètre température dans cette gamme. Pour nous affranchir de cet effet, nous allons considérer pour cette étude une série d'échantillons en couche pleine Ni₃Ch/Si dont la population de particules de type 3 est stable dès 440°C (Cf § 2.2.4.3.). Les diamètres initiaux de particules catalytiques couvrent donc la gamme allant de 5 à 200nm. Pour ces essais, la durée de croissance a été fixée à 60 secondes. Les observations de ces échantillons en microscopie électronique à balayage après croissance CVD à 440°C, 490°C, 545°C, 600°C et 655°C sont présentées ci-dessous (Planche 3-3-2-2). La colonne de gauche de cette planche représente des observations réalisées avec un angle de tilt de 45° (grandissement constant de 40kx) et celle de droite regroupe les observations réalisées avec un angle de tilt de 90° (attention : avec des grandissements variables !). Ces observations vont nous permettre d'évaluer les longueurs des structures carbonées synthétisées.

Planche 3-3-2-2 CVD thermique sur échantillons Ni₃Ch/Si à différentes températures
(Cf. remarque p.60)

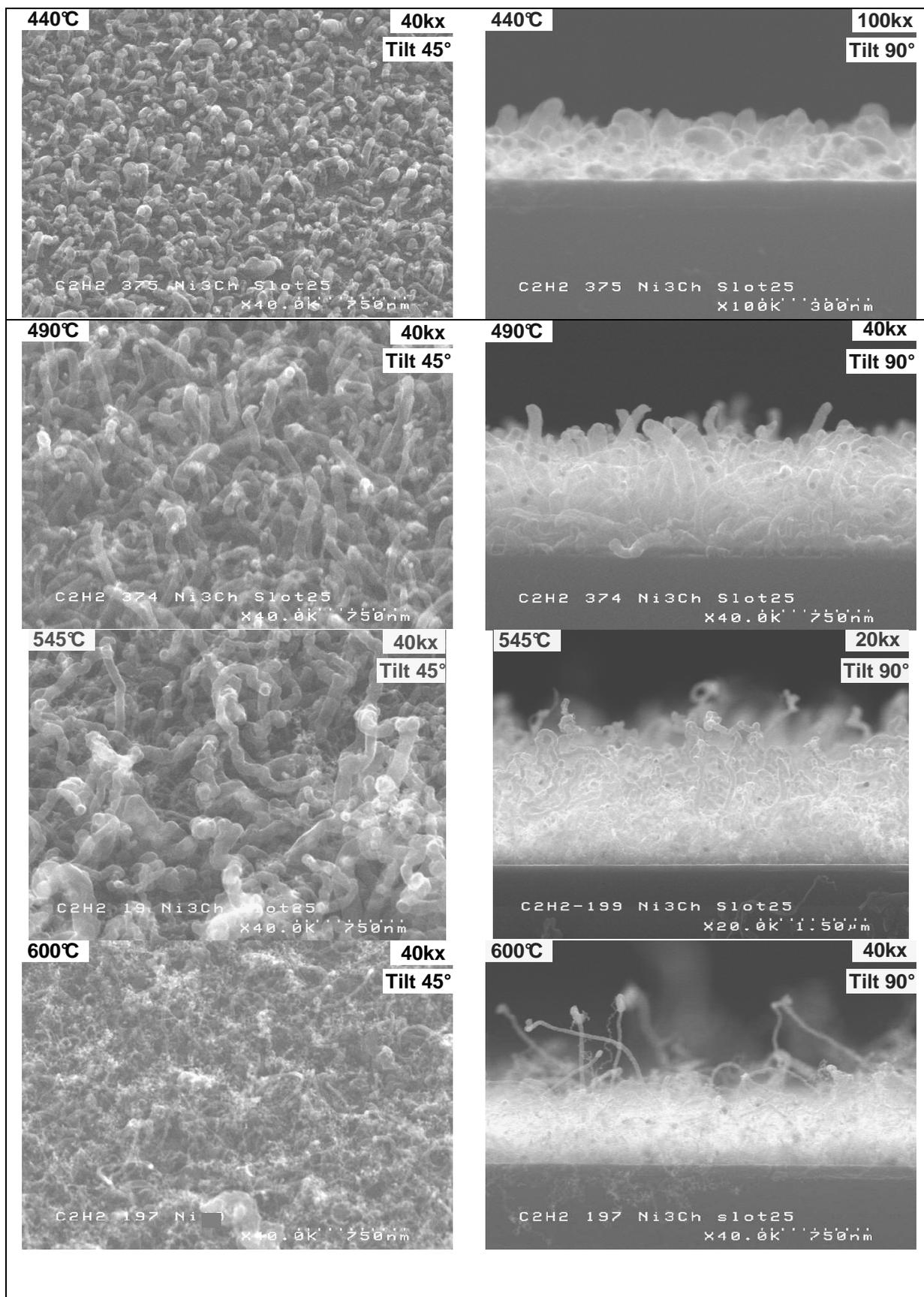
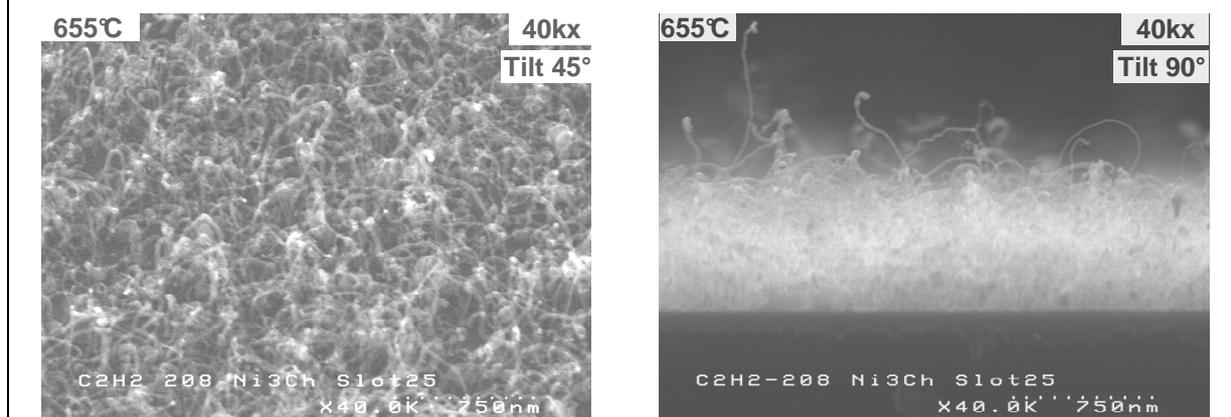


Planche 3-3-2-2 – suite



Un résumé des morphologies de couches carbonées obtenues en fonction de la température de croissance est présenté dans le tableau suivant (Tableau 3-3-2).

Tableau 3-3-2 Composition des couches carbonées obtenues par CVD à partir d'une population de particules catalytiques de type 3 pour différentes températures

Ni3Ch/Si 60sec.	Coques	Gangue	Filaments	Nanotubes	
				Croissance principale	Croissance secondaire
440°C	X		X (forte densité)		
490°C			X (forte densité)		
545°C			X (forte densité)	X (faible densité)	X (faible densité)
600°C			X (faible densité)	X (forte densité)	X (forte densité)
655°C				X (forte densité)	X (faible densité)

Remarque

Mise à part la présence de filaments en faible densité, la composition de la couche carbonée synthétisée à 600°C est en accord avec le résultat du paragraphe précédent obtenue avec une population de particules catalytiques de type 3.

Cette légère différence peut cependant être attribuée aux particules de diamètre compris entre 150 et 200nm, absentes sur l'échantillon de type structure cathodique et présentes sur l'échantillon en couche pleine (Cf. § 2.2.5.). Cette interprétation est en accord avec le diamètre limite de changement de régime nanotubes \leftrightarrow filaments évaluée au paragraphe précédent (150nm). Cette cohérence constitue une indication de validité des résultats de croissance obtenus sur échantillons en couche pleine et sur structures cathodiques. De plus, elle indique que le changement de régime nanotubes \leftrightarrow filaments établi au paragraphe précédent pour une durée de croissance de 30 secondes reste valide pour un temps de croissance de 1 minute.

Structures carbonées issues d'une croissance principale (nanotubes, filaments et coques)

Les images et le tableau ci-dessus mettent en évidence le rôle déterminant de la température pour la morphologie des couches carbonées synthétisées. Cette constatation rejoint les modèles de croissance présents dans la littérature et faisant intervenir systématiquement une étape thermiquement activée de diffusion du carbone (Cf. § 1.1.).

De plus, il apparaît que des températures inférieure à 440°C ne présentent pas d'intérêt, dans nos conditions de croissance, pour la synthèse de structures carbonées allongées : à cette température les filaments sont à peine distinguables des coques de carbone.

Cependant, ces résultats indiquent également que l'effet de la température ne se limite pas à une influence sur la cinétique de la croissance, ce qui se traduirait uniquement par des longueurs croissantes avec la température : le type de structures carbonées, leur diamètre et leur distribution de longueurs varient aussi avec la température. Dans le but de préciser l'impact de ce paramètre sur le résultat de la croissance, nous avons représenté ci-dessous la dépendance des diamètres et types de structures carbonées synthétisées (Figure 3-3-2-5) ainsi que de différentes longueurs mesurées (Figure 3-3-2-6) en fonction de la température.

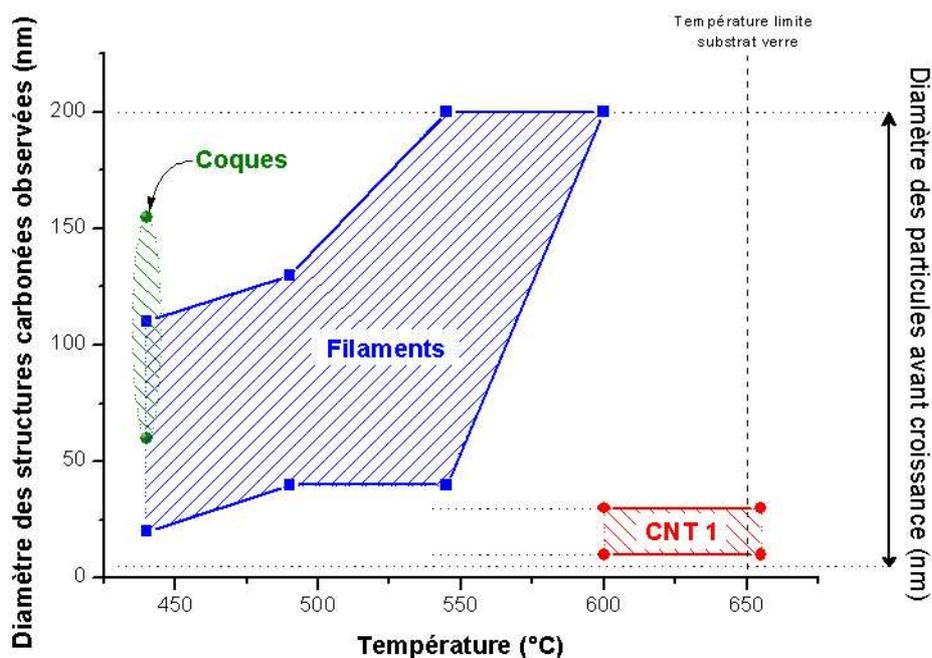


Figure 3-3-2-5 Diamètres et types de structures synthétisées à partir d'une population de particules de type 3 en fonction de la température de croissance.

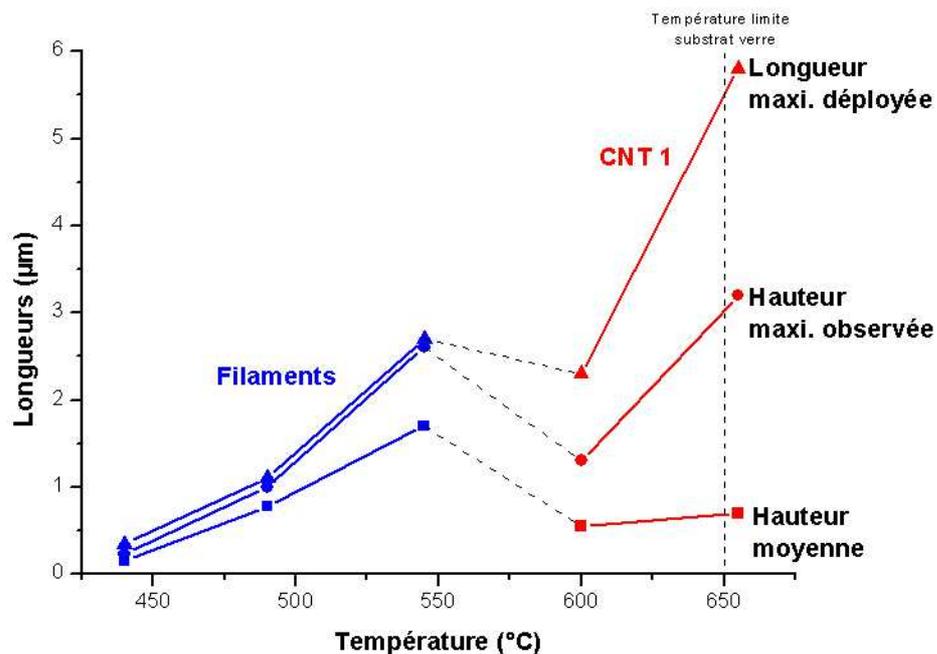


Figure 3-3-2-6 Longueur déployée, hauteur moyenne et maximale par rapport au substrat et types de structures synthétisées à partir d'une population de particules de type 3 en fonction de la température de croissance.

Ces résultats révèlent plusieurs phénomènes :

- Il existe une température limite de changement de régime de croissance, comprise entre 550 et 600°C, séparant la croissance de filaments (aux basses températures) et celle de nanotubes (aux hautes températures).
- Pour chacun des deux régimes de croissance, une augmentation de température produit une augmentation des longueurs.
- Pour le régime 'filaments', l'augmentation de température s'accompagne aussi d'une augmentation de diamètre.
- Pour le régime de croissance 'nanotubes', le diamètre des nanotubes est insensible à l'augmentation de température.
- Le passage du régime de croissance 'filaments' au régime 'nanotubes' s'accompagne d'une diminution des longueurs, malgré l'augmentation de température de 550 à 600°C.
- La dispersion des longueurs et le 'potentiel de déploiement' (différence entre la hauteur au dessus du substrat et la longueur totale) sont beaucoup moins marqués pour les filaments que pour les nanotubes.

Nous ne tenterons pas d'explicitier ici les mécanismes de croissances à l'origine des phénomènes énumérés ci-dessus.

Nanotubes issus d'une croissance secondaire

La croissance secondaire de nanotubes ne se manifeste qu'à partir de 545°C. A cette température elle concerne essentiellement les filaments de carbone et reste assez rare. A 600 et 655°C en revanche, ce sont les nanotubes issus d'une croissance principale qui supportent des nanotubes issus d'une croissance secondaire. Cependant l'abondance de nanotubes issus

d'une croissance secondaire n'est pas directement reliée à la température : le phénomène est plus marqué à 600°C qu'à 545 ou 655°C.

Sans tenter d'élucider ce comportement, nous retiendrons donc que les structures carbonées issues d'une croissance principale, synthétisées à partir de 545°C, peuvent être prolongées par des nanotubes de diamètres inférieur ou égal à 10nm et de longueur semblable à celle de la structure principale. De telles structures présentent donc une longueur pouvant être le double de celle des structures principales et un rayon jusqu'à 10 fois inférieur : leur rapport d'aspect peut donc être multiplié par un facteur 20.

Récapitulatif

Cette étude nous a permis de mettre en évidence les points suivants :

- Les nanotubes de carbones, structures carbonées présentant les plus forts rapports d'aspect, n'apparaissent dans nos conditions de croissance qu'à partir d'une température de changement de régime de croissance, comprise entre 545 et 600°C, que nous noterons T_{nf} .
- Jusqu'à cette température de changement de régime, les structures synthétisées sont des filaments de carbone.
- Les nanotubes présentant les plus forts rapports d'aspect sont synthétisées à plus haute température.
- La dispersion des longueurs est beaucoup plus importante pour les nanotubes que pour les filaments.
- A partir de 545°C, le phénomène de croissance secondaire apparaît, pouvant accroître de façon importante le rapport d'aspect de certaines structures carbonées.

Enfin, concernant le diamètre limite de changement de régime nanotubes \leftrightarrow filaments mis en évidence au paragraphe précédent (150nm à 600°C), cette étude a démontré que sa valeur est fonction de la température : à 545°C sa valeur est quasi nulle puisque quasiment aucun nanotube n'est synthétisé, tandis qu'à 655°C elle est supérieure à 200nm puisque aucun filament n'est synthétisé.

3.3.2.3. Influence du temps de croissance

Dans l'hypothèse où le régime de croissance des structures carbonées est un régime permanent, la durée de croissance est un paramètre déterminant pour la longueur de ces structures. Afin de tester cette hypothèse, nous avons réalisé une série d'essais pour lesquels seul le temps de croissance a été modifié.

Les échantillons utilisés pour cette étude sont de type Ni₃Ch/Si, identiques à ceux utilisés au paragraphe précédent pour l'étude de l'influence de la température. Trois durées de croissance différentes ont été testées sur ces échantillons : 30sec, 1min et 5min. La température de croissance était de 600°C pour ces essais.

Les observations en microscopie électronique à balayage concernant l'essai d'une minute de croissance ont déjà été évoquées ci-dessus et font partie des résultats présentés par la planche 3-3-2-2. Les autres observations sont présentées ci-dessous (Planche 3-3-2-3). Les tendances constatées sont résumées dans le tableau suivant (Tableau 3-3-2-3).

Planche 3-3-2-3 CVD thermique sur échantillons Ni₃Ch/Si à 600°C pendant différents temps de croissance (Tilt 45° et 90° ; G = 40kx et 100kx) (Cf. remarque p.60)

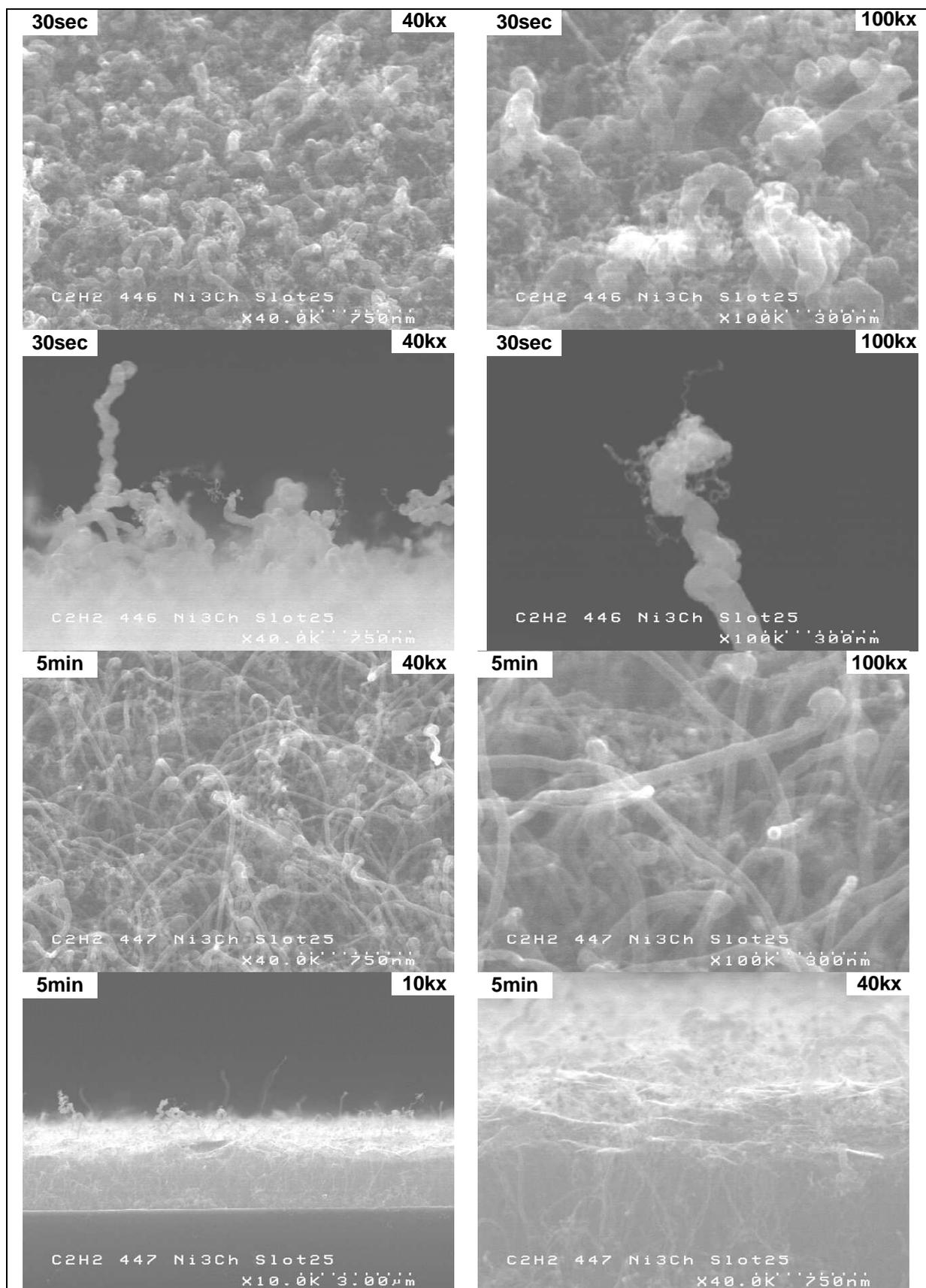


Tableau 3-3-2-3 Composition des couches carbonées obtenues par CVD à partir d'une population de particules catalytiques de type 3 pour différentes températures

Ni3Ch/Si 600°C	Coques	Gangue	Filaments	Nanotubes	
				Croissance principale	Croissance secondaire
30 sec			X (forte densité)	X (faible densité)	X (forte densité)
1 min			X (faible densité)	X (forte densité)	X (forte densité)
5 min		X	X (faible densité)	X (forte densité)	X (faible densité)

Au vu de ces résultats, on remarque que l'augmentation de la durée de croissance ne se traduit pas seulement par une augmentation des longueurs de structures carbonées : la composition de la couche évolue au cours du temps. En particulier, pour un temps de croissance de 5 minutes, un film suspendu recouvre les nanotubes et filaments de carbone : il s'agit d'une gangue de carbone résultant sans doute de l'accumulation d'un dépôt carboné non catalytique (Cf. § 3.3.1.).

Ces évolutions révèlent des cinétiques de croissance différentes pour chaque type de structure carbonée observé. Nous allons dans ce qui suit préciser ces différences de cinétiques de croissance.

Structures carbonées issues d'une croissance principale (nanotubes, filaments)

Les graphes ci-dessous représentent l'influence du temps de croissance sur le diamètre et le type (Figure 3-3-2-7) ainsi que sur les longueurs (Figure 3-3-2-8) de structures carbonées observées issues d'une croissance principale.

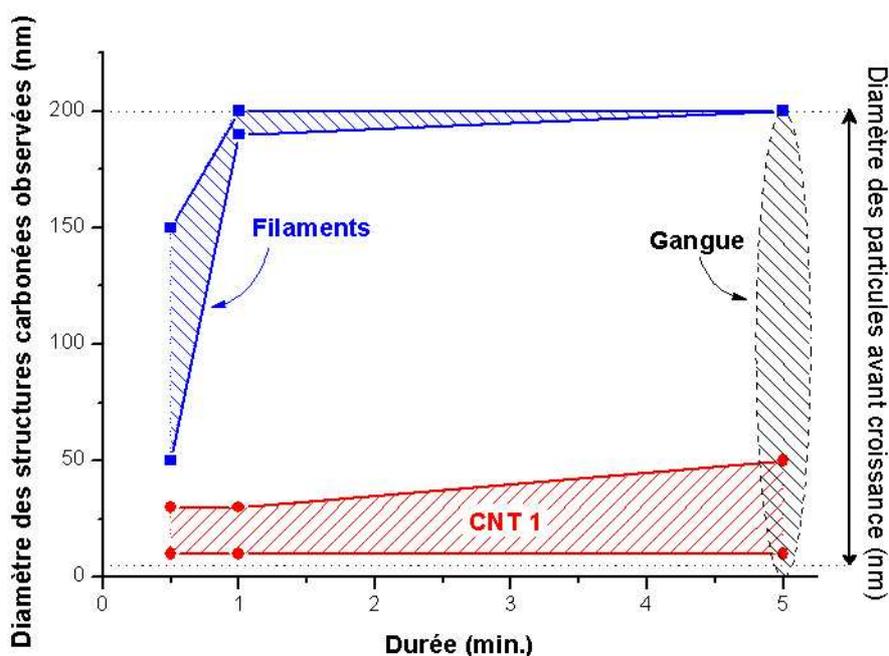


Figure 3-3-2-7 Diamètres et types de structures synthétisées à 600°C à partir d'une population de particules de type 3 en fonction de la durée de croissance.

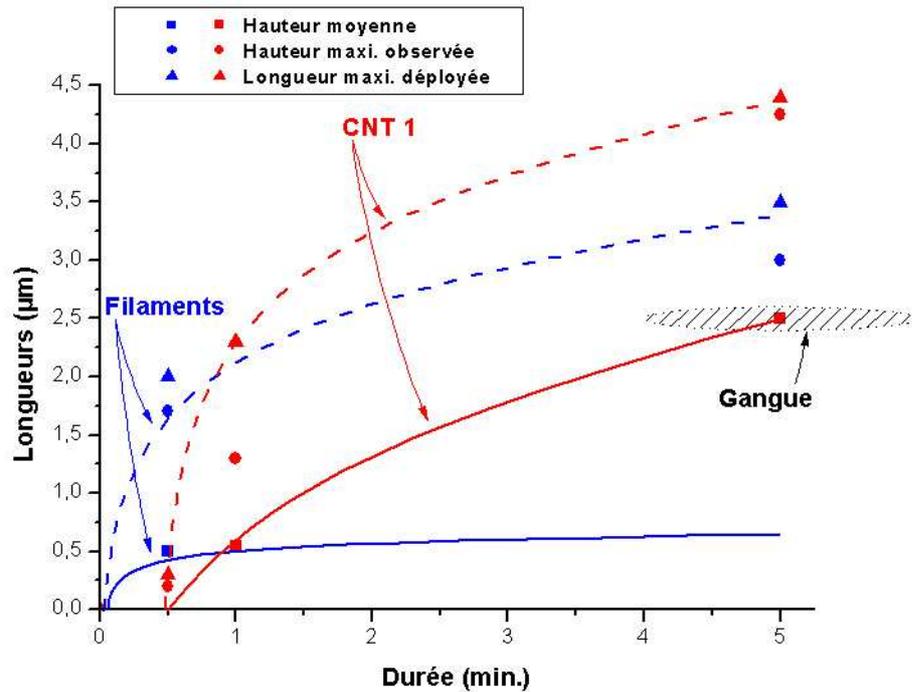


Figure 3-3-2-8 Longueur déployée (en pointillés), hauteur moyenne (en traits pleins) et maximale par rapport au substrat pour les filaments (en bleu) et les nanotubes (en rouge) synthétisés à 600°C à partir d'une population de particules de type 3 en fonction de la durée de croissance. Les courbes tracées sont des repères visuels en accord avec les cinétiques de croissance proposées.

Concernant l'influence de la durée de croissance sur le diamètre des structures carbonées, la Figure 3-3-2-7 indique que cet effet est minime.

En revanche, le type de structure observée est fortement influencé par la durée de croissance : pour des temps inférieurs à 1 min., les filaments sont majoritaires et présentent des longueurs supérieures à celle des (rares) nanotubes observés. Au contraire, pour des durées de croissance supérieures ou égales à 1 minute, ce sont les nanotubes qui sont majoritairement observés et qui présentent les longueurs les plus importantes. Cette évolution peut être interprétée comme résultant de deux cinétiques de croissance différentes pour les nanotubes et les filaments.

Pour ce qui est des filaments, on peut décrire cette cinétique de la façon suivante :

- La croissance des filaments débute dès l'introduction du gaz précurseur dans le réacteur (instant $t = 0$),
- Pendant une trentaine de seconde, la vitesse de croissance des filaments est en moyenne de $1\mu\text{m}/\text{min}$. et peut atteindre $4\mu\text{m}/\text{min}$ pour certains filaments,
- Au delà de cette durée, la vitesse de croissance des filaments ne dépasse pas $0,2\mu\text{m}/\text{min}$.

En ce qui concerne les nanotubes, le scénario est différent :

- Pendant les premières secondes qui suivent l'introduction du gaz précurseur dans le réacteur, la croissance de nanotubes n'a pas lieu,
- Après une trentaine de secondes, la croissance de nanotubes débute à une vitesse moyenne de l'ordre de $1\mu\text{m}/\text{min}$ et pouvant atteindre $5\mu\text{m}/\text{min}$ pour certains nanotubes,

- Au delà d'une minute de croissance (à partir de l'instant $t = 0$), la croissance des nanotubes se poursuit à une vitesse ne dépassant pas $0,5\mu\text{m}/\text{min}$.

Selon ce modèle, les longueurs de nanotubes dépassent celles des filaments au bout d'un temps de croissance compris entre 30 secondes et 1 minute, ce qui explique l'évolution morphologique observée. Pour des temps de croissance supérieurs à une minute, la plupart des filaments seraient recouverts par les nanotubes et deviendraient donc inobservables.

L'origine physique de ces différences de cinétique est à rapprocher des mécanismes de croissance sans doute différents pour les nanotubes et les filaments. Ces considérations dépassent le cadre de notre étude et ne seront donc pas abordées ici.

Remarque

Cette interprétation permet d'expliquer les résultats obtenus avec cette série d'échantillon. En revanche, elle ne semble pas directement cohérente avec le résultat présenté au paragraphe 3.3.2.1. concernant la croissance à 600°C pendant 30sec. à partir d'une population de particule de type 3 (échantillon Ni10Ch/CA) : aucun filament n'était visible sur cet échantillon et des nanotubes étaient présents en forte densité. Cependant, cet échantillon n'était pas strictement identique à celui étudié ici.

Une première différence concerne la population de particules catalytiques : aucune particule de diamètre compris entre 150 et 200nm n'était présente sur l'échantillon Ni10Ch/CA considéré au paragraphe 3.3.2.1. La présence de filaments sur l'échantillon Ni3Ch/Si étudié ici est donc en accord avec le diamètre limite de changement de régime nanotubes \leftrightarrow filaments évalué au paragraphe 3.3.2.1. (150nm) à partir d'échantillon de type structure cathodique. Cette conclusion constitue à nouveau une indication de validité des résultats de croissance obtenus sur échantillons en couche pleine et sur structure cathodique.

Toutefois, cette différence ne permet pas d'interpréter la présence en densité importante de nanotubes sur l'échantillon de type structure cathodique après 30 secondes de croissance. On peut alors attribuer ce résultat au pré-procédé plasma subit par cet échantillon uniquement : les conditions physico-chimiques des particules seraient modifiées par ce traitement ce qui aurait pour conséquence de réduire ou d'annuler le temps de latence précédant la croissance des nanotubes.

Nanotubes issus d'une croissance secondaire

Des nanotubes issus d'une croissance secondaire sont observables sur tous les échantillons de cette série.

Cependant, leur densité est plus importante pour les temps de croissance de 30 secondes et 1 minute. Cette constatation rejoint les conclusions du paragraphe 3.3.2.1. selon lesquelles les diamètres de particules importants sont favorables à la croissance secondaire de nanotubes. En effet, les nanotubes issus d'une croissance secondaire sont observés principalement dans les conditions telles que les filaments ne sont pas (30 secondes de croissance) ou sont peu (1 minute de croissance) recouverts par les nanotubes. Les filaments sont donc des supports privilégiés pour la croissance secondaire de nanotubes de carbone

Récapitulatif

Suite à cette étude sur l'influence du temps de croissance sur la morphologie des couches carbonées synthétisées, nous avons mis en évidence les points suivants :

- La croissance des nanotubes est précédée, dans nos conditions de croissance, d'un temps de latence d'environ 30 secondes pendant lequel la croissance n'a pas lieu.
- Pour la croissance de filaments de carbone, ce temps de latence est inférieur ou nul.
- La vitesse de croissance des nanotubes est supérieure à celle des filaments.
- La vitesse de croissance des nanotubes et filaments décroît au cours du temps.
- Au bout d'un temps de croissance compris entre 1 et 5 minutes, une gangue de carbone non catalytique recouvre les nanotubes (sauf quelques uns dont la longueur est supérieure à la moyenne).
- La morphologie des couches carbonées est donc dominée par des filaments pour des durées inférieures ou égale à 30 secondes, par des nanotubes pour des durées de l'ordre de 1 minute et par quelques nanotubes dépassant d'une gangue de carbone pour des durées de l'ordre de 5 minutes.

3.3.2.4. Synthèse des résultats et conditions favorables pour l'émission froide d'électrons

Dans le but d'utiliser les couches carbonées synthétisées comme couches émissives dans les écrans FED, il paraît naturel de mettre en oeuvre des conditions de croissance favorables aux structures carbonées les plus à même de constituer de bons émetteurs, c'est à dire celles présentant les plus forts rapports d'aspect : les nanotubes. Si l'on s'en tient à ce critère et en s'appuyant sur les résultats que nous venons d'établir, les conditions de choix sont celles regroupées dans le tableau suivant (Tableau 3-3-2-4)

Tableau 3-3-2-4 Conditions nécessaires et suffisantes à la croissance de nanotubes de carbone par CVD selon le procédé décrit au chapitre 1.

Diamètres de particules	Température de croissance	Durée de croissance
10 à 150nm	$T > T_{nf}$; ($545^{\circ}\text{C} < T_{nf} < 600^{\circ}\text{C}$)	$\geq 1\text{min}$ (ou $\geq 30\text{sec. avec PPP}$)

Cependant, pour ce qui est des diamètres de particules catalytiques, ces conditions ne sont pas restrictives pour la réalisation de couches carbonées émissives. En effet, la présence, en plus des nanotubes, de filaments et/ou de coques de carbone ne constitue pas, à priori, une cause d'inefficacité du point de vue de l'émission de champ. L'impact de la présence de particules de diamètre non compris entre 10 et 150nm sera une diminution de la densité de nanotubes au profit d'autres types de structures : cette diminution de densité, comme évoqué au chapitre 1.3, peut avoir un effet positif ou au contraire négatif (effet d'écrantage) sur les propriétés émissive de la couche.

De plus, certains filaments de carbone, issus de particules de diamètre compris entre 150 et 200 nm ont un rapport d'aspect pouvant atteindre 100 : ce type de structure peut aussi constituer des émetteurs efficaces.

Enfin, des structures allongées de très faible diamètre (<10nm) peuvent être obtenues à partir de particules catalytiques de diamètre compris entre 30 et 200nm par croissance secondaire de nanotubes prolongeant une structure carbonée (nanotube ou filament) existante.

Ainsi, une population de particules couvrant un domaine de diamètres plus large que celui strictement adapté à la croissance de nanotubes peut, du point de vue de l'émission de champ, s'avérer toute aussi intéressante. Ce résultat constitue une indication de la robustesse du procédé CVD vis à de la population de particules catalytiques pour la réalisation de couches carbonées comprenant des émetteurs potentiels. Il apparaît donc que la préparation, par des moyens coûteux (tels que la lithographie électronique), de populations de particules mono disperses et/ou très reproductibles, n'est pas nécessaire dans nos conditions de croissance à la réalisation de couches comportant des émetteurs potentiels.

Au contraire, pour les paramètres température et durée de croissance, les conditions nécessaires et suffisantes à l'obtention de nanotubes (Tableau 3-3-2-5) doivent être restreintes pour se plier aux contraintes de l'intégration aux écrans FED :

- La température de croissance doit être minimale et, en tous cas, inférieure à la température maximale supportée par le substrat en verre borosilicate. On se placera donc idéalement entre la température critique de changement de régime nanotubes \leftrightarrow filament ($545 < T_{nf} < 600$) et 650°C .
- La croissance ne doit pas non plus provoquer de court circuit. La longueur des structures carbonées ne doit donc pas dépasser la distance qui sépare leur support et la grille (environ $5\mu\text{m}$ pour les structures cathodiques considérées ici) et la croissance ne doit pas non plus s'accompagner du dépôt d'un film carboné non catalytique (indiqué par la présence d'une gangue de carbone).

Pour le procédé CVD étudié ici, les conditions favorables à l'intégration de couches carbonées aux écrans FED, comportant des nanotubes, se ramènent donc à celles présentées ci-dessous (Tableau 3-3-2-5).

Tableau 3-3-2-5 Conditions favorables à l'intégration aux écrans FED de couches carbonées comportant des nanotubes de carbone par CVD selon le procédé décrit au chapitre 1.

Diamètres de particules	Température de croissance	Durée de croissance
Toute population représentée dans la gamme [10nm ; 150nm]	$T_{nf} < T < 630^{\circ}\text{C}$ ($545^{\circ}\text{C} < T_{nf} < 600^{\circ}\text{C}$)	1min (ou 30sec. avec PPP)

En définitive, nous avons démontré que la technique de démouillage associée à un procédé de croissance CVD permet d'intégrer des structures carbonées à fort rapport d'aspect sur des écrans FED. De plus nous pouvons affirmer qu'un diamètre modal minimum de l'ordre de 10nm et une température minimale de démouillage de l'ordre de 500°C ne constituent pas des contraintes pour le procédé d'élaboration des couches émissives : les plus petites particules et les plus basses températures sont peu propices à la croissance d'émetteurs potentiels.

On peut toutefois se poser la question suivante :

L'association du démouillage et de la CVD thermique représente-t-elle le procédé d'élaboration le mieux adapté à l'émission de champ ?

Ou, en d'autre termes :

La forte dispersion des particules catalytiques constitue-t-elle un avantage ou un inconvénient pour la réalisation par CVD de couches carbonées émissives ?

Et

Les couples {densité ; diamètres} imposés par la conservation de la matière lors du démouillage sont ils les mieux adaptés à la croissance CVD de couches carbonées émissives ?

Nous allons dans ce qui suit nous intéresser à la croissance CVD à partir de particules catalytiques obtenues par d'autres techniques que le démouillage simple, plus contraignantes, mais qui nous permettront de disposer de populations moins dispersées et dont la densité et la dimension des particules sont indépendantes. Nous pourrons alors, d'une part, vérifier le caractère général des conclusions que nous venons de tirer et, d'autre part, disposer d'échantillons qui, au chapitre 4, nous permettront de répondre aux questions qui viennent d'être posées.

3.3.3. Croissance sur particules obtenues par gravure humide post-démouillage

Nous avons vu au chapitre 2 qu'il est possible d'obtenir par gravure humide d'une population de particules de type 4, une série d'échantillons pour lesquels la densité est progressivement réduite d'un facteur 2,5 et surtout, qui diffèrent les uns des autres par une disparition progressive des plus grosses particules (Cf. § 2.3.). Nous allons considérer ici le résultat d'une croissance CVD réalisée sur cette série d'échantillons.

Pour cette étude, dix échantillons en couche pleine de type Ni10/verre ont d'abord subi un recuit de démouillage à 630°C, puis ont subi une gravure humide de durée allant de 1 à 10 minutes (résultats présentés au § 2.3.).

Ces échantillons (accompagné d'un échantillon non gravé) ont ensuite été introduit simultanément dans le réacteur de croissance et ont subi une croissance CVD selon le procédé décrit au chapitre 1 dans les conditions suivantes :

- Pas de pré-procédé plasma,
- Température de croissance de 630°C,
- Durée de croissance de 1 minute.

Structures carbonées issues d'une croissance principale

En se référant aux conclusions du paragraphe précédent et en considérant que la gravure n'affecte que les caractéristiques morphologiques de la population de particule (propriétés physico-chimiques inchangées), on s'attend à observer une raréfaction progressive des structures carbonées issues d'une croissance principale, d'autant plus marquée que leur diamètre est important : les filaments et coques doivent être plus affectés par la gravure que les nanotubes.

Les observations en microscopie à balayage de certains échantillons de cette série, après croissance, à fort grandissement (40kx) et à plus faible grandissement (10kx) sont présentées ci-dessous (Planche 3-3-3-1 et Planche 3-3-3-2 respectivement).

Planche 3-3-3-1 CVD thermique à 630°C sur échantillons Ni10/verre sans (gauche) et avec (droite) 10 minutes de gravure humide post-démouillage à 630°C (Tilt 45°).

(Cf. remarque p.60)

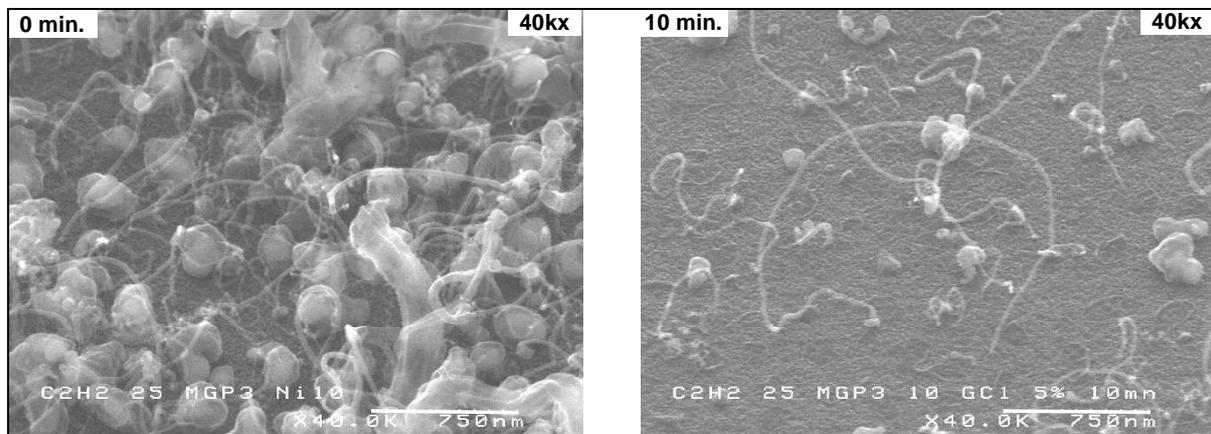
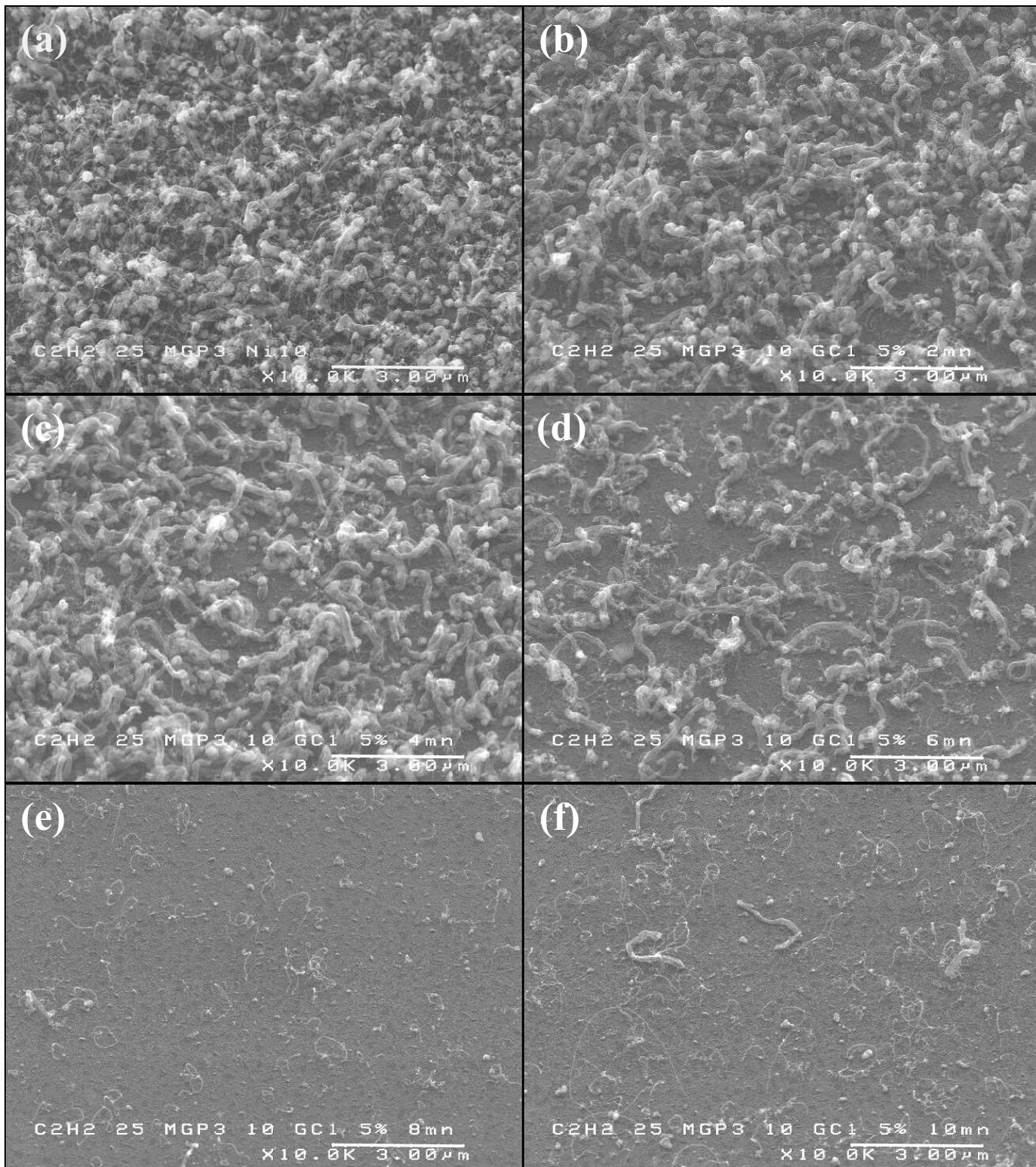
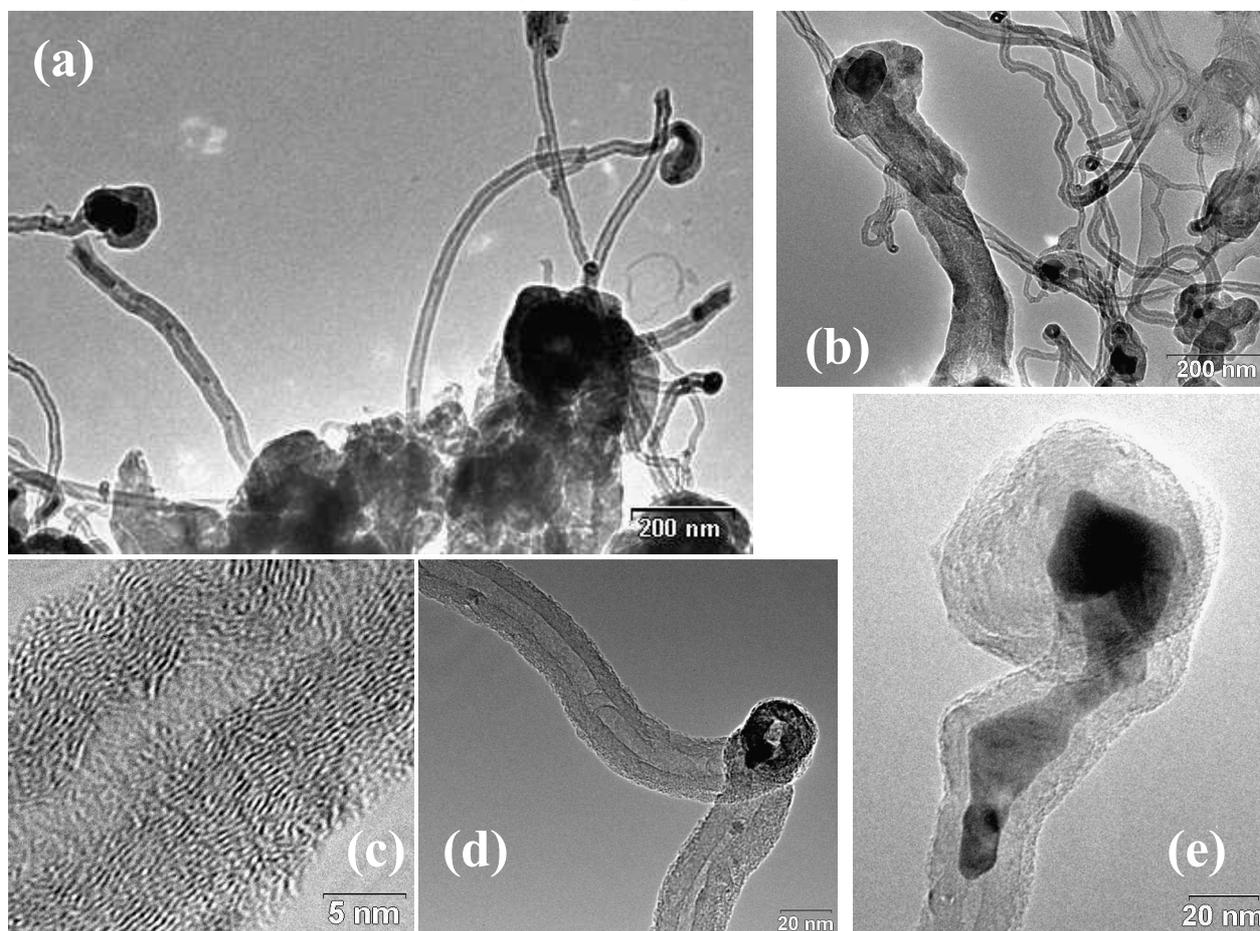


Planche 3-3-3-2 CVD thermique à 630°C sur échantillons Ni10/verre sans (a) et avec 2, 4, 6, 8 et 10 minutes (b, c, d, e et f) de gravure humide post-démouillage à 630°C (Tilt 45° ; Grandissement = 10kx). (Cf. remarque p.60)



Ces observations sont conformes aux prévisions. On peut déjà conclure de ce résultat que la gravure chimique ne détériore pas significativement l'activité catalytique du nickel : la synthèse de nanotubes reste possible après 10 minutes de gravure du catalyseur. Afin de préciser le degré d'insensibilité de l'activité catalytique vis à vis de la gravure chimique, nous avons observé par microscopie électronique en transmission les différentes structures carbonées présentes sur l'échantillon initial et sur celui ayant subi une gravure de 8 minutes. Ces résultats, présentés ci-dessous (Planche 3-3-3-3), révèlent que les caractéristiques structurales et dimensionnelles des dépôts réalisés avec ces deux échantillons, sont semblables. Dans ce qui suit, et notamment au chapitre 4 pour ce qui est des propriétés émissives, nous considérerons donc que la gravure affecte exclusivement la morphologie collective des couches : les caractéristiques individuelles des structures carbonées demeurent inchangées.

Planche 3-3-3-3 Clichés TEM des échantillons Ni10/verre sans (a et c) et avec (b, d et e) 8 minutes de gravure humide post-démouillage à 630°C, puis croissance CVD à 630°C.
(Cf. remarque p.60)



Afin de considérer plus en détail l'effet de la gravure sur la morphologie des couches carbonées, l'évolution de la composition des couches en fonction de la durée de croissance est résumée ci-dessous (Tableau 3-3-3-1). De plus, la figure suivante (Figure 3-3-3-1) présente sur le même graphe l'évolution de la distribution des diamètres de particules en fonction de la durée de gravure et les diamètres limites de changement de régimes établis au paragraphe précédent (Cf. Figure 3-3-2-4 page 148).

Tableau 3-3-3-1 Composition des couches carbonées obtenues par CVD à partir d'une population de particules catalytiques de type 4 ayant subi différents temps de gravure humide

Ni10/verre 630°C 60sec.	Coques	Gangue	Filaments	Nanotubes	
				Croissance principale	Croissance secondaire
0min.	X (forte densité)		X (densité moyenne)	X (forte densité)	
2min.	idem		idem	idem	
4min.	idem		idem	idem	
6min.	X (densité moyenne)		X (faible densité)	X (densité moyenne)	
8min.	idem		X (très faible densité)	idem	
10min.	idem		idem	idem	

Remarque

Cette évolution a été établie à partir d'images MEB de grandissement 10kx car la densité des structures carbonées d'intérêt est trop faible sur ces échantillons pour qu'une image de grandissement 40kx fournisse une caractérisation représentative de la composition moyenne de la population.

Le seuil d'observabilité considéré ici est donc inférieur à celui considéré au paragraphe précédent (la surface couverte par les images de grandissement 10kx avec un angle de tilt de 45° est de 147µm²).

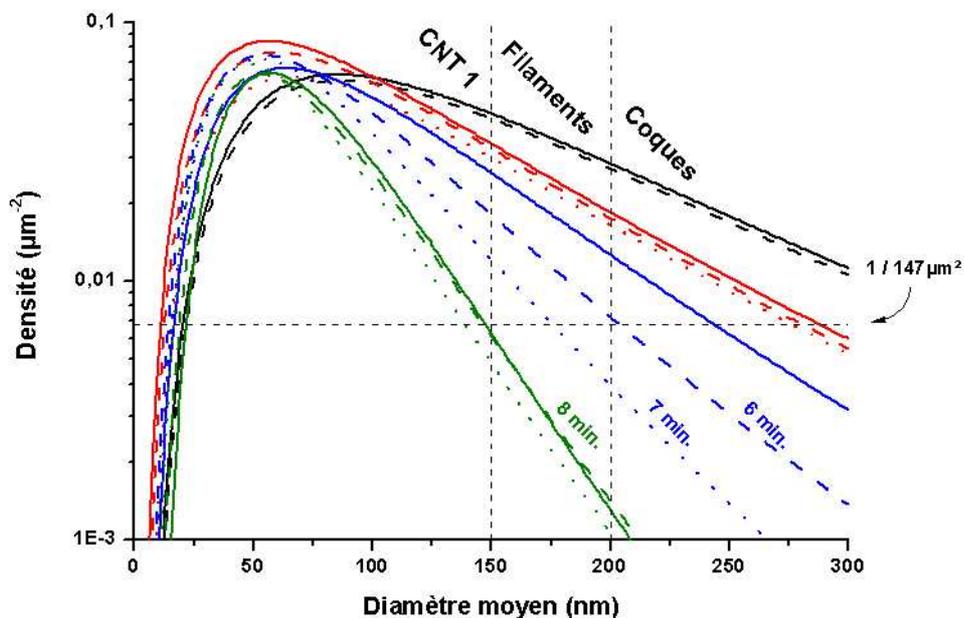


Figure 3-3-3-1 Rappel de l'effet de la gravure sur une population de particules de type 4 et diamètres limites de changement de régime nanotube ↔ filament et filament ↔ coque. Le seuil d'observabilité correspondant à une image MEB de grandissement 10kx est indiqué sur la figure (1/147µm²).

Au vu de ces données, plusieurs constatations confortent les conclusions du paragraphe précédent.

Tout d'abord, l'évolution observée de composition de la couche carbonée est cohérente avec celle de la population de particules catalytiques sous l'effet de la gravure humide et avec les conclusions du paragraphe précédent. En effet, la disparition des filaments et des coques est attendue, sur une image de grandissement 10kx, pour un temps de gravure de 6-7 minutes (Cf. Figure 3-3-3-1). C'est effectivement pour de telles durées de gravure que l'on constate une modification significative de la composition de la couche carbonée.

De plus, le diamètre limite de changement de régime nanotube \leftrightarrow filament coïncide remarquablement bien avec la densité de filaments observée sur les échantillons les plus gravés : la distribution des diamètres de particules intercepte le seuil d'observabilité (correspondant à une occurrence par image) exactement au niveau de cette limite et on observe effectivement un (à quatre) filament(s) sur ces images (images e et f sur Planche 3-3-3-2).

Cependant, la présence de coques observables sur les échantillons les plus gravés, même en faible densité, est en désaccord avec les prévisions. Cette observation peut être interprétée comme une 'résistance' développée par certaines particules de diamètre important. Cette interprétation s'appuie sur le fait que les coques observées sur ces échantillons sont de dimensions semblables à celles observées sur l'échantillon initial (sans gravure). L'origine d'une telle insensibilité à la gravure n'est pas élucidée.

Pour finir, une caractérisation plus fine de l'échantillon initial (0min. de gravure) et de l'échantillon final (10min de gravure) a été effectuée à partir des images MEB. Ces données, présentées ci-dessous (Tableau 3-3-3-2), nous seront utiles pour discuter, au chapitre 4, les résultats d'émission de champ de cette série d'échantillon.

Nous pouvons cependant remarquer d'ores et déjà que les densités de structures carbonées obtenues sont en bon accord avec les densités de particules catalytiques annoncées au chapitre 2 pour ces échantillons (10,5 et 2,2 structures carbonées par μm^2 contre 11,4 et 4,6 particules par μm^2). Cette remarque constitue une indication supplémentaire de la fiabilité des protocoles de caractérisation morphologiques mis en œuvre.

Nanotubes issus d'une croissance secondaire

Seuls quelques très rares nanotubes issus d'une croissance secondaire ont été observés sur les clichés TEM. Cette quasi absence peut être rapprochée de la température de croissance qui, au delà de 600°C, ne semble pas favorable à la croissance de ce type de structure carbonée (Cf. § 3.3.2.2).

Tableau 3-3-3-2 Caractérisation morphologique fine des deux échantillons extrêmes de la série (0 et 10 minutes de gravure) effectuée à partir des images MEB. Le paramètre β_g , caractéristique du rapport d'aspect des structures carbonées, a été défini au chapitre 1 (Cf. équation 1-2-14).

	0min etching				10min etching				
	Length (nm)	Diameter (nm)	β_g	Density (μm^{-2})	Length (nm)	Diameter (nm)	β_g	Density (μm^{-2})	
Narrow CNT	1195	13	132.35	6.40	895	16	85.21	0.90	
	670	16	66.04		475	20	40.32		
	1355	19	105.64		290	20	26.50		
	790	19	65.63		4070	23	237.44		
	1690	20	122.81		1330	23	87.74		
	2475	23	152.28		1265	23	83.95		
	2620	23	160.21		3052	26	164.56		
	1400	24	88.42		695	27	43.22		
	1115	26	67.43		990	27	58.78		
	1625	26	93.99		Narrow CNT 910	29	51.32		
	2180	28	114.19		1130	29	62.00		
	2420	28	125.29		1030	29	57.17		
	850	29	48.36		325	29	21.40		
	830	30	46.00		7280	29	324.74		
	1135	30	60.42		1060	33	52.37		
1335	33	64.07	795	33	40.82				
Medium CNT and thick CNF	865	46	33.01	960	37	43.51	0.03		
	2350	70	54.43	615	40	27.84			
	970	110	17.62	1200	40	49.35			
	980	136	15.01	Thick CNF 1475	108	25.21			
	1445	163	17.69		2195	138		28.65	
	2050	177	21.99		2030	146		25.59	
	1265	200	13.56		2340	192		22.93	
	1080	220	11.20						
Shells	/	80 to 300	/	2.90	Shells	/	70 to 160	/	1.30
Total				10.55					2.23
Total without shells				7.65					0.93

Récapitulatif

Au cours de cette étude nous avons mis en évidence les éléments suivants :

- L'efficacité catalytique des particules et les caractéristiques individuelles des structures carbonées synthétisées ne sont pas affectées par la gravure.
- La gravure humide permet une réduction contrôlée de la densité des structures carbonées présentes à la surface de l'échantillon. Cette réduction affecte essentiellement les structures carbonées allongées de diamètre supérieur à 40 nm (nanotubes et surtout filaments) pour lesquelles la densité peut être réduite d'un facteur 20. Dans une moindre mesure, la densité des nanotubes de diamètre compris entre 10 et 40nm est aussi réduite, d'un facteur pouvant atteindre 7.
- Certaines particules de diamètre important, donnant lieu à la croissance de coques, sont insensibles à la gravure.

- La morphologie des couches carbonées synthétisées est conforme aux conclusions du paragraphe précédent et aux populations de particules catalytiques caractérisées avant croissance.

Cette série d'échantillons nous permettra au chapitre 4 d'étudier l'influence de la densité des coques et filaments (et dans une moindre mesure, des nanotubes) sur les propriétés émissives des couches carbonées.

Cependant, malgré une réduction de la dispersion des diamètres par rapport aux populations de particules obtenues par démouillage simple, ces échantillons ne nous permettent pas d'isoler l'influence de cette dispersion sur la dispersion des rapports d'aspect observée après croissance CVD. De plus, avec cette technique, la densité et le diamètre des particules catalytiques demeurent corrélés, ce qui limite notre champ d'investigation des morphologies de couches carbonées accessibles par CVD.

Dans ce qui suit nous allons tenter de repousser ces limites en considérant la croissance CVD à partir d'agrégats catalytiques.

3.3.4. Croissance sur agrégats catalytiques

Nous allons dans ce paragraphe aborder la croissance de couches carbonées par CVD à partir des populations d'agrégats présentées au chapitre 2 (§ 2.4).

Cette étude va nous permettre d'enrichir les conclusions du paragraphe 3.3.1. en les confrontant au cas de la croissance CVD à partir d'agrégats catalytiques. De plus, les particules que nous allons considérer sont obtenues à température ambiante et, jusqu'à 490°C (au moins), sont quasi mono disperses, de très faible diamètre (3-4nm) et de densité modifiable indépendamment de leur diamètre. La croissance CVD sur ces particules à différentes températures va donc nous permettre de disposer de couches carbonées de morphologie originale qui nous permettront au chapitre 4 de préciser les liens entre morphologie et propriétés émissives.

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons tout d'abord aux agrégats de nickel (§ 3.3.4.1) qui ne diffèrent à priori des catalyseurs obtenus par démouillage que par le mode de dépôt, puis nous présenterons les résultats obtenus à partir d'agrégats de l'alliage PdNi (§ 3.3.4.2) pour lesquels la nature du catalyseur est une variable supplémentaire.

3.3.4.1. Agrégats de nickel

Des couches de nanotubes et filaments de carbone ont été obtenues par le procédé de croissance CVD décrit au chapitre 1 à partir d'agrégats catalytiques de nickel d'épaisseurs équivalentes 0,5nm et 3nm (notées aussi 5Å et 30Å). Pour ces essais, la durée de croissance a toujours été de 1 minute et plusieurs températures de croissance ont été testées : 440°C, 490°C, 545°C et 600°C.

Ces échantillons ont été caractérisés morphologiquement par microscopie électronique à balayage après croissance et les résultats de ces observations sont présentés à la page suivante (Planche 3-3-4-1 pour les agrégats Ni 0,5nm et Planche 3-3-4-2 pour les agrégats Ni 3nm). Les différentes morphologies de couches carbonées obtenues en fonction de la température sont résumées dans les tableaux ci-dessous (Tableau 3-3-4-1 pour les agrégats Ni 0,5nm et Tableau 3-3-4-2 pour les agrégats Ni 3nm).

Remarque :

Pour des raisons de logistique, les échantillons avec agrégats de Ni d'épaisseur équivalente 3nm ayant subi une croissance à 545°C et 600°C n'ont pas pu être caractérisés morphologiquement par MEB.

Planche 3-3-4-1. CVD thermique sur échantillons avec agrégats Ni5Å à différentes températures. (Cf. remarque p.60)

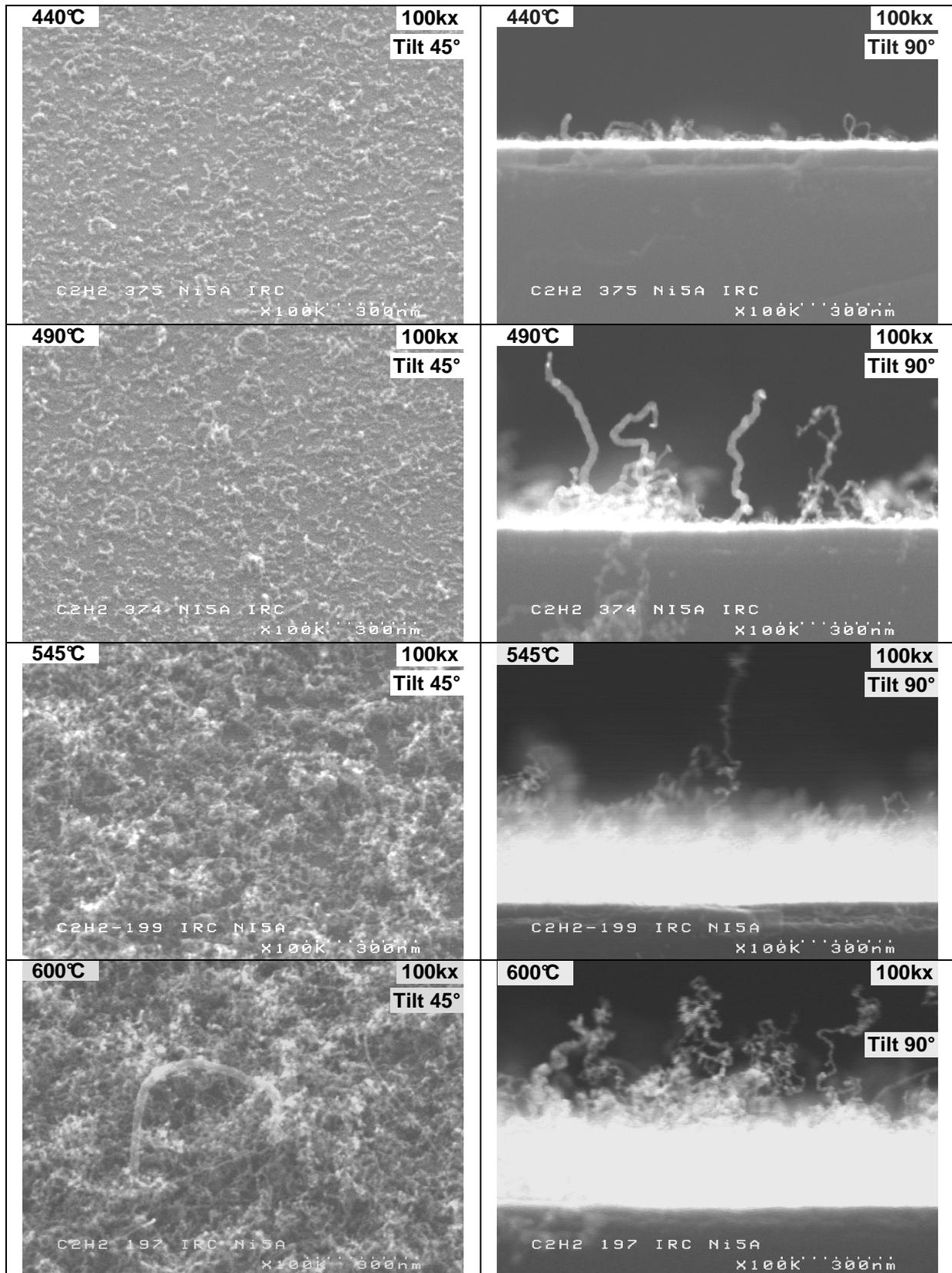


Planche 3-3-4-2. CVD thermique sur échantillons avec agrégats Ni30Å à différentes températures. (Cf. remarque p.60)

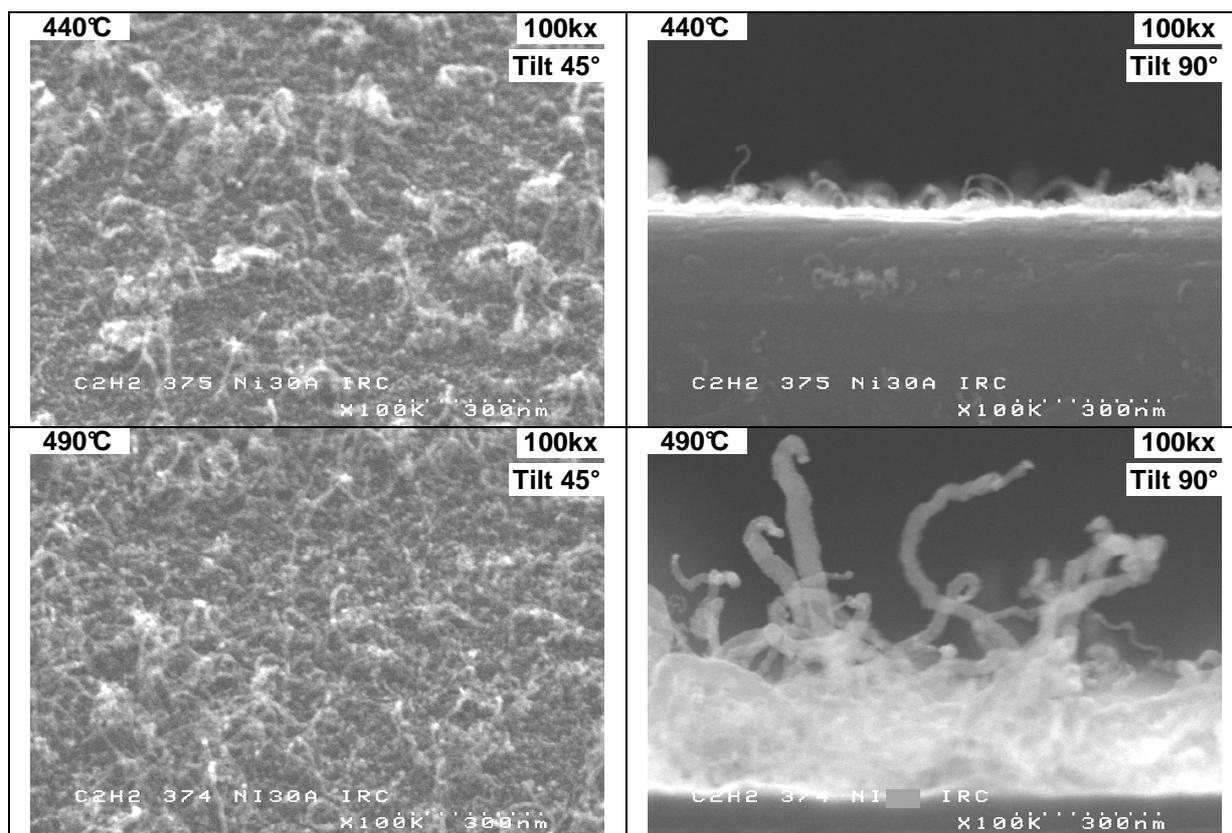


Tableau 3-3-4-1 Composition des couches carbonées obtenues par CVD à différentes températures à partir d'agrégats de Ni d'épaisseur équivalente 0,5nm.

Agrégats Ni 0,5nm/Si 1 min.	Coques	Gangue	Filaments	Nanotubes	
				Croissance principale	Croissance secondaire
440°C	(o)			X (très faible densité)	
490°C	(o)		X (très faible densité)	X (faible densité)	
545°C				X	
600°C				X	

Tableau 3-3-4-2 Composition des couches carbonées obtenues par CVD à différentes températures à partir d'agrégats de Ni d'épaisseur équivalente 3nm.

Agrégats Ni 3nm/Si 1 min.	Coques	Gangue	Filaments	Nanotubes	
				Croissance principale	Croissance secondaire
440°C	(o)			X (faible densité)	
490°C	(o)		X (faible densité)	X	
545°C				?	
600°C				?	

Tout d'abord, ces résultats confirment plusieurs conclusions du paragraphe 3.3.2. :

- La longueur des structures carbonées synthétisées augmente avec la température de croissance,
- La croissance secondaire de nanotubes n'a pas lieu lorsque le diamètre des particules catalytiques est inférieur à 50nm (aucune croissance secondaire observée sur ces échantillons).

Cependant, certaines particularités de la croissance CVD à partir d'agrégats de nickel ont été observées :

- Bien qu'en très faibles densité et longueur, la croissance de nanotubes de carbone par CVD à partir d'agrégats de nickel est possible dès 440°C (croissance exclusive de filaments avec le démouillage),
- La densité des structures carbonées synthétisées augmente avec la température de croissance : aux plus basses températures, de nombreux agrégats apparemment non efficaces (pas d'enrobage carboné évident) sont visibles sur le substrat (symbole (o) dans les tableaux ci-dessus) ; cette augmentation de densité est particulièrement importante entre 490°C et 545°C,
- Les structures carbonées de type 'filaments' (diamètre du corps supérieur à celui de la particule) observées sur ces échantillons ont des diamètres compris entre 15 et 60 nm, ce qui est sensiblement inférieur au diamètre des filaments synthétisés par CVD à partir de particules obtenues par démouillage.
- Ces filaments n'ont été observés qu'à la température de croissance de 490°C.
- Des nanotubes de diamètre compris entre 6 et 10nm ont été observés, ce qui est légèrement inférieur aux plus petits diamètres (10nm) de nanotubes synthétisés par CVD à partir de particules obtenues par démouillage.
- Les diamètres de nanotubes synthétisés vont de 6 à 15nm, ce qui constitue une dispersion de ce paramètre inférieure à celle obtenue avec le démouillage (10 à 30nm).
- Une augmentation de densité d'agrégats (augmentation d'épaisseur équivalente), en plus de provoquer une augmentation de densité de structures carbonées, a pour effet d'augmenter la longueur de celles-ci

Il est à noter que, pour ces échantillons, les rapports d'aspect des structures carbonées considérées comme étant des filaments et des nanotubes sont comparables. Ceci introduit une incertitude dans la distinction de ces deux types de structure par simple observation morphologique. Toutefois, la présence de structures pleines (filaments) et creuses (nanotubes) sur ces échantillons a bien été confirmée par microscopie électronique en transmission (non présenté ici).

Avant de proposer une interprétation de ces observations, nous présentons sur les graphes ci-dessous (Figure 3-3-4-1 et Figure 3-3-4-2) une caractérisation plus précise des diamètres et longueurs observés sur ces échantillons. Du fait de la difficile distinction nanotubes - filament qui vient d'être évoquée, ces deux types de structures carbonées allongées sont représentées ensembles sur ces graphes. A titre comparatif, les résultats obtenus dans les mêmes conditions avec des particules catalytiques obtenues par démouillage (échantillon Ni₃Ch/Si, résultats présentés au paragraphe 3.3.2) sont représentés en fond de figure.

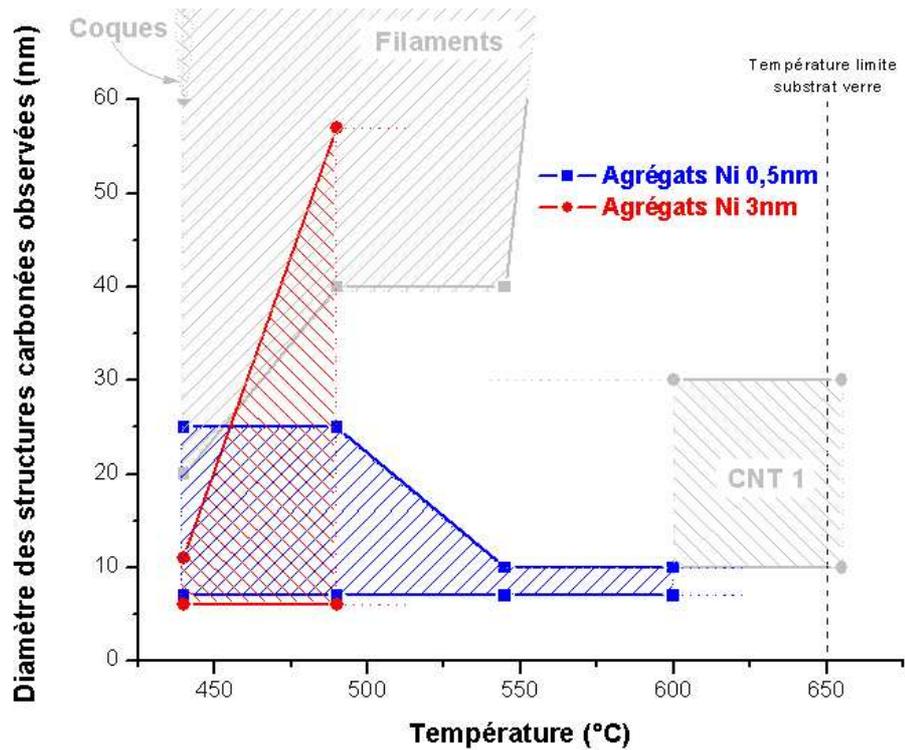


Figure 3-3-4-1 Diamètres des structures carbonées synthétisées par CVD à partir d'agrégats de nickel en fonction de la température de croissance.

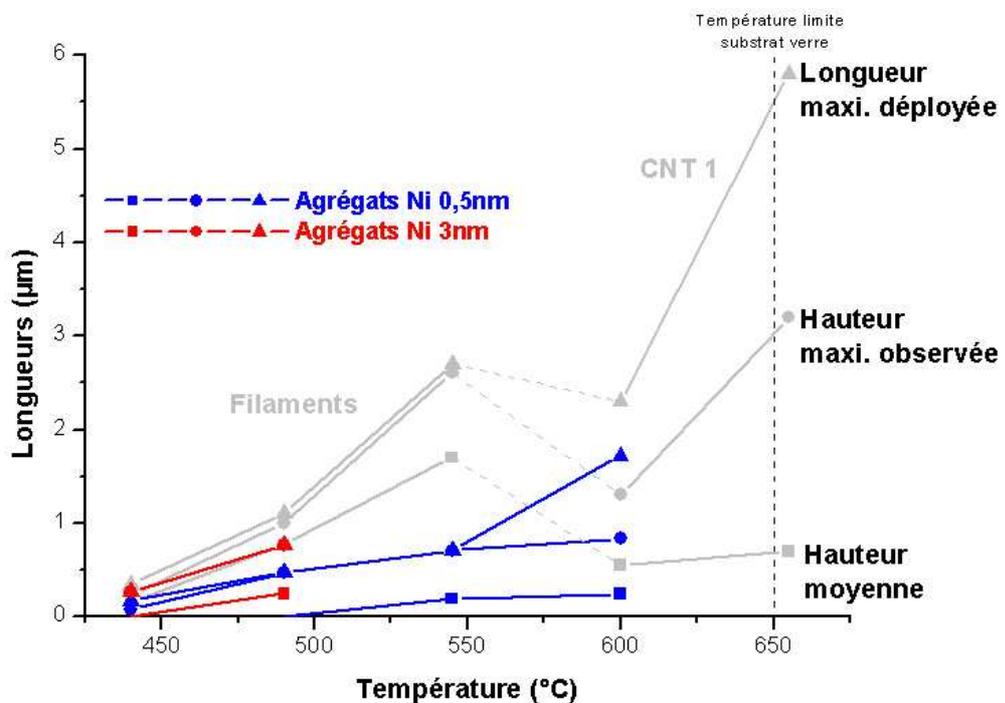


Figure 3-3-4-2 Longueurs des structures carbonées synthétisées par CVD à partir d'agrégats de nickel en fonction de la température de croissance.

La Figure 3-3-4-1 confirme le fait que les diamètres de structures carbonées sont, avec les agrégats, inférieurs aux diamètres obtenus à partir des particules provenant du démouillage (y compris à épaisseur équivalente identique). La Figure 3-3-4-2 indique que les longueurs de structures carbonées sont plus faibles avec les agrégats qu'avec le démouillage (y compris à épaisseur équivalente identique). Cependant, aux basses températures, la dispersion des longueurs est plus importante avec les agrégats car un certain nombre d'agrégats sont inactifs (hauteur moyenne nulle ou quasi nulle au sens défini au paragraphe 3-3-1).

Certaines de ces observations peuvent être interprétées en invoquant deux hypothèses :

- 1) Après dépôt, la couche d'agrégats de nickel de par sa structure irrégulière présente une surface développée, et donc une sensibilité à l'oxydation de surface, supérieure à celle de la couche de nickel déposée par évaporation. Par conséquent, lors de l'introduction du gaz carboné dans le réacteur, il se peut que malgré des conditions expérimentales identiques, la réduction du nickel soit moins avancée pour les agrégats que pour les particules obtenues par démouillage.
- 2) Les agrégats individuels (3-4nm de diamètre) sont moins efficaces que les agrégats agglomérés ou frittés pour la croissance catalytique de structure carbonées allongées (argument énergétique lié à la courbure, identique à celui invoqué pour les plus petites particules obtenues par démouillage).

En considérant qu'un état réduit du nickel est nécessaire à la croissance de structures carbonées allongées, la première hypothèse permet d'expliquer la faible efficacité catalytique des agrégats aux basses températures comparée à celle des particules obtenues par démouillage.

De plus, cette hypothèse est aussi cohérente avec le fait que la température de frittage des agrégats (supérieure à 490°C) est supérieure à la température de démouillage de l'échantillon Ni3Ch/verre (inférieure à 440°C). En effet, on peut considérer que le mécanisme de transport de matière est le même pour ces deux phénomènes : l'autodiffusion (de surface et éventuellement de volume). Or les coefficients d'autodiffusion des métaux réduits sont largement supérieurs à ceux de leurs oxydes. Une réduction incomplète des agrégats aux basses températures empêcherait donc leur frittage tandis qu'à ces mêmes températures, une meilleure réduction de la couche de nickel évaporée autoriserait son démouillage.

Enfin, le passage des agrégats d'un état oxydé à réduit entre 490°C et 545°C et l'augmentation de 'déformabilité' qui l'accompagne (l'allongement des particules pendant la croissance est aussi considéré comme un transport de matière par diffusion) est cohérent, aux températures supérieures ou égale à 545°C, avec la quasi absence de structures carbonées de diamètre supérieur à 15nm (alors que des particules de diamètre pouvant atteindre 60nm sont présentes sur l'échantillon avant croissance).

La deuxième hypothèse est cohérente avec le fait qu'une augmentation de densité de particules favorise la longueur des structures carbonées. En effet lorsque les agrégats sont plus denses, leur probabilité de contact et/ou de coalescence (frittage) est plus importante : les particules plus efficaces pour la croissance de structures carbonées allongées sont alors plus nombreuses et, en moyenne, les structures carbonées sont plus longues.

Toutefois, ces hypothèses ne permettent pas d'expliquer l'ensemble des résultats obtenus. En particulier les observations suivantes demeurent non élucidées :

- La possibilité de synthétiser des nanotubes dès 440°C tandis que seuls des filaments sont synthétisés aux basses températures avec le démouillage,
- Le diamètre inférieur des filaments obtenus par rapport à ceux obtenus avec le démouillage,

- La présence de filaments à 490°C uniquement tandis qu'on en trouve pour des températures allant de 440°C à 445°C avec le démouillage,
- La possibilité de synthétiser des nanotubes de diamètre inférieur à 10nm avec les agrégats mais pas avec le démouillage.

Nous ne tenterons pas d'éclaircir davantage ces points ici.

Récapitulatif

En résumé, l'utilisation d'agrégats de nickel pour la croissance CVD de nanotubes et filaments de carbone s'avère intéressante, par rapport à la technique du démouillage en ce qu'elle autorise la synthèse de nanotubes de plus faibles diamètres et à plus basse température. Cependant les longueurs et densités de ces structures sont en général inférieures à celles obtenues dans les mêmes conditions avec le démouillage, et ceci d'autant plus que l'épaisseur équivalente d'agrégats est faible.

3.3.4.2. Agrégats de palladium-nickel

De même qu'avec les agrégats de nickel, des couches carbonées ont aussi été obtenues par le procédé de croissance CVD décrit précédemment à partir d'agrégats catalytiques de l'alliage palladium-nickel à 25% atomique de palladium. Les épaisseurs équivalentes d'agrégats étaient à nouveau de 0,5 et 3nm. Plusieurs essais à des températures de croissance différentes ont été réalisés : 440°C, 490°C et 545°C. La durée de croissance a été fixée pour tous ces essais à 1 minute.

Ces échantillons ont été caractérisés morphologiquement par microscopie électronique à balayage après croissance. Ces observations sont présentées dans les planches de la page suivante (Planche 3-3-4-3 pour les agrégats PdNi 0,5nm et Planche 3-3-4-4 pour les agrégats PdNi 3nm) et la composition des couches carbonées synthétisées est donnée ci-dessous (Tableau 3-3-4-3 pour les agrégats PdNi 0,5nm et Tableau 3-3-4-4 pour les agrégats PdNi 3nm).

Tableau 3-3-4-3 Composition des couches carbonées obtenues par CVD à différentes températures à partir d'agrégats de PdNi d'épaisseur équivalente 0,5nm.

Agrégats PdNi 0,5nm/Si 1 min.	Coques	Gangue	Filaments	Nanotubes	
				Croissance principale	Croissance secondaire
440°C			X (très faible densité)	X	
490°C				X	
545°C				X	

Tableau 3-3-4-4 Composition des couches carbonées obtenues par CVD à différentes températures à partir d'agrégats de PdNi d'épaisseur équivalente 3nm.

Agrégats PdNi 3nm/Si 1 min.	Coques	Gangue	Filaments	Nanotubes	
				Croissance principale	Croissance secondaire
440°C			X		
490°C				X	
545°C				X	

Planche 3-3-4-3 CVD thermique sur échantillons agrégats PdNi5Å à différentes températures. (Cf. remarque p.60)

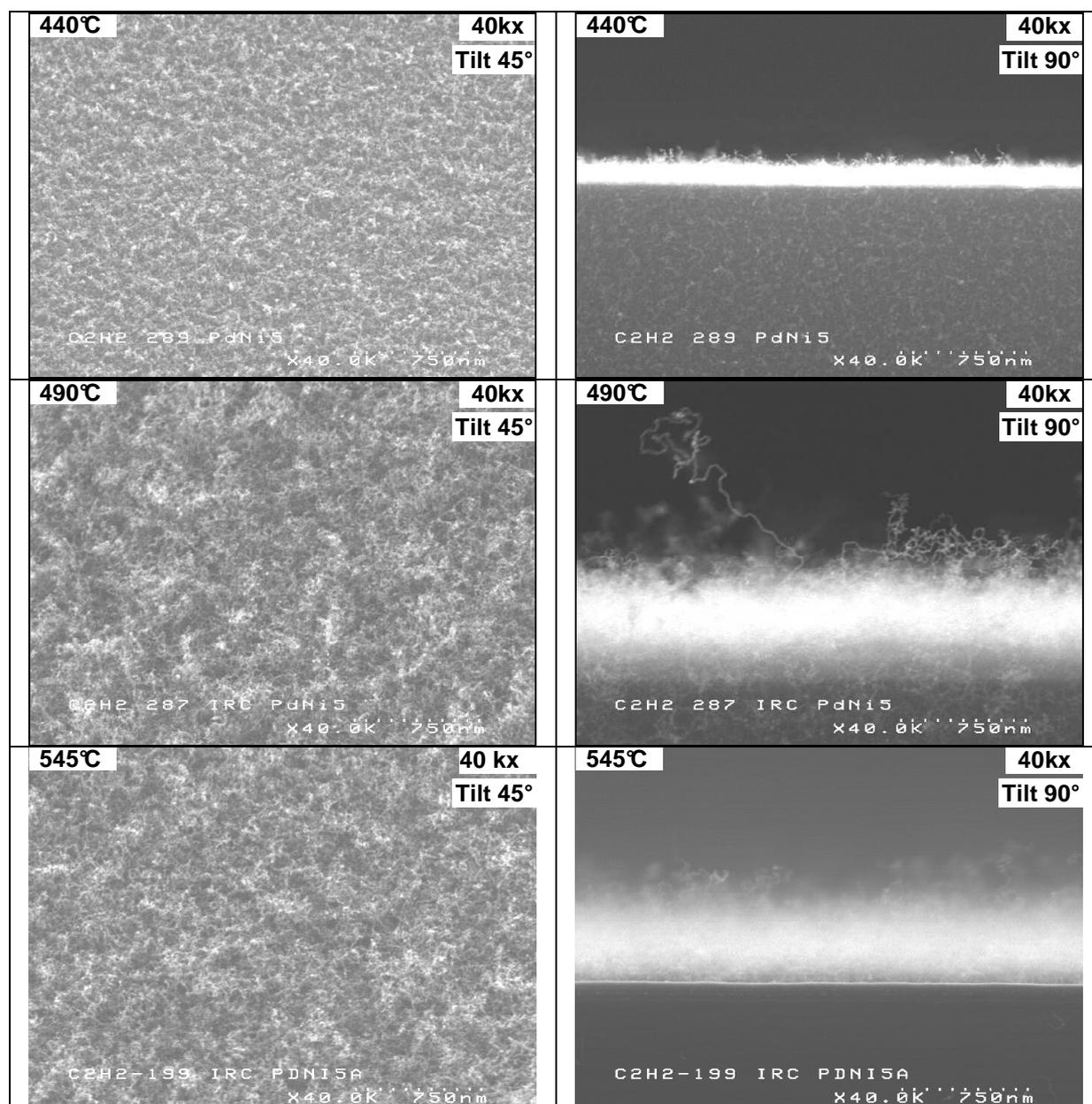
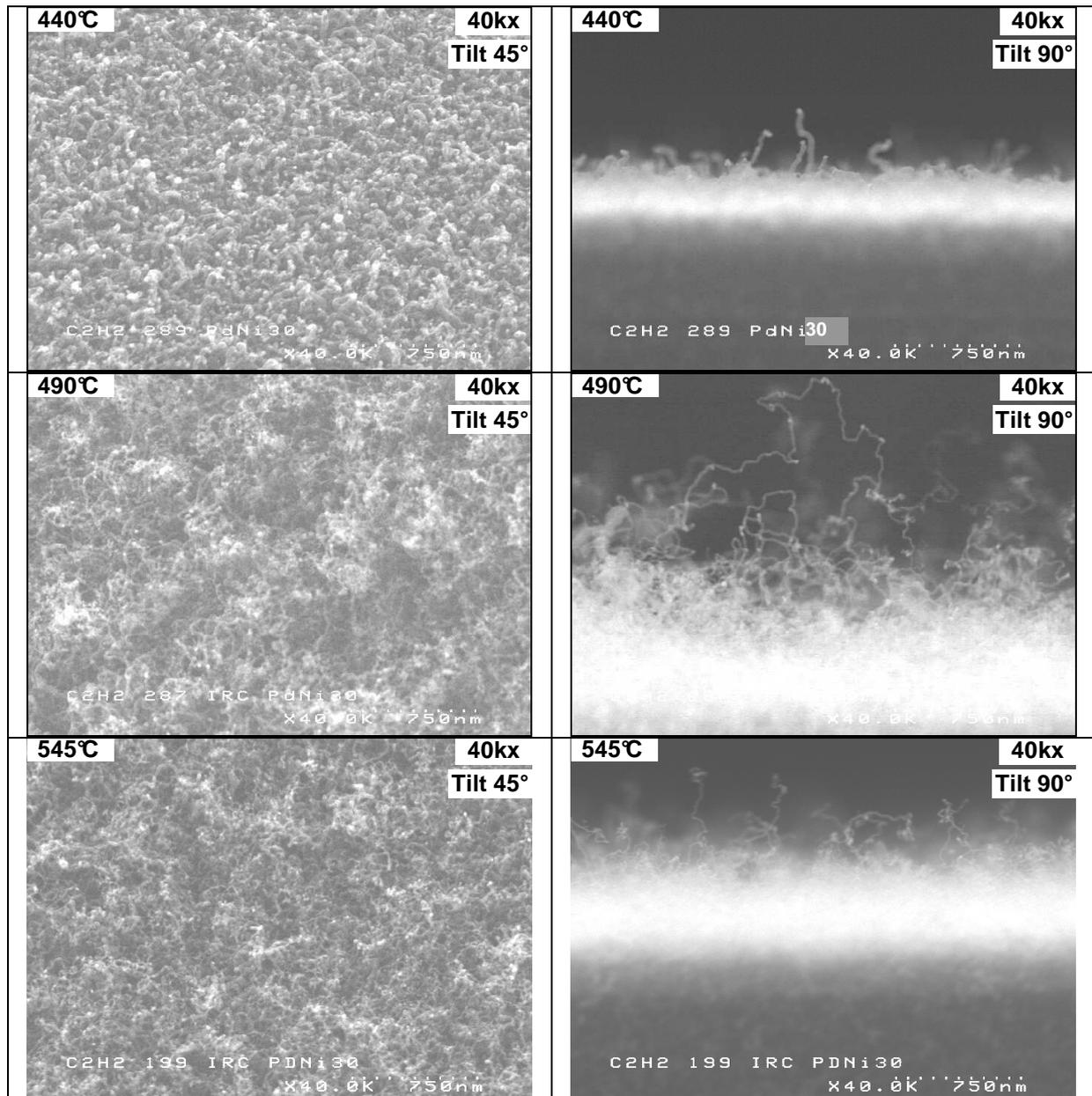


Planche 3-3-4-4 CVD thermique sur échantillons agrégats PdNi30Å à différentes températures. (Cf. remarque p.60)



On constate tout d'abord certains comportements similaires entre les agrégats PdNi et Ni :

- la longueur des structures carbonées augmente avec la température (jusqu'à 490°C),
- les filaments ne sont observés qu'à basse température (440°C),
- la longueur des structures carbonées est favorisée lorsque l'épaisseur équivalente d'agrégats augmente,
- aucune croissance secondaire de nanotube n'est observée.

Les mécanismes proposés ci-dessus pour l'interprétation des résultats de croissance à partir d'agrégats de Ni semblent donc aussi valables pour les agrégats de PdNi, mais uniquement jusqu'à 490°C.

Par contre, la longueur des structures carbonées est plus faible à 545°C qu'à 490°C. Au-delà de cette température, il se peut donc qu'une réaction entre Pd et Ni soit activée

(réarrangement de surface, ségrégation...) et modifie le système et l'activité catalytique. Ces modifications pourraient coïncider avec le frittage observé (pour les agrégats de Ni) justement dans cette gamme de température.

L'effet de l'épaisseur équivalente d'agrégats sur la densité des structures carbonées synthétisées est cependant moins marqué qu'avec les agrégats de Ni : avec les agrégats de PdNi, la densité de structures carbonées est toujours importante.

Une autre différence avec les agrégats de Ni est la présence exclusive de filaments à 440°C lorsque l'épaisseur équivalente est de 3nm. Ce résultat est en revanche semblable à celui obtenu dans les mêmes conditions expérimentales avec l'échantillon Ni₃Ch/Si (démouillage).

Mais surtout, une différence notable différencie les agrégats de Ni et ceux de PdNi : la présence de Pd dans les agrégats améliore indiscutablement leur efficacité catalytique. En effet, dans les mêmes conditions expérimentales, les structures carbonées obtenues avec l'alliage PdNi sont plus denses et plus longues que celles obtenus avec les agrégats de Ni.

D'autre part, les diamètres observés sont en moyenne inférieurs à ceux obtenus avec les agrégats de Ni.

Ces résultats sont synthétisés dans les graphes ci-dessous (Figure 3-3-4-3 et Figure 3-3-4-4). A nouveau, les nanotubes et filaments ne sont pas distingués sur ces figures et, à titre comparatif, les données concernant l'échantillon Ni₃Ch/Si sont représentées en fond des graphes.

Dans la continuité des hypothèses proposées pour expliquer les résultats obtenues avec agrégats de Ni, les effets de l'association du Pd au Ni peuvent être interprétés comme une résistance accrue à l'oxydation de surface et/ou une sensibilité accrue au procédé de réduction précédent l'introduction du gaz carboné.

De plus ces arguments sont cohérents avec diverses particularités structurales (observations en microscopie électronique à transmission non présentées ici) des nanotubes synthétisés à partir d'agrégats de PdNi par rapport à ceux synthétisés à partir d'agrégats de Ni : un plus grand nombre de fragments de particules présents dans le corps des nanotubes, une particule sommitale plus allongée, un diamètre inférieur. Tous ces résultats suggèrent une déformabilité supérieure, dans nos conditions expérimentales, de l'alliage palladium-nickel par rapport au nickel pur.

Récapitulatif

Les agrégats de PdNi présentent, par rapport aux agrégats de Ni, l'avantage de permettre la synthèse, dans les mêmes conditions expérimentales, de structures carbonées :

- De diamètre inférieur (sauf à 440°C).
- De longueur supérieure.

En outre, l'efficacité catalytique des agrégats de PdNi est particulièrement bonne à la température de 490°C.

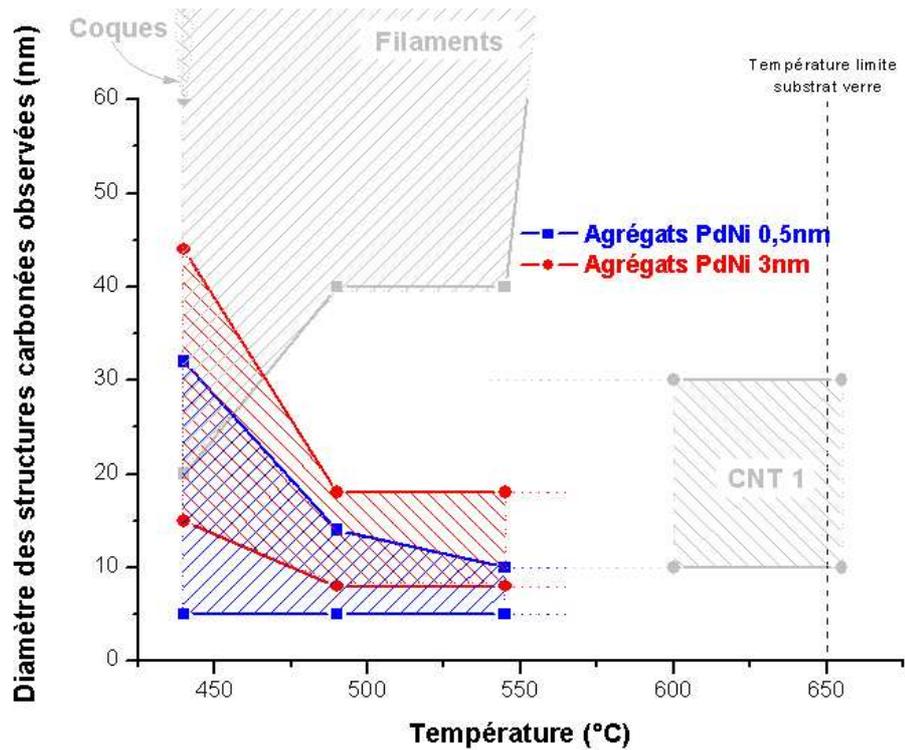


Figure 3-3-4-3 Diamètres des structures carbonées synthétisées par CVD à partir d'agrégats de PdNi en fonction de la température de croissance.

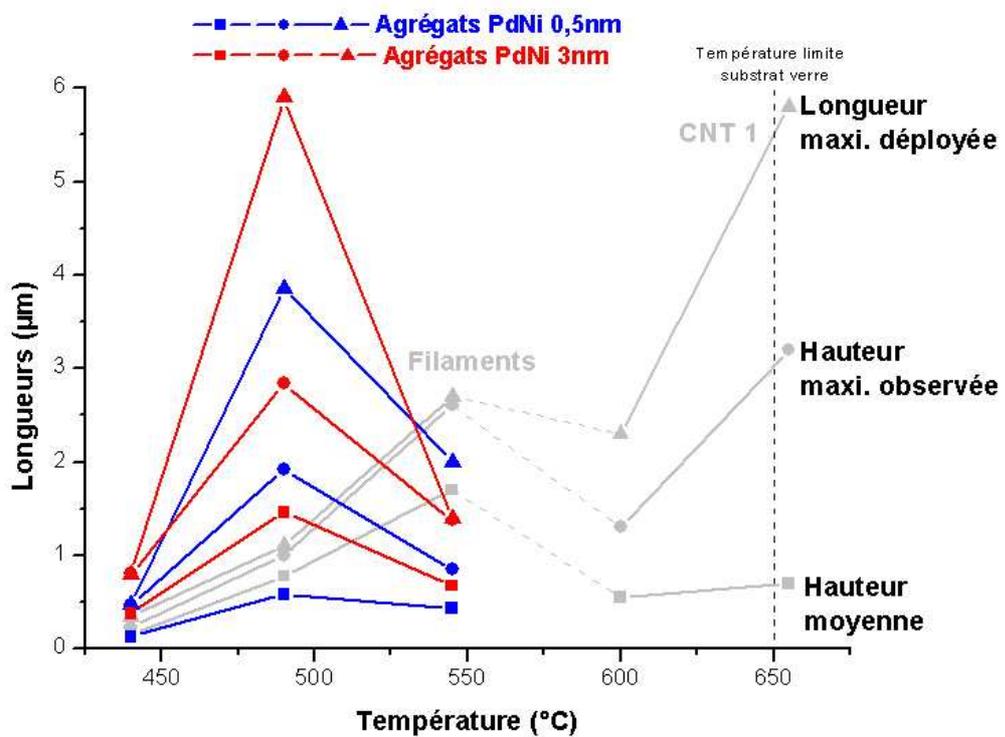


Figure 3-3-4-4 Longueurs des structures carbonées synthétisées par CVD à partir d'agrégats de PdNi en fonction de la température de croissance.

En résumé, pour ce qui est de la croissance de couches carbonées par CVD, les agrégats catalytiques s'avèrent avantageux par rapport à la technique du démouillage, en ce qu'ils permettent d'obtenir des structures carbonées de plus faible diamètre, et à plus basse température.

Cependant cet avantage est contrebalancé, pour les agrégats de nickel, par des structures carbonées moins longues. En revanche, dans le cas de l'alliage PdNi, cette limitation disparaît et les longueurs de structures synthétisées sont supérieures ou égales à celles obtenues par CVD avec des particules obtenues par démouillage.

Nous avons donc démontré avec cette étude que la température de croissance minimale par CVD est fortement liée au système catalytique utilisé : la nature du catalyseur et sa morphologie au moment de l'introduction du gaz précurseur sont des paramètres déterminant pour la morphologie de la couche carbonée synthétisée.

En particulier, nous avons mis en évidence que la température de croissance par CVD des couches carbonées les plus 'prometteuses' pour l'émission de champ (rapports d'aspect élevés) peut être réduite de 150°C en utilisant des agrégats de l'alliage PdNi à 25% atomique de palladium à la place de particules de nickel obtenues par démouillage.

Si les effets de la nature du catalyseur, d'une taille réduite de particule, et d'une faible dispersion des diamètres sur la morphologie des couches synthétisées ont été clairement identifiés lors de cette étude, en revanche le rapport entre densité et diamètre des structures carbonées n'a visiblement pas été significativement modifié par l'utilisation d'agrégats. En d'autres termes, le découplage entre diamètres et densité de particules, en principe possible avec cette technique, n'a pas été pleinement exploité lors de cette étude. La cause en est le choix, à des fins comparatives, de déposer des épaisseurs équivalentes d'agrégats du même ordre de grandeur que les épaisseur de film continu de nickel.

Pour aborder cet aspect, nous allons dans ce qui suit nous consacrer à l'étude de la croissance CVD de couches carbonées à partir de particules définies par lithographie électronique.

3.3.5. Croissance sur particules définies par lithographie électronique

Dans ce paragraphe nous allons nous intéresser à l'utilisation de particules de nickel définies par lithographie électronique pour la croissance par CVD catalytique de structures carbonées. Une population de ce type de particules présentant une densité de $1/\mu\text{m}^2$ a été étudiée précédemment (§ 2.5.). Il en est ressorti que les spécificités de ces particules catalytiques consistent en :

- une élaboration à température ambiante,
- une distribution des diamètres quasi monodisperse, centrée sur 60nm,
- une densité indépendante de la dimension des particules.

Par ailleurs, nous avons montré ci-dessus d'une part qu'une température d'élaboration des particules de nickel inférieure à 500°C environ ne constituait pas un réel bénéfice dans nos conditions de croissance CVD et, d'autre part, que les particules de 60nm de diamètre donnent lieu à des filaments de carbone pour des températures de croissance inférieures à 550°C environ et à des nanotubes au-delà.

Nous allons donc focaliser ici notre intérêt sur l'effet d'une faible dispersion (relative) des diamètres sur la dispersion des rapports d'aspect des structures carbonées synthétisées. De plus, la synthèse de couches carbonées de densité faible et précisément connue sera mise à profit au chapitre 4 pour l'étude des liens entre morphologie et propriétés émissives.

Une croissance CVD à 600°C selon le procédé décrit au chapitre 1 a été réalisée sur un échantillon semblable à celui présenté au paragraphe 2.5. (réseau carré de 1 particule par μm^2 , 5 nm de nickel déposé, substrat à base de silicium, taux de particules manquantes quasi nul). La durée de croissance a été fixée à 1 minute pour cet essai. Cet échantillon a ensuite été caractérisé morphologiquement par microscopie électronique à balayage et ces observations sont présentées sur la planche ci-dessous (Planche 3-3-5-1).

Ces images indiquent tout d'abord que l'efficacité catalytique des particules de nickel n'est pas systématique : seules 55% des particules observées (113 au total) ont donné lieu à la croissance d'une structure carbonée. Les observations réalisées des particules inefficaces ne permettent pas de distinguer si ces particules sont enrobées par une coque de carbone ou pas. Quoiqu'il en soit, ce résultat démontre que malgré une morphologie très semblable, les particules ne se trouvent pas toutes dans le même état physico-chimique lors de la croissance. Ces différences suffisent pour inhiber l'activité catalytique de certaines d'entre elles. Il en résulte que la densité effective de structures carbonées présentes sur l'échantillon est de l'ordre de $0,5/\mu\text{m}^2$.

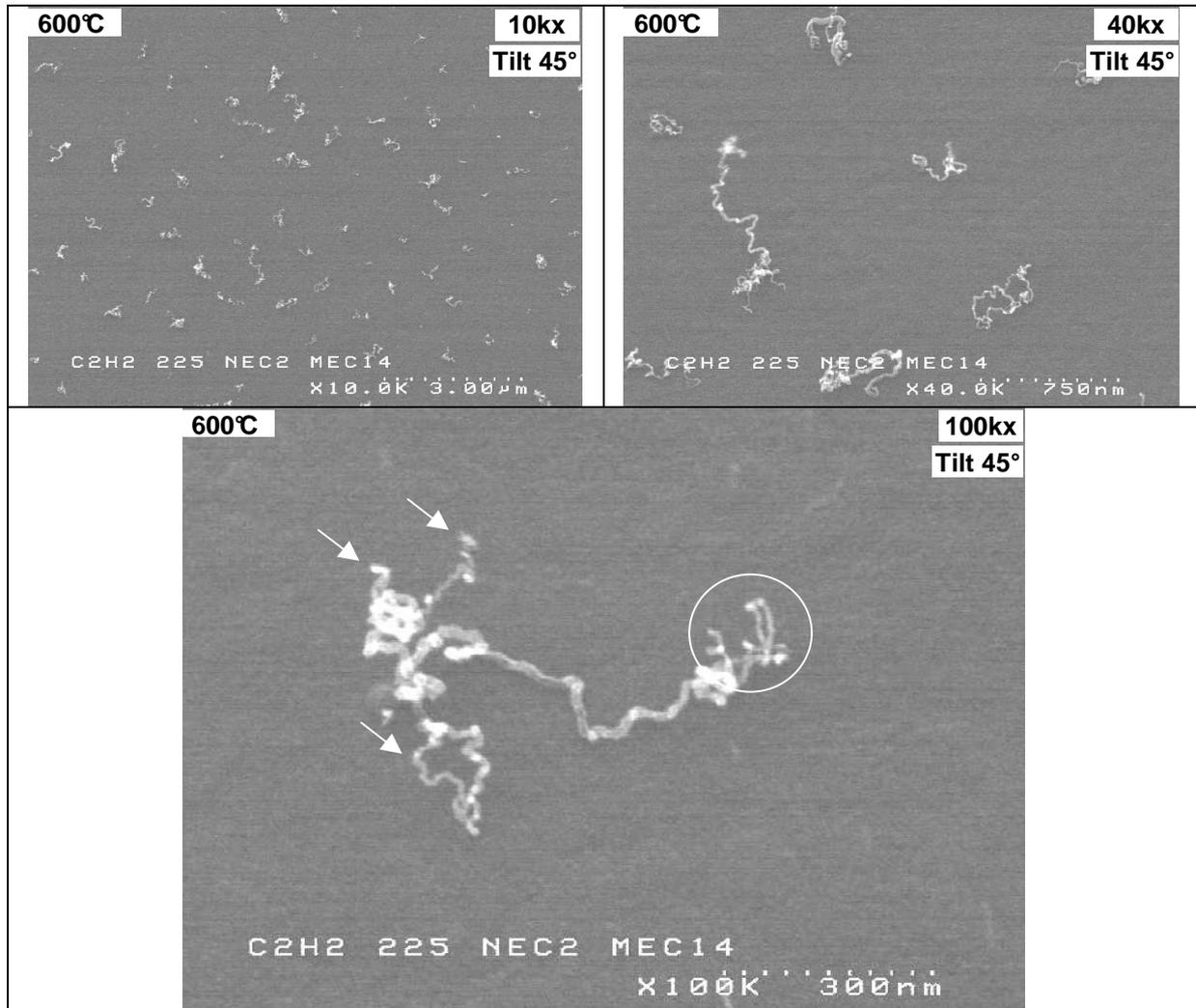
De plus, on constate que les structures synthétisées sont des nanotubes de carbones (selon les caractéristiques morphologiques décrites au paragraphe 3.2.) qui peuvent être issus d'une croissance principale ou secondaire (cercle blanc sur la Planche 3-3-5-1).

Ces observations sont cohérentes avec les conclusions du paragraphe 3.3.2. sur l'influence du diamètre de particules.

Par ailleurs, certaines formations non observées jusqu'à présent sont visibles sur cet échantillon. Il s'agit de nanotubes multiples issus de la même particule catalytique (flèches blanches sur la Planche 3-3-5-1). Aucune particule fragmentée n'ayant été observée après recuit (Cf. § 2.5.), un mécanisme de fragmentation de particule du même type que celui proposé pour la croissance secondaire de nanotubes est sans doute à l'origine de ce type de structure. Ceci suggère que les forces responsables de la déformation et de la fragmentation éventuelle des particules catalytiques s'appliquent dès les premiers instants de la croissance,

lorsque les particules sont encore en contact avec le substrat. Le fait que ce type de formation n'ait pas été observé sur les autres échantillons étudiés présentant des particules de même dimension résulte sans doute d'une trop forte densité de structures carbonées sur ces échantillons, empêchant une observation détaillée de leur base.

Planche 3-3-5-1 CVD thermique à 600°C sur échantillons avec particules de nickel définies par lithographie électronique. (Cf. remarque p.60)



Enfin, malgré le caractère quasi monodisperse de la distribution des diamètres de particules, on constate parmi les structures carbonées synthétisées une forte dispersion des rapports d'aspect. A nouveau, ce résultat suggère que l'état physico-chimique des particules au moment de la croissance n'est pas uniforme et que le mécanisme de croissance des structures carbonées est, dans nos conditions expérimentales, extrêmement sensible à cette non uniformité. Plus précisément, on peut attribuer ce comportement à :

- la dispersion des diamètres, bien que très faible par rapport au diamètre modal de la distribution (de l'ordre de 6%),
- une différence de composition chimique du catalyseur et/ou du substrat.

Quoiqu'il en soit, ces fluctuations paraissent techniquement difficiles à réduire d'avantage : la technique mise en œuvre ici est représentative des limites actuelles de la structuration extrinsèque des matériaux (approche 'Top Down') en termes de dimensions et de

reproductibilité et toutes les particules catalytiques présentes sur l'échantillon ont été élaborées et traitées de façon strictement parallèle.

Ces fluctuations résiduelles sont, dans nos conditions expérimentales, énormément amplifiées lors de la croissance. On peut donc considérer que la forte dispersion des rapports d'aspect des structures carbonées synthétisées est une caractéristique intrinsèque du procédé de croissance CVD. Une caractérisation quantitative de cette dispersion a été réalisée et est présentée dans le tableau ci-dessous (Tableau 3-3-5-1).

Tableau 3-3-5-1 Caractérisation morphologique de quelques structures carbonées obtenues par CVD à partir de particules catalytiques définies par lithographie e-beam. Le paramètre β_g , caractéristique du rapport d'aspect, est défini par l'expression 1-2-14 du chapitre 1 (en considérant dans les cas de croissance secondaire, la longueur totale de l'empilement et le diamètre du nanotube issu de la croissance secondaire).

	Longueur (nm)	Diamètre (nm)	β_g
CNT 1 (+ CNT 2)	590	10	83
	775 (+565)	42 (+7)	238
	1400	22	89
	565	15	56
	385 (+280)	45 (+6)	146
	390 (+380)	25 (+8)	129
	975	30	49
	1340	13	137

En résumé, nous avons mis en évidence deux résultats :

- les particules de 60nm de diamètres définies par lithographie électronique se comportent de façon semblable aux particules de même dimension obtenues par démouillage,
- la forte dispersion des rapports d'aspects est une caractéristique inhérente aux populations de structures carbonées synthétisées par CVD thermique simple (sans plasma).

Nous sommes aussi parvenus à élaborer une couche carbonée cumulant une faible densité d'environ 0,5 émetteurs potentiels par μm^2 et une dispersion des facteurs de forme importante. Cet échantillon nous permettra au chapitre 4 de tester la validité du modèle d'écrantage pour les populations d'émetteurs potentiels de morphologie largement dispersée.

3.3.6. Synthèse des résultats sur les couches carbonées obtenues par CVD thermique

A l'issue de cette étude des couches carbonées accessibles par CVD thermique à partir de divers systèmes catalytiques, nous avons établi un ensemble de conclusions que nous résumons ci-dessous.

Tout d'abord, les conditions favorables à la synthèse par CVD de structures carbonées allongées susceptibles d'amplifier significativement le champ électrique par effet de pointe sont :

- Un diamètre de particule catalytique compris entre 10 et 150nm,
- Une température de croissance de 545°C au moins, cette température pouvant être ramenée à 490°C dans le cas de l'utilisation d'agrégats de l'alliage Pd₂₅Ni₇₅,
- Une durée de croissance de l'ordre de 1 minute.

Ainsi, la croissance CVD associée à la technique d'élaboration de particules catalytiques par démouillage s'avère être un procédé robuste et peu coûteux pour la synthèse d'émetteurs potentiels, peu pénalisée par une température minimale de démouillage d'environ 490°C et par un diamètre modal minimal de l'ordre de 10nm. Ce procédé, complété par une gravure humide des particules catalytiques, permet en outre la synthèse quasi exclusive de nanotubes, structures carbonées présentant les rapports d'aspect les plus élevés.

D'autre part, la croissance de nanotubes par CVD s'accompagne inévitablement d'une dispersion très importante des rapports d'aspects, essentiellement due à la dispersion des longueurs. Cette caractéristique est indépendante de la dispersion éventuelle des diamètres de particules catalytiques et traduit une sensibilité extrême du mécanisme de croissance vis-à-vis des conditions initiales fines (état physico-chimique de chaque particule catalytique). Cette sensibilité se manifeste aussi par un taux de particules inefficaces pouvant approcher 50%.

Enfin, le couplage de la densité et du diamètre de particules, inhérent à la technique du démouillage, peut être évité en utilisant la gravure humide des particules catalytiques post-démouillage, le dépôt d'agrégats catalytique ou la lithographie électronique. Cependant ces techniques présentent toutes une limitation propre qui en réduit l'intérêt dans le cadre de notre étude :

- la gravure humide modifie essentiellement la densité des filaments et coques de carbone, et quasiment pas celle des nanotubes,
- les agrégats catalytiques sont d'autant moins efficaces que leur densité est faible,
- la lithographie électronique ne permet pas la définition de particules de diamètre inférieur à 60nm.

Des couches carbonées présentant des nanotubes de densité inférieures à un par μm^2 ont tout de même été obtenues et seront utilisées au chapitre 4 pour tester l'hypothèse d'écrantage dans le cas de populations d'émetteurs potentiels aux rapports d'aspect largement distribués.

Nous avons donc, dans la mesure des moyens mis en oeuvre, analysé les liens entre paramètres d'élaboration et morphologie des couches carbonées synthétisées par CVD thermique. Cependant, quelles que soient les conditions expérimentales appliquées, les structures carbonées synthétisées par CVD ont toujours présenté une orientation aléatoire et (plus ou moins) variable par rapport au substrat. La question posée au début de ce chapitre demeure donc pour l'instant sans réponse :

Quels sont les paramètres clés pour la croissance verticale de nanotubes et filaments de carbone ?

C'est principalement à cette question que nous allons nous intéresser dans ce qui suit.

3.4. Croissance orientée de nanotubes et filaments de carbone

Nous allons nous attacher ici à mettre en évidence les paramètres d'élaboration permettant la croissance de structures carbonées dirigées.

Au-delà de l'intérêt basique de cette problématique, nous souhaitons aussi pouvoir évaluer l'effet sur les propriétés émissives de l'orientation des nanotubes par le champ électrique appliqué pour en extraire des électrons (Cf. § 1.2.4.). Pour cela, une comparaison des propriétés émissives de nanotubes initialement orientés et d'autres initialement désorientés permettrait de fournir de précieuses informations.

Comme nous venons de le voir, la CVD thermique, extrêmement sensible aux fluctuations des conditions expérimentales, donne lieu à des structures carbonées orientées aléatoirement. Il semble donc qu'un paramètre supplémentaire, permettant de guider la croissance des structures carbonées, soit nécessaire à la croissance orientée de nanotubes et filaments de carbone. La plupart des études publiées faisant état d'une croissance de structures carbonées orientées mettent en oeuvre un plasma du gaz carboné réactif ; le procédé est alors dit CVD assisté par plasma (PECVD, Cf. § 1.1.).

Cependant, le rôle de ce plasma dans le mécanisme de croissance est mal compris. En effet le milieu réactionnel est, dans le cas d'un procédé PECVD, constitué d'espèces chimiques neutres (comme c'est le cas pour la CVD thermique) mais aussi d'espèces chargées (électrons, ions positifs et négatifs) et d'un champ électrique : le rôle respectif du champ électrique et des espèces chargées est sujet à discussions.

Nous nous proposons dans cette étude de dissocier ces deux aspects, champ électrique et espèces chargées, afin de tenter d'apporter quelques éléments nouveaux à ce sujet. Pour cela, nous considérerons dans un premier temps la croissance CVD en présence d'un champ électrique DC (sans allumage d'un plasma DC dans le milieu réactionnel, § 3.4.1) puis nous nous intéresserons à la croissance par RF-PECVD à partir d'une source solide (§ 3.4.2.).

3.4.1. Croissance par CVD sous champ électrique DC

3.4.1.1. Principe et état de l'art

La possibilité d'orienter des nanotubes de carbone parallèlement aux lignes d'un champ électrique (hors PECVD) a déjà été explorée par d'autres groupes avec des résultats variés. Une étude bibliographique détaillée sur cette thématique a été réalisée et est présentée en annexe 7.

Le mécanisme généralement proposé comme étant à l'origine de l'orientation de structures allongées sous l'effet d'un champ électrique est l'alignement d'un dipôle induit dans la structure et de même direction que celle-ci, avec la direction du champ [1]. Cette approche, justifiée lorsque des structures initialement allongées et libres de se mouvoir peuvent être considérées comme plongées dans un champ électrique homogène (nanotubes en suspension dans un liquide par exemple [2]), nous paraît peu adaptée au cas de figure qui nous intéresse ici : des structures allongées mais pouvant ne pas être déployées, et au contact d'un substrat solide et conducteur électrique. Nous lui préférons une approche de type effet de pointe : la

[1] Y Zhang et al., APL 79 (2001) 3155

[2] XQ Chen et al., APL 78 (2001) 3714

densité surfacique de charge (σ) d'une surface conductrice est inversement proportionnelle à son rayon de courbure et chaque élément de surface subit en présence d'un champ électrique (E) une force de coulomb proportionnelle à cette densité surfacique de charge (σE). Le sommet (zone la plus courbée) d'un nanotube ou filament de carbone supporté subit donc une force particulièrement intense, parallèle à la direction du champ et susceptible de déformer le reste de la structure de telle sorte qu'elle se retrouve parallèle à ce champ (Figure 3-4-1).

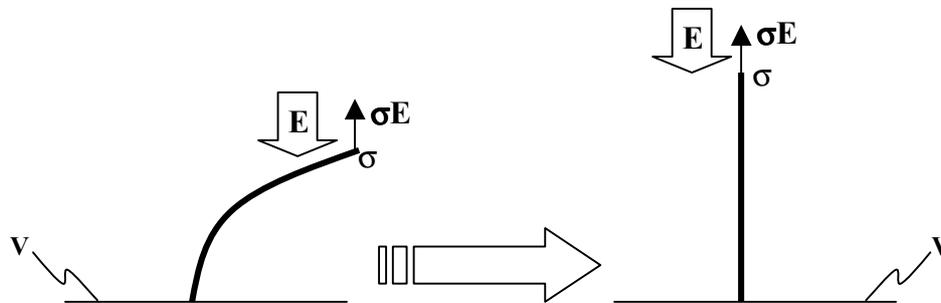


Figure 3-4-1 Illustration du mécanisme d'alignement de nanotubes ou filaments de carbone par un champ électrique ($\sigma < 0$ sur ce schéma).

Pour ce qui est de la croissance de nanotubes sous champ électrique perpendiculaire à un substrat solide, une seule étude a été publiée à notre connaissance. Il s'agit de celle d'Avigal et Kalish [3]. Cette étude reporte un effet d'alignement de nanotubes multi feuillets pour un champ électrique DC d'amplitude $0,03\text{V}/\mu\text{m}$. Cependant, cette valeur paraît incertaine : la seule autre étude concernant la croissance CVD de nanotubes multi feuillets sous champ électrique (parallèlement au substrat) reporte un champ électrique minimal de $2,5\text{V}/\mu\text{m}$ [4]. De plus, dans le cas de l'alignement post-croissance d'un nanotube individuel perpendiculairement au substrat, un effet d'alignement réversible a été observé in-situ pour un champ appliqué de $7\text{V}/\mu\text{m}$ [5].

Nous allons donc tenter d'appliquer et de maintenir pendant la croissance un champ électrique vertical de l'ordre de 1 à $10\text{V}/\mu\text{m}$ au niveau de la zone de croissance des nanotubes. Dans l'article d'Avigal et Kalish [3], les auteurs suggèrent la possibilité d'utiliser une structure cathodique d'écran FED polarisée pour réaliser une croissance CVD sous champ électrique. C'est la méthode que nous avons mise en œuvre et que nous présenterons après une description des conditions expérimentales et de l'étude d'une première série d'essais sur échantillons en couche pleine.

3.4.1.2. Dispositif expérimental

On souhaite aligner les nanotubes perpendiculairement au substrat. Le champ à appliquer est donc vertical. Pour produire un tel champ, on utilise le réacteur en configuration CVD avec polarisation *in-situ* tel que décrit au paragraphe 3.1.2. et on applique une tension entre deux électrodes situées l'une au dessus de l'autre.

[3] Y Avigal *et al.*, APL 78 (2001) 2291

[4] YT Jang *et al.*, Solid State Comm. 126 (2003) 305

[5] Y Wei *et al.*, APL 79 (2001) 4527

Deux dispositifs de polarisation différents ont été utilisés :

- polarisation de la structure cathodique d'écran,
- polarisation d'un grillage déporté.

Dans le cas d'une polarisation de la structure cathodique d'écran, les électrodes de cathode et de grille destinées au fonctionnement de l'écran sont directement polarisées in-situ pour produire un champ électrique au niveau de la zone de croissance des nanotubes (Figure 3-4-2).

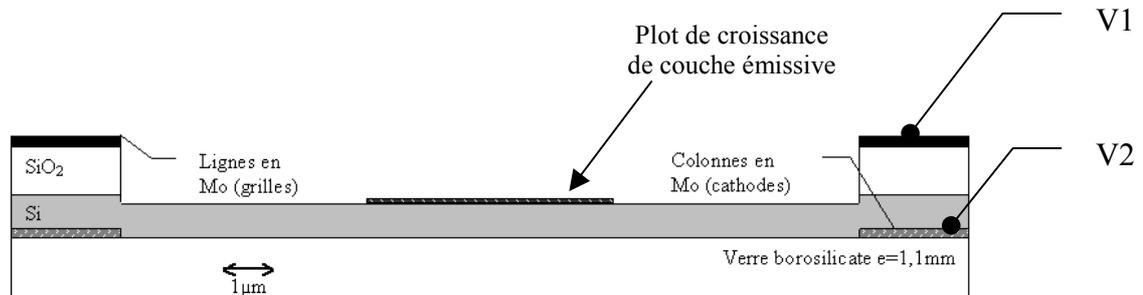


Figure 3-4-2 Schéma du dispositif de polarisation directe d'une structure cathodique

Dans le cas d'une polarisation d'un grillage déporté, on place sur l'échantillon un cadre en verre borosilicate d'épaisseur 700µm supportant un grillage tendu constitué de fils de tungstène de diamètre 20µm maillés au pas de 100µm (Figure 3-4-3).

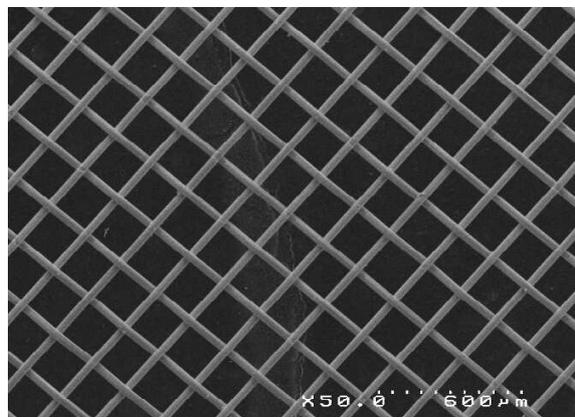


Figure 3-4-3 Image MEB du grillage de polarisation (G = 50kx, Tilt 0°). (Cf. remarque p.60)

Pendant la croissance, on polarise l'échantillon par rapport au grillage et le cadre en verre joue le rôle d'isolant électrique. La tension mécanique du grillage est assurée par un deuxième cadre en verre borosilicate collé sur le premier par de la colle conductrice supportant une température maximale de 650°C (Figure 3-4-4).

Dans ce cas, l'échantillon peut être indifféremment un échantillon plan en couche pleine ou une structure cathodique d'écran. Dans le cas d'une couche pleine, c'est la surface de l'échantillon qui est polarisée par rapport au grillage. Dans le cas d'une structure cathodique d'écran, on peut polariser les conducteurs de lignes (grilles) ou les conducteurs de colonnes (cathodes) par rapport au grillage.

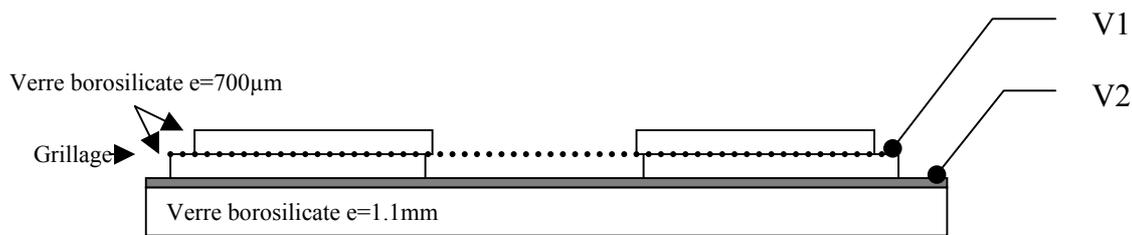


Figure 3-4-4 Schéma du dispositif de polarisation avec grillage.

Dans tous les cas de figure, la sole porte-substrat peut être mise à la masse ou laissée à un potentiel flottant.

3.4.1.3. Champ électrique appliqué

Les paramètres que l'on peut faire varier, en plus des paramètres du procédé CVD, sont :

- la géométrie du champ,
- le sens du champ,
- l'amplitude du champ.

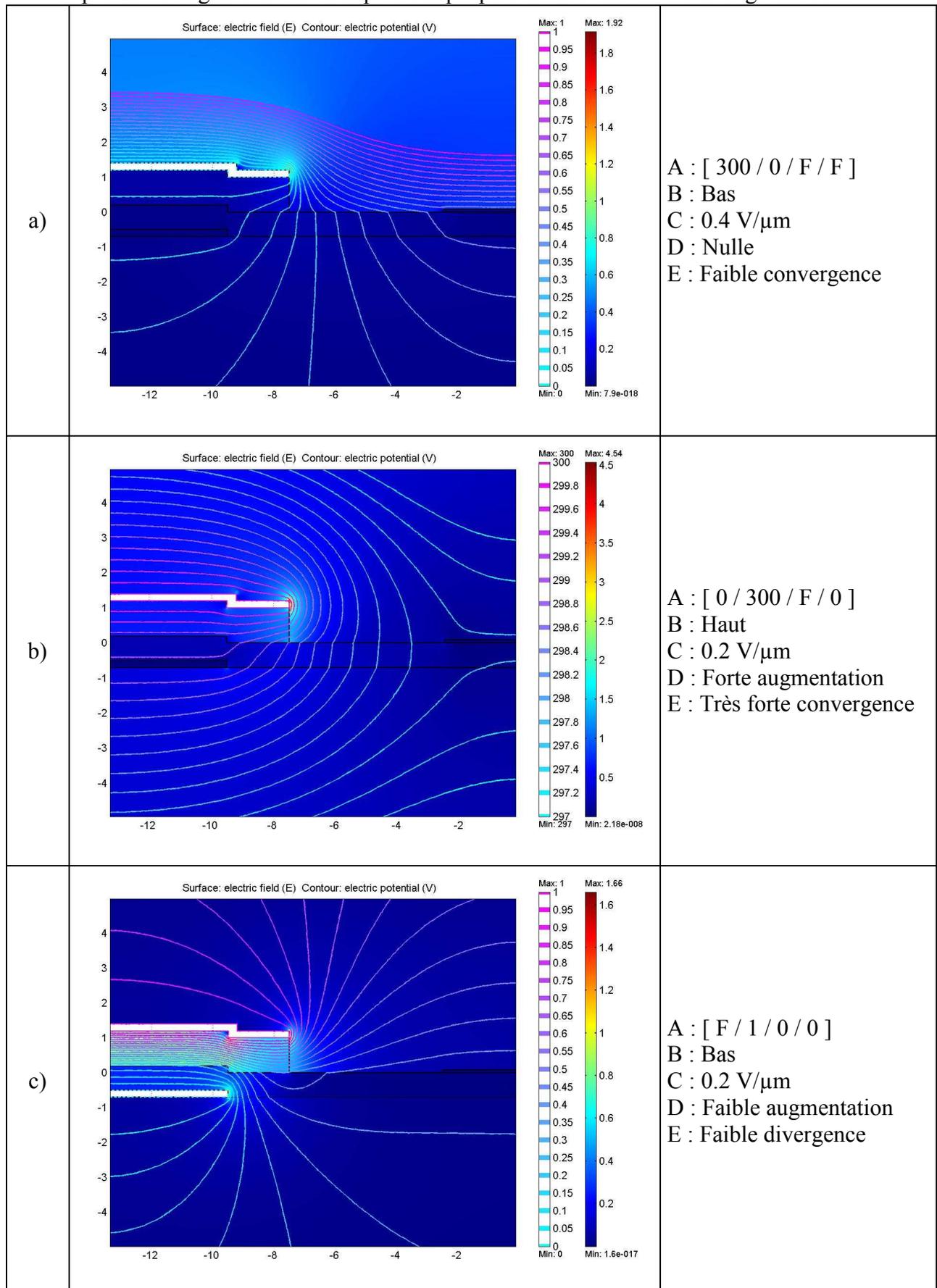
Selon le dispositif de polarisation utilisé et le choix des électrodes polarisées, la géométrie des lignes de champ au niveau de la zone de croissance sera différente. Pour chaque géométrie de champ, le sens du champ peut être inversé en inversant la polarité de la tension appliquée et l'amplitude du champ est proportionnelle à la tension appliquée.

Dans le cas des essais sur échantillons en couche pleine polarisés par rapport au grillage, la configuration est celle d'une capacité plan et il n'y a pas d'ambiguïté concernant la géométrie, le sens et l'amplitude du champ.

Dans le cas des essais sur structure cathodique, les caractéristiques du champ au niveau de la zone de croissance peuvent être difficiles à prédire. Les 11 différents cas de figures ont donc été simulés à l'aide du logiciel Femlab en mode électrostatique linéaire stationnaire. Les données utilisées et les résultats complets de ces 11 simulations sont présentés en annexe 8. Nous en résumons ici l'essentiel : les simulations électrostatiques réalisées indiquent que les 11 configurations testées se ramènent à trois géométries différentes de champ électrique. Ces trois types de géométrie sont présentés sur la planche de la page suivante (Planche 3-4-1).

Sur ces graphes, représentant en coupe transverse une demi zone émissive (plot de TiN et électrodes associées), la couleur de fond représente l'amplitude du champ électrique et les lignes représentent des iso potentielles. Les échelles de couleurs et de potentiels sont indiquées à droite des graphes. Les zones blanches sont associées aux conducteurs polarisés et sont des zones où le calcul n'a volontairement pas été effectué (champ nul dans les conducteurs). Les axes X et Y sont gradués en μm . Ces graphes sont accompagnés de cinq paramètres A,B,C,D et E qui désignent : - A - la configuration de la polarisation [Grillage / Grille / Cathode / Sole] ; les potentiels sont exprimés en volts ; les conducteurs flottants sont désignés par la lettre F, - B - le sens du champ au niveau de la zone de croissance, - C - l'amplitude du champ au niveau de la zone de croissance, - D - l'évolution de l'amplitude du champ de part et d'autre de la zone de croissance - E - l'évolution de la direction du champ de part et d'autre de la zone de croissance.

Planche 3-4-1 Résultats principaux des simulations électrostatiques : toutes les configurations de polarisation génèrent un champ électrique présentant l'une de ces trois géométries.



3.4.1.4. Résultats expérimentaux

Domaine de champ électrique accessible

Avant de réaliser des essais de croissance par CVD en présence d'un champ électrique DC, nous avons délimité le domaine de champ accessible pour ces essais. Pour cela nous avons fixé les conditions suivantes :

- Le champ appliqué ne doit pas dépasser la limite d'ionisation du milieu réactionnel (champ d'allumage d'un plasma DC),
- Le courant de fuite maximal toléré est de 3mA.

La première de ces conditions résulte de notre volonté de découpler l'effet de la présence d'un champ électrique et de celle d'espèces chargées.

La seconde est imposée par le générateur de tension utilisé pour polariser les différentes électrodes. Elle se justifie aussi par un souci de minimiser les variations de conditions expérimentales, hors champ électrique, vis-à-vis du procédé de croissance par CVD purement thermique : des courants de fuites importants peuvent participer à un apport énergétique par effet Joule.

Pour ce qui est de la détection du seuil d'ionisation du milieu réactionnel, nous avons réalisé plusieurs tests à température ambiante en polarisant un échantillon plan par rapport au grillage déporté. Le milieu réactionnel étant constitué d'acétylène et d'hydrogène pendant la croissance CVD, deux séries de tests ont été réalisées : une première en présence d'hydrogène et une autre en présence d'acétylène. Pour ces deux séries de tests, nous nous sommes placé à différentes pressions dans le réacteur et, pour chacune de ces pressions, nous avons augmenté la tension de polarisation jusqu'à détecter (visuellement et par mesure du courant entre grillage et échantillon) l'allumage d'un plasma DC dans l'enceinte réactionnelle. Cette tension d'allumage a été convertie en champ d'allumage, représenté sur les graphes ci-dessous (Figure 3-4-5).

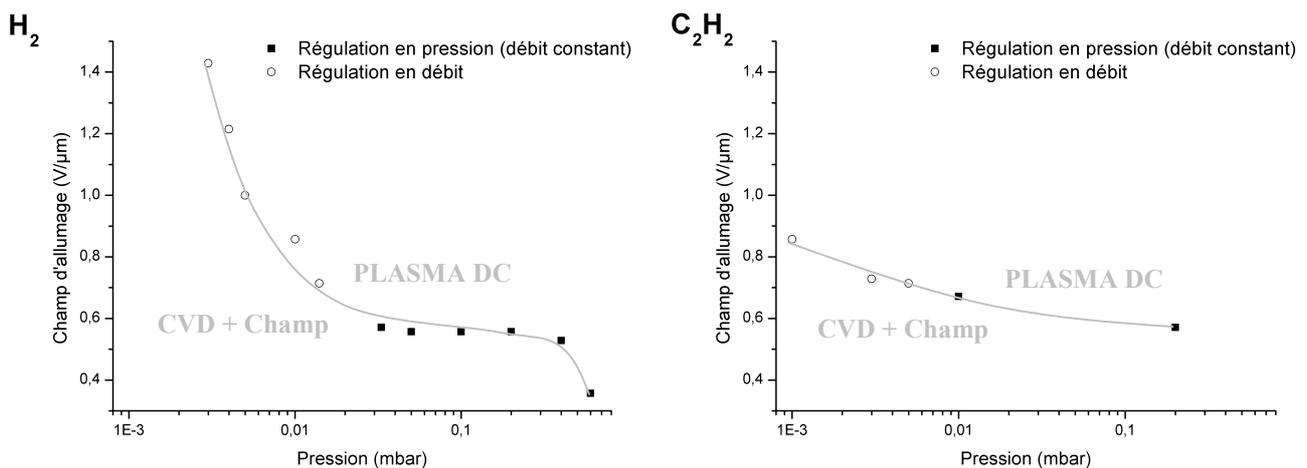


Figure 3-4-5 Limite d'allumage d'un plasma DC pour l'hydrogène (gauche) et pour l'acétylène (droite).

Dans ce test le grillage était porté à un potentiel positif par rapport à l'échantillon qui, lui, était à la masse. Le plasma s'amorçait au niveau d'une extrémité pointue de l'électrode de polarisation du grillage (amplification du champ par effet de pointe) puis se stabilisait en nappe au niveau du grillage. Les valeurs de champ reportées sur ces graphes sont donc inférieures aux valeurs réelles de champ d'ionisation : elles correspondent en fait aux valeurs maximales de champ accessibles dans la zone de croissance (sous le grillage) sans allumage d'un plasma DC.

Concernant le courant de fuite maximal entre les deux électrodes polarisées fixé à 3mA, la tension à appliquer pour atteindre cette limite a été recherchée pour les différentes configurations de polarisations. Ces tensions limites ont été converties en champs limites (dans le diélectrique et au niveau de la zone de croissance des couches émissives) et sont reportés dans le tableau ci-dessous (Tableau 3-4-1). Ces mesures ont été effectuées dans le réacteur à une température de 600°C afin de tenir compte de la conduction ionique éventuelle des diélectriques à base de silice dans les conditions de température de la croissance CVD.

Configuration de la polarisation	Champ @ 3mA dans le diélectrique	Nature du diélectrique	Champ @ 3mA au niveau de la zone de croissance
Grillage sur couche pleine	0,6 V/μm	Verre borosilicate	0,6 V/μm
Grillage sur structure cathodique	0,6 V/μm	Verre borosilicate	0,2 à 0,4 V/μm selon configuration
Polarisation directe lignes-colonnes sur structure cathodique	0,6 V/μm	SiO ₂ (et a-Si)	0,2 V/μm

Tableau 3-4-1 Champs limites correspondant à un courant de fuite de 3mA à 600°C dans les différentes configurations de polarisation. Les valeurs de champ au niveau de la zone de croissance des structures cathodiques résultent de simulations électrostatiques avec le logiciel Femlab.

En résumé, les différentes conditions de champ électrique accessibles au niveau de la zone de croissance des couches émissives sans allumage d'un plasma ni courants de fuites supérieurs à 3mA sont regroupées sur le graphe ci-dessous pour les différentes configurations de polarisation (Figure 3-4-6). Ce graphe indique qu'avec notre dispositif expérimental, les champs électriques supérieurs à 0,5V/μm (0,6V/μm à basse pression) ne sont pas accessibles sans perturbation significative des conditions expérimentales de CVD thermique (allumage d'un plasma et/ou courants de fuites importants).

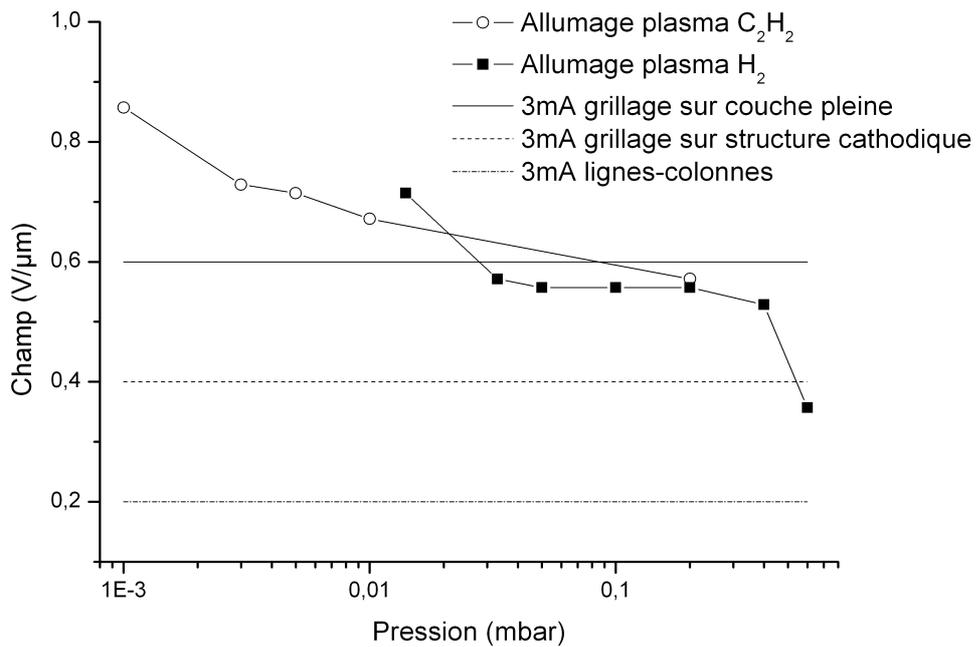


Figure 3-4-6 Champs électriques limites accessibles au niveau de la zone de croissance en fonction de la pression et pour les différentes configurations de polarisation.

Croissance sur échantillons en couche pleine

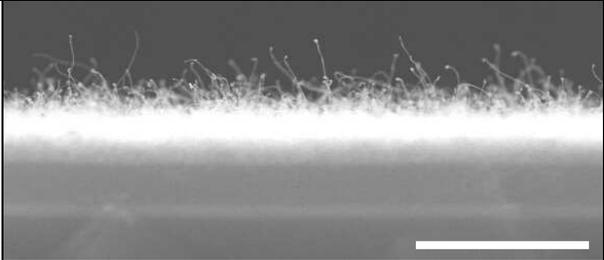
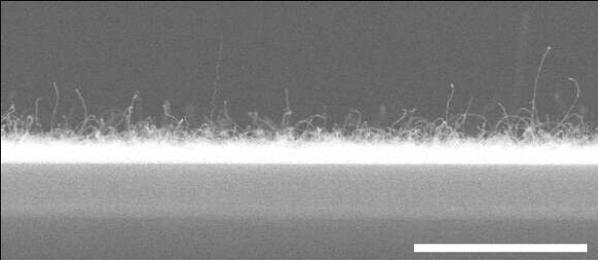
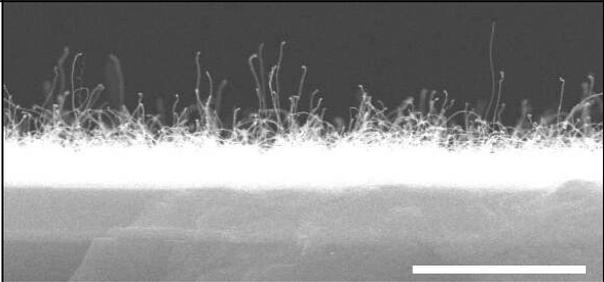
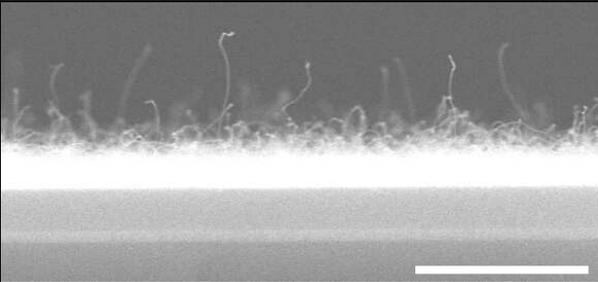
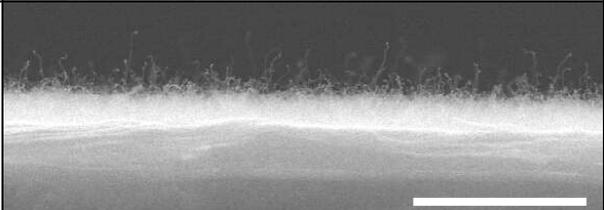
Une première série d'essais de croissance CVD sous champ électrique DC a été réalisée en polarisant des échantillons de type Ni₃Ch/verre par rapport au grillage rapporté. Pour ces essais, le procédé de croissance CVD, hors champ électrique, était celui décrit au chapitre 1 (hormis la pression pour certains essais ; Cf. ci-dessous) avec une température de croissance de 600°C et une durée de croissance de 1 minute. Les conditions de pression et de polarisation mises en œuvre pour ces essais sont regroupées dans le tableau ci-dessous. Pour les essais n° 1 et 2 un échantillon témoin non soumis au champ électrique a été placé dans le réacteur.

N° Essai	Potentiel du grillage	Potentiel de l'échantillon	Amplitude du champ	Sens du champ	Pression
1	300 V	0 V	0,43 V/μm	Bas	0,2 mbar
2	0 V	300 V	0,43 V/μm	Haut	0,2 mbar
3	400 V	0 V	0,57 V/μm	Bas	0,001 mbar

Tableau 3-4-2 Conditions expérimentales des essais de croissance CVD sous champ électrique réalisés sur échantillons en couche pleine de type Ni₃Ch/verre.

Ces échantillons ont été caractérisés morphologiquement par microscopie électronique à balayage et ces observations sont présentées sur la planche ci-dessous (Planche 3-4-2).

Planche 3-4-2 CVD sous champ électrique DC et échantillons témoins (CVD thermique) sur échantillons Ni₃Ch/verre à 600°C pendant une minute (Tilt 90°, G = 10kx). La barre d'échelle représente 3µm. (Cf. remarque p.60)

N° Essai	Croissance sous champ électrique	Echantillon témoin
1		
2		
3		/

Ces résultats suggèrent que l'effet du champ électrique est minime ou nul sur la morphologie des couches carbonées synthétisées par CVD.

En effet, les échantillons synthétisés sous champ électrique lors des essais 1 et 2 sont sensiblement identiques entre eux et semblables aux échantillons témoins pour ce qui est de la hauteur maximale et de l'orientation générale des nanotubes : certains nanotubes sont verticaux et dominant le reste de la population de nanotubes mais c'est aussi le cas pour les échantillons témoins.

Cependant on remarque que l'échantillon témoin de l'essai n°1 présente une hauteur moyenne de nanotubes (500nm) inférieure à celle des autres échantillons (1µm) réalisés à cette pression (0,2mbar). Cette hauteur moyenne est en fait en bon accord avec les observations réalisées précédemment (Cf. § 3.3.2.) sur un échantillon de type Ni₃Ch/Si. La raison de cette particularité n'a pas été élucidée.

Pour ce qui est de l'essai n° 3, réalisé à plus faible pression (0,001mbar) d'acétylène ce qui a permis l'application d'un champ électrique plus intense (0,57 au lieu de 0,43V/µm), l'orientation générale des nanotubes est toujours la même. La longueur des nanotubes est inférieure à celle des essais 1 et 2 mais ceci est à mettre sur le compte de la pression réduite du gaz précurseur.

Pris indépendamment de ce qui a été observé précédemment ces résultats indiquent donc que, dans nos conditions expérimentales, il n'est pas possible de modifier l'orientation des nanotubes par simple application d'un champ électrique. Cependant, si on compare ces résultats à ceux obtenus au paragraphe 3.3.2. avec un échantillon de type Ni₃Ch/Si, les plus

longs nanotubes observés, bien que de longueur semblable dans les deux cas (2 à 2,5 μm), sont ici verticaux tandis que précédemment, ils étaient courbés (Cf. Figure 3-3-2-6). Cette différence peut être attribuée à la présence du champ électrique ou simplement à la différence d'échantillon utilisé.

Si on peut affirmer que l'effet du champ électrique sur la morphologie des couches carbonées synthétisées par CVD n'est pas flagrant, il subsiste donc tout de même un doute sur la sensibilité de certains nanotubes (les plus longs) vis à vis de ce champ.

Afin d'éclaircir ce point, nous allons enrichir cette étude en considérant la croissance CVD en présence d'un champ électrique sur structure cathodique.

Croissance sur structures cathodiques

Comme indiqué ci-dessus (Figure 3-4-6), l'amplitude des champs électriques applicables sur structure cathodique est inférieure à celle des champs applicables sur échantillons en couche pleine. Cependant la géométrie particulière du champ électrique présent au voisinage de la zone de croissance peut nous renseigner sur un effet éventuel du champ sur l'orientation de certains nanotubes.

Onze essais de croissance, correspondant aux onze configurations de polarisation simulées et présentées en annexe 8, ont donc été réalisés sur structures cathodiques de type Ni10/CA. Le procédé et les conditions de croissances (hors champ électrique) étaient identiques à ceux utilisés pour les essais 1 et 2 que nous venons de décrire (600°C, 0,2mbar, 1 minute de croissance).

Ces structures cathodiques ont toutes été caractérisées par microscopie électronique à balayage après croissance et comparées à plusieurs échantillons témoins. Pour des raisons de lisibilité, nous nous contentons de présenter ici une synthèse de ces observations : la grande majorité des structures cathodiques élaborées en présence d'un champ électrique ne présentaient aucune différence significative avec les échantillons témoins.

Toutefois, deux échantillons se sont distingués du reste des structures cathodiques. Les observations en microscopie électronique à balayage de ces échantillons ainsi que d'un échantillon témoin sont présentées sur la planche ci-dessous (Planche 3-4-3). Ces deux échantillons sont les seuls de la série à présenter une géométrie de champ telle que la direction du champ évolue de façon importante (en convergeant) lorsque l'on s'éloigne de la zone de croissance (géométrie de type b) sur la Planche 3-4-1). Le résultat de la simulation électrostatique et le détail de la configuration de polarisation (avec les mêmes notations que précédemment) sont donnés ci-dessous (Planche 3-4-4) pour ces deux échantillons.

On remarque tout d'abord que les nanotubes de plus faibles diamètres, présents sur les bords de plot (Cf. § 2.2.4.), se trouvent à proximité de la zone où le champ est à la fois intense (de l'ordre de 0,5 – 0,6V/ μm) et quasi horizontal. L'orientation observée de certains nanotubes entre la zone de croissance et la grille est en accord avec un effet d'alignement avec le champ électrique. Cette orientation n'a pas été observée sur les échantillons témoins.

D'autre part, les filaments présents en centre de plot se trouvent dans une zone où le champ est vertical et de l'ordre de 0,2 – 0,4V/ μm . Cette orientation n'a pas non plus été observée sur les échantillons témoins. La présence de filaments verticaux en centre de plots coïncide donc aussi avec un effet d'alignement avec le champ électrique.

Il se peut donc que la tendance à l'alignement vertical des nanotubes observée sur les échantillons en couche pleine soit effectivement due à la présence du champ électrique.

Planche 3-4-3 CVD en présence d'un champ électrique (sauf échantillon témoin) sur structures cathodiques (Tilt 20°). Ces observations sont celles pour lesquelles un effet d'alignement de nanotubes (flèches blanches) ou filaments de carbone (flèches noires) avec le champ électrique (flèches pleines) est le plus probant. (Cf. remarque p.60)

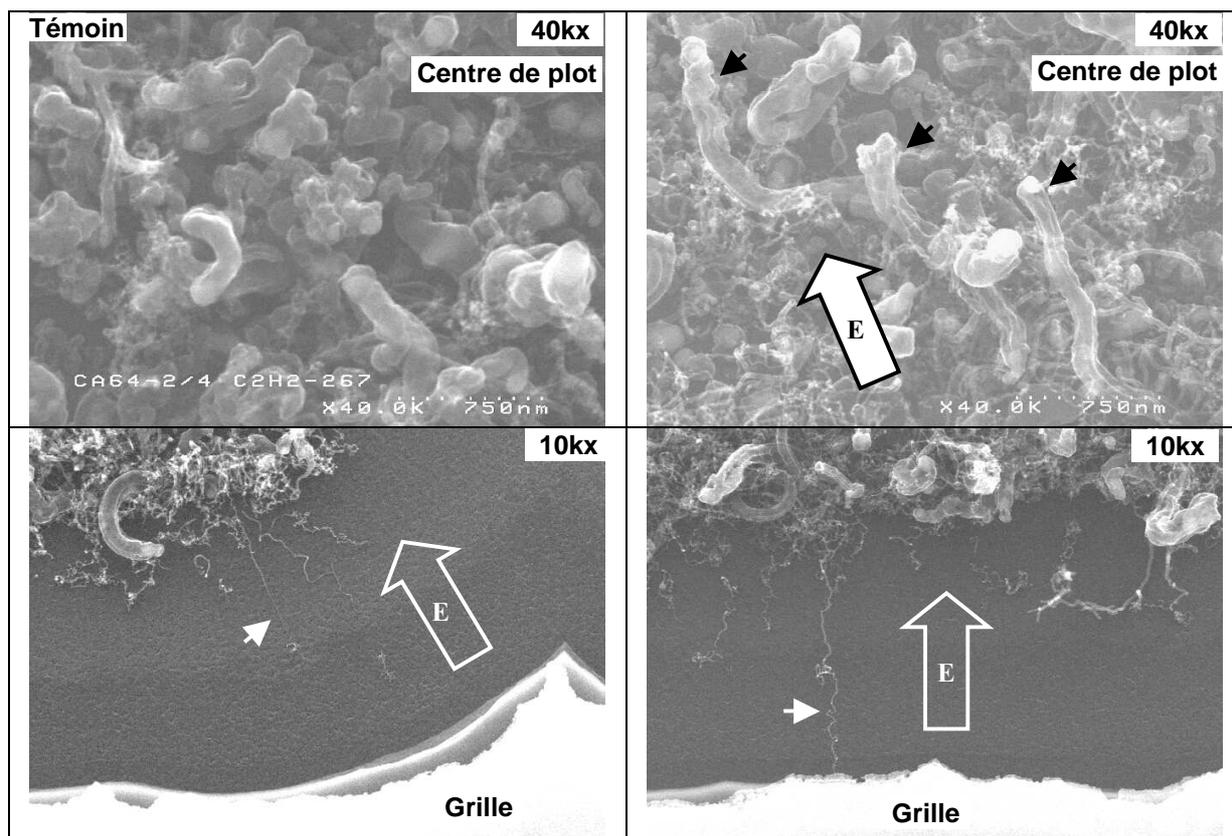
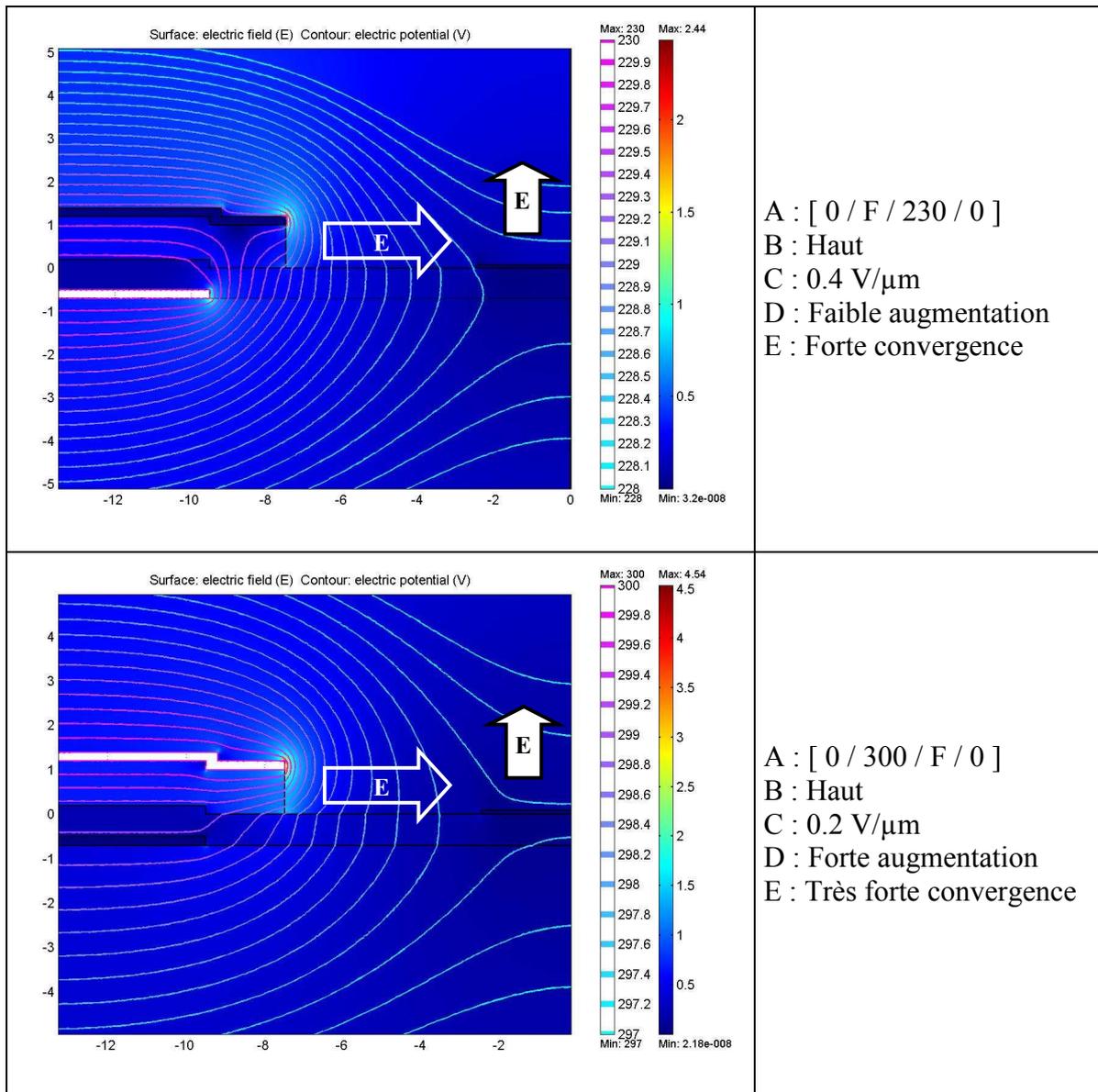


Planche 3-4-4 Simulation électrostatique et détail de la configuration de polarisation pour les deux seuls essais de croissance CVD en présence d'un champ électrique (flèche pleine) suggérant un effet d'alignement.



Cependant ces observations, bien que généralisées sur l'ensemble de la surface active de la structure cathodique, ne concernent que quelques structures carbonées par plot. L'effet du champ électrique sur l'orientation générale des structures carbonées synthétisées reste donc mineur à l'échelle de l'ensemble de la population de ces structures. Plusieurs causes peuvent être évoquée pour interpréter cette constatation :

- Un effet d'écrantage du champ par les structures carbonées présentant les plus fort rapport d'aspect (hypothèse valable aussi pour les résultats obtenus sur couches pleines),
- Une chute brutale de la polarisation à l'origine du champ lorsqu'une structure carbonée guidée par les lignes de champ vient court-circuiter la zone de croissance et la grille (hypothèse cohérente avec les mesures de courant de fuite réalisées en cours de croissance, non présentées ici).

Récapitulatif

Cette étude sur la croissance CVD en présence d'un champ électrique DC nous a permis de mettre en évidence les points suivants :

- L'application d'un champ électrique de l'ordre de $0,5\text{V}/\mu\text{m}$ ne modifie pas fortement la morphologie générale des couches carbonées synthétisées,
- L'application de champs plus intenses aboutit dans nos conditions expérimentales à l'allumage d'un plasma DC et/ou à l'apparition de courants de fuites importants dans le diélectrique.
- Une orientation parallèle au champ électrique (verticale et latérale) a été favorisée pour une minorité de structures carbonées.

3.4.2. Croissance par PECVD à partir d'une source solide

Nous venons de voir que la présence d'un champ électrique seul ne permet pas la croissance alignée de l'ensemble des structures carbonées.

Par ailleurs, un procédé RF-PECVD avec source solide permettant la croissance de nanotubes verticalement alignés a été développé dans le réacteur PLASSYS. Ce procédé a été brièvement décrit au chapitre 1. En particulier, avec ce procédé, l'échantillon est placé dans un champ électrique vertical oscillant à une fréquence de 13,56 MHz et en présence d'espèces électriquement chargées. Nous nous contenterons ici de présenter les couches carbonées obtenues avec ce procédé et qui nous seront utiles au chapitre 4 pour l'étude des propriétés émissives : un échantillon élaboré à partir de particules catalytiques obtenues par démouillage et un autre élaboré à partir de particules catalytiques définies par lithographie électronique. Une étude détaillée des caractéristiques de ce procédé de croissance doit être publiée prochainement [6].

Structure des dépôts carbonés obtenus par PECVD

Contrairement aux techniques d'élaborations à base de CVD sans assistance plasma, les couches synthétisées par PECVD catalytique avec précurseur solide ne sont constituées que d'un seul type de structure carbonée allongée : des nanotubes de carbone au sens de structures graphitiques cylindriques et creuses, telles que définies au chapitre 1. Ces nanotubes ont été caractérisés par microscopie électronique à transmission et ces observations sont présentées ci-dessous (Planche 3-4-5).

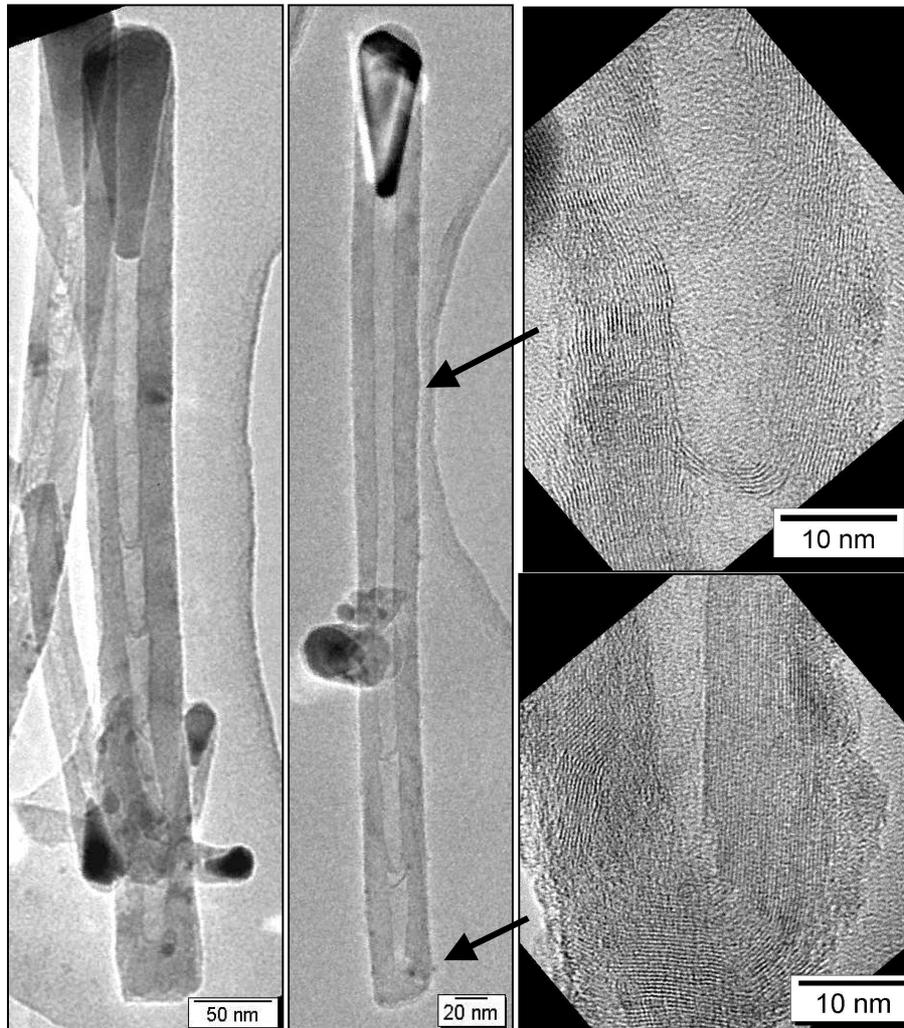
Les caractéristiques de ces nanotubes sont :

- une extrémité exempte de catalyseur en contact avec le substrat (TiN),
- une particule catalytique sommitale au moins partiellement découverte de carbone, toujours allongée dans l'axe du nanotube,
- pas de fragment de particule catalytique dans le canal central,
- un diamètre extérieur compris entre 30 et 100 nm, toujours très proche du diamètre apparent de la particule catalytique sommitale,
- une longueur pouvant atteindre $2\ \mu\text{m}$,

[6] H Le Poche *et al.*, to be published in Carbon

- quelques défauts et irrégularités de structure tout au long du nanotube (cloisonnement du canal central de type 'bambou', parois graphitiques discontinues, légèrement inclinée par rapport à l'axe du nanotube),
- une direction régulière (pas de coude).

Planche 3-4-5 Nanotubes de carbones obtenus par PECVD avec source solide (clichés TEM).
(Cf. remarque p.60)



Croissance sur particules catalytiques obtenues par démouillage

Une première couche carbonée a été élaborée avec un échantillon en couche pleine de type Ni₃Ch/Si. Les conditions de croissance pour cet échantillon étaient les suivantes :

- température de croissance : 565°C,
- puissance du plasma : 300W,
- durée de croissance : 2h,
- nature des gaz introduits : hydrogène pur.

Cet échantillon a été caractérisé après croissance par microscopie électronique à balayage et les résultats de ces observations sont présentés ci-dessous (Planche 3-4-6).

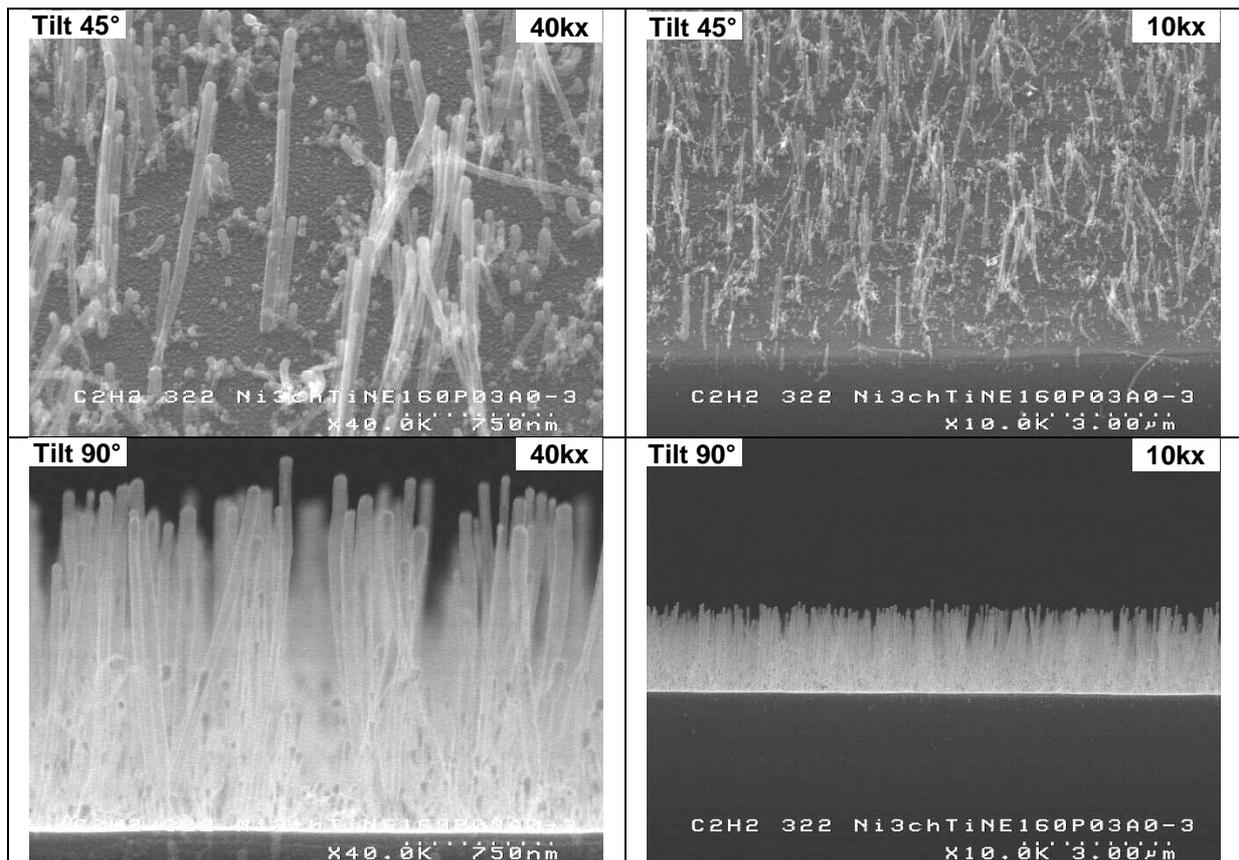
Au vu de ce résultat, plusieurs remarques peuvent être faites :

- les nanotubes sont verticalement ou quasi-verticalement alignés,
- le taux d'efficacité des particules catalytiques n'est pas total non plus avec ce procédé (nombreuses particules observées sur le substrat),
- la longueur des nanotubes est corrélée avec leur diamètre : les plus longs sont aussi ceux présentant les plus importants diamètres,
- la dispersion des rapports d'aspects est inférieure à celle des couches carbonées obtenues par CVD : une majorité de nanotubes possède une longueur voisine de la longueur maximale observée.

En comparaison avec le procédé CVD à une température de croissance proche (545°C), la hauteur moyenne de la couche synthétisée est du même ordre de grandeur (1,5 à 2µm) mais la hauteur maximale des structures carbonées est en revanche inférieure (2µm au lieu de 2,5µm). Cette différence de hauteur maximale est encore plus marquée si l'on considère une couche élaborée par CVD à plus haute température (Cf. Figure 3-3-2-6)

Planche 3-4-6 RF-PECVD avec source solide à 565°C sur un échantillon Ni3Ch/Si.

(Cf. remarque p.60)



En résumé, à température de croissance comparable mais pour un temps de croissance beaucoup plus long, les couches synthétisées avec le procédé RF-PECVD avec source solide comportent des structures carbonées de rapport d'aspect plus faible et plus homogène que celles obtenues avec le procédé CVD thermique.

Croissance sur particules catalytiques obtenues par lithographie électronique

Un essai de croissance a aussi réalisé sur un échantillon dont les particules catalytiques ont été définies par lithographie électronique et qui a été présenté au paragraphe 2.5. (réseau carré de une particule de nickel par μm^2 , de diamètre 60nm après recuit). Les conditions de croissance pour cet essai étaient les suivantes :

- température de croissance : 565°C,
- puissance du plasma : 300W,
- durée de croissance : 1h,
- nature des gaz introduits : hydrogène pur.

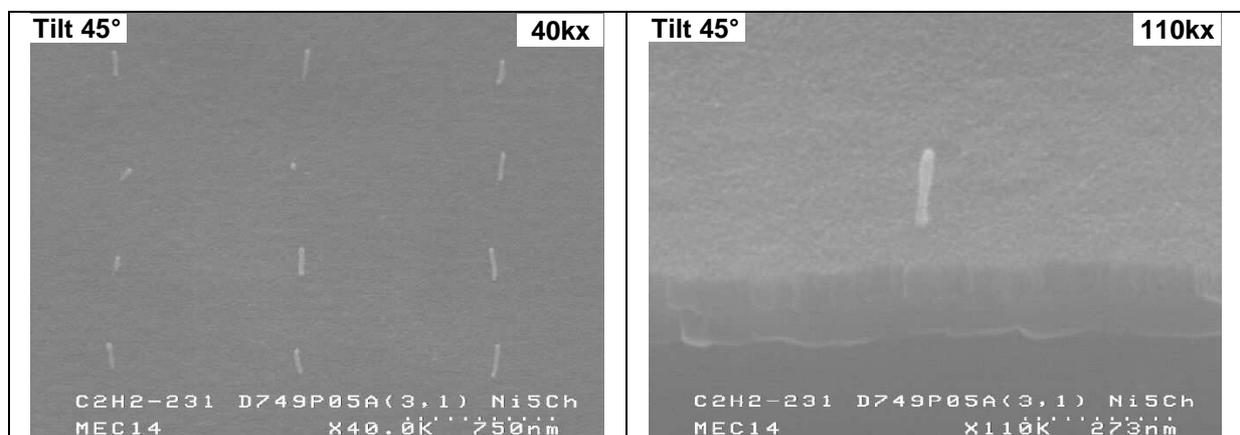
Cet échantillon a été observé en microscopie électronique à balayage après croissance et le résultat de ces observations est présenté ci-dessous (Planche3-4-7).

On constate qu'une croissance de nanotubes verticalement ou quasi verticalement alignés a eu lieu et qu'à nouveau, ces nanotubes présentent des rapports d'aspect peu dispersés (hauteur moyenne de 220nm et diamètre moyen et de 23nm).

Cependant la hauteur maximale de ces nanotubes est inférieure à celle des nanotubes synthétisés par PECVD sur l'échantillon en couche pleine (250nm au lieu de 2 μm). Deux raisons sont à l'origine de ce résultat :

- la durée de croissance est inférieure de moitié (1h au lieu de 2),
- le diamètre des particules catalytiques (60nm) est inférieur au diamètre maximal de la population de particules obtenue par démouillage sur l'échantillon Ni3Ch/Si : la vitesse de croissance maximale est donc aussi inférieure.

Planche3-4-7 RF-PECVD avec source solide à 565°C sur particules définies par lithographie électronique. (Cf. remarque p.60)



Le taux d'efficacité des particules catalytiques de 60nm de diamètre a été évalué à environ 70% sur cet échantillon : comme avec le procédé CVD mais dans une moindre mesure, certaines particules ne catalysent pas la croissance de structures carbonées. Ce résultat, ainsi que l'homogénéité supérieure des rapports d'aspect, suggèrent que le mécanisme de croissance par RF-PECVD avec source solide est moins sensible aux fluctuations de conditions expérimentales fines (état physico chimique des particules catalytiques) que le mécanisme de croissance par CVD thermique.

En résumé, une couche d'environ 0,7 nanotubes / μm^2 verticalement alignés et présentant des rapports d'aspect proches de 20, a été synthétisée par RF PECVD avec source solide.

Récapitulatif

Nous avons montré que le procédé de croissance par RF-PECVD avec source solide permet la synthèse de populations de nanotubes aux caractéristiques morphologiques particulières :

- Les nanotubes sont verticalement ou quasi verticalement alignés,
- Les plus longs nanotubes sont aussi ceux présentant les plus importants diamètres,
- Les rapports d'aspect des nanotubes sont peu dispersés, la majorité des nanotubes ayant une longueur proche de la longueur maximale observée,
- Le taux d'efficacité catalytique des particules de nickel de diamètre 60nm est de l'ordre de 70%,
- La vitesse de croissance varie selon le diamètre de particule entre 200nm/heure et 1µm/heure dans nos conditions expérimentales.

3.4.3. Synthèse des résultats sur la croissance orientée de nanotubes et filaments de carbone

En définitive, les conditions nécessaires à la croissance de structures carbonées orientées par un champ électrique ainsi que le rôle respectif de ce champ et d'espèces électriquement chargées dans le mécanisme d'alignement ont été éclaircis. En effet, deux résultats principaux ont été obtenus :

- Le seul ajout aux conditions expérimentales du procédé CVD thermique d'un champ électrique d'amplitude maximale (sans allumage d'un plasma) ne suffit pas à modifier fondamentalement la morphologie des couches carbonées et, en particulier, l'orientation générale des structures carbonées synthétisées,
- La présence d'un plasma dans le milieu réactionnel permet la croissance de nanotubes de carbone verticalement alignés.

Nous pouvons donc énoncer une première conclusion : la présence d'un milieu réactionnel ionisé est inévitable pour l'alignement collectif de structures carbonées par un champ électrique. Cette conclusion pourrait cependant s'avérer inexacte dans le cas spécifique de nanotubes particulièrement fins (diamètre inférieur à 10nm) et suffisamment éloignés les uns des autres pour ne pas s'écranter électrostatiquement.

Pour ce qui est du mécanisme d'alignement en vigueur dans les procédés PECVD, nous pouvons aussi conclure qu'il diffère fondamentalement de celui responsable du faible alignement observé dans le cas de la croissance CVD. Cette conclusion repose sur deux éléments :

- Les résultats expérimentaux présentés ci-dessus et notamment le champ maximal d'environ $0,5\text{V}/\mu\text{m}$ appliqué pour la croissance CVD sous champ électrique,
- L'amplitude du champ à la surface de l'échantillon lors des procédés PECVD d'après la littérature : $0,35\text{V}/\mu\text{m}$ pour un plasma DC [7], $0,1\text{V}/\mu\text{m}$ pour un plasma micro-onde [8].

On en déduit que l'alignement des structures carbonées lors des procédés PECVD n'est pas due à une simple force de coulomb s'exerçant sur leur sommet et est étroitement lié à la présence d'espèces électriquement chargées dans le milieu réactionnel.

Quoiqu'il en soit, la synthèse de nanotubes verticalement alignés a été réalisée et nous permettra au prochain chapitre de nous pencher sur la question d'un intérêt éventuel pour l'émission de champ à disposer de telles couches carbonées.

Toutefois, même dans le cas où l'on constaterait une amélioration significative des propriétés émissives avec ce type de couche carbonée, ce gain devra être relativisé en tenant compte des conditions de croissance à mettre en œuvre : une durée de croissance plus de 100 fois supérieure au temps nécessaire à la synthèse par CVD de structures carbonées de même longueur et à la même température. Si cette limitation devait s'avérer insurmontable, elle constituerait une contrainte forte pour l'intégrabilité des structures carbonées élaborées par RF-PECVD avec source solide dans des dispositifs électroniques. Des études sont en cours pour éclaircir ce point.

[7] KBK Teo, Ph. D. Thesis, University of Cambridge (2002)

[8] C Bower et al, APL 77 (2000) 830

Conclusion du chapitre 3

Au cours de ce chapitre nous avons analysé les liens entre paramètres d'élaboration et morphologie des couches carbonées synthétisées. Cette étude paramétrique nous a permis de préciser les paramètres clés déterminant le résultat de la croissance par CVD thermique :

- La température de croissance,
- La durée de croissance,
- Le diamètre de particule catalytique,
- L'état physico-chimique fin du catalyseur.

La température de croissance

Nous avons démontré qu'une température de 440°C suffit pour activer la croissance de structures carbonées par CVD catalytique. Cependant, dans nos conditions de croissance, les structures synthétisées à cette température présentent des rapports d'aspect assez faibles (40 au maximum en utilisant des agrégats de PdNi d'épaisseur équivalente 3nm).

Le taux de particules catalytiques efficaces et la longueur des structures synthétisées augmente avec la température (sauf, au-delà de 490°C, lorsqu'on utilise des agrégats de PdNi) tandis que leur diamètre a tendance à diminuer. Cette tendance est indépendante d'éventuelles modifications morphologiques des populations de particules catalytiques sous l'effet de la température.

Des nanotubes de rapport d'aspect d'environ 400 ont ainsi été synthétisés à 630°C à partir de particules de nickel obtenues par démouillage et à 490°C à partir d'agrégats de PdNi.

La durée de croissance

Nous avons constaté que, dans nos conditions expérimentales et en utilisant des particules de nickel obtenues par démouillage, les temps de croissance les plus courts (30 secondes) donnent lieu à la croissance de filaments de carbone, tandis qu'à partir d'une minute de croissance, des nanotubes (plus longs) sont essentiellement observés. Afin d'interpréter cette observation, nous avons proposé un temps de latence plus long et une vitesse de croissance des nanotubes plus élevée.

Nous avons aussi mis en évidence l'existence d'un dépôt parallèle de carbone non catalytique et de cinétique plus lente (gangue de carbone observée pour 5 minutes de croissance).

Le diamètre de particule catalytique

Nous avons établi les relations de correspondance entre diamètre des particules de nickel obtenues par démouillage et diamètre (et type associé) de structure carbonée synthétisée dans nos conditions expérimentales. En particulier, les particules de diamètres compris entre 10 et 150nm donnent lieu à la croissance de nanotubes de diamètre compris 10 et 30nm. Les plus grosses particules produisent des structures carbonées présentant des rapports d'aspect inférieurs (filaments et coques de carbone). De plus, nous avons observé que les particules catalytiques de diamètre supérieur à 30nm sont susceptibles de donner lieu à la croissance secondaire de nanotubes prolongeant une structure carbonée issue d'une croissance principale (nanotube ou filament). Des mécanismes de déformation et/ou fragmentation de particule catalytique ont été proposés pour expliquer ces observations.

Nous avons aussi constaté que les particules de plus faible diamètre (inférieur à 10nm) ont une efficacité catalytique réduite (dans le cas des agrégats) ou nulle (dans le cas des particules obtenues par démouillage). Ce phénomène a été interprété comme étant lié à une trop grande énergie élastique des couches carbonées fortement courbées.

L'état physico-chimique fin du catalyseur

Nous avons montré que la nature du catalyseur est un paramètre permettant de modifier fortement le résultat de la croissance. Ainsi, nous sommes parvenus à réduire la température de croissance de 150°C en remplaçant les particules de Ni obtenues par démouillage par des agrégats de l'alliage Pd₂₅Ni₇₅ (l'utilisation d'agrégats de Ni pur ne permettant pas cette réduction de température).

Nous avons aussi mis en évidence l'extrême sensibilité du procédé de croissance par CVD thermique vis-à-vis de l'état physico-chimique précis du catalyseur : des particules catalytiques de 61±4nm de diamètre donnent lieu dans nos conditions expérimentales à la croissance de nanotubes de rapport d'aspect très dispersé, entre 1 (45% de particules inefficaces) et 380. Ce résultat démontre que la distribution exponentielle des rapports d'aspect reportée dans la littérature pour les nanotubes synthétisés par CVD thermique ne résulte pas de la dispersion des diamètres de particules catalytiques mais constitue une caractéristique intrinsèque du procédé.

Enfin, nous avons évoqué l'hypothèse, en accord avec l'ensemble des résultats obtenus, que l'état d'oxydation d'une particule catalytique lors de l'introduction du gaz précurseur est le paramètre physico-chimique majeur déterminant son efficacité catalytique.

Ces résultats nous permettent d'affirmer que la plupart des contraintes de la technique d'élaboration de particules catalytiques par démouillage d'un film continu (diamètre modal minimal de 9nm, température minimale de démouillage d'environ 500°C, large dispersion des diamètres de particules) ne constituent pas une limitation du procédé de croissance de nanotubes et filaments de carbone par CVD thermique. La seule limitation éventuelle qui subsiste concerne donc le couplage entre densité et dimension de particules catalytiques, qui peut être en partie réduite par gravure humide post-démouillage.

Par ailleurs nous avons aussi démontré que certains paramètres influencent peu la morphologie des couches carbonées. Ainsi, l'application d'un champ électrique DC d'amplitude proche de la limite d'allumage d'un plasma ne modifie pas fortement le résultat de la croissance par CVD thermique. Le champ électrique seul n'est donc pas, au premier ordre, un paramètre déterminant pour la morphologie des couches carbonées.

En revanche nous avons vérifié qu'un champ électrique associé à la présence d'espèces électriquement chargées (électrons et ions) lors d'un procédé PECVD permet la croissance de nanotubes alignés selon la direction de ce champ. L'amplitude des champs électriques en présence avec ce type de procédé étant inférieure à celle du champ DC appliqué sans allumage d'un plasma, nous en avons conclu que le mécanisme d'alignement dans le cas des procédés PECVD ne se résume pas à la seule application d'une force de coulomb au sommet des nanotubes. Les nanotubes ainsi formés présentent des rapports d'aspect moins élevés et moins dispersés que ceux obtenus par CVD thermique. En outre ils sont obtenus, dans nos conditions expérimentales, pour des durées de croissance très supérieures.

En définitive, nous disposons à l'issue de ce chapitre d'un ensemble de couches comportant des structures carbonées de densité, orientation et distribution des rapports d'aspect diverses. Dans ce qui suit nous allons nous pencher sur les propriétés émissives de ces couches et tenter d'établir les liens qui les relient à leur morphologie. Certaines de ces couches ayant été réalisées sur échantillon en couche pleine et d'autres sur structure cathodique d'écran FED, nous mettrons aussi en valeur les différences et similitudes de comportement émissif liées au mode d'application du champ électrique.

CHAPITRE 4. PROPRIETES EMISSIVES DES COUCHES DE NANOTUBES ET FILAMENTS DE CARBONE

Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous nous proposons d'éclaircir les liens qui existent entre morphologie et propriétés émissives des couches carbonées. Pour cela, nous allons suivre une démarche comparative entre une solution technologique 'standard' pour l'intégration des couches émissives aux écrans FED et d'autres solutions d'intégration alternatives dont nous nous attacherons à évaluer l'intérêt éventuel. Les critères de comparaison qui nous guideront dans cette démarche sont :

- la densité de courant d'émission de champ dans les conditions de fonctionnement d'un écran FED, déterminant le niveau de brillance accessible par l'écran,
- la densité de sites émissifs, déterminant l'homogénéité de la brillance sur la surface de l'écran,
- la stabilité du comportement émissif, déterminant l'évolution temporelle des performances de l'écran,
- l'intégrabilité des couches émissives, déterminant le coût et la réalisabilité industrielle de la fabrication de l'écran.

Ainsi, après une description des techniques et méthodes utilisées pour caractériser l'émission de champ (§ 4.1.), nous établirons les performances atteintes par la solution d'intégration standard des couches carbonées émissives (§ 4.2.). Cette solution consiste en l'élaboration de particules catalytiques par démouillage d'un film continu de nickel de 10nm d'épaisseur, associée au procédé de croissance par CVD thermique simple à 600°C pendant 1 minute. En particulier nous distinguerons les critères jugés acceptables et ceux estimés insuffisants pour l'application visée.

Nous envisagerons ensuite, en nous appuyant sur les résultats acquis dans les chapitres précédents, d'autres procédés d'élaboration susceptibles d'améliorer les performances émissives de la technique dite standard (§ 4.3.).

Enfin, nous nous pencherons sur le critère d'intégrabilité des couches carbonées émissives (§ 4.4.). Cette étude nous permettra de discuter les axes de recherches à privilégier pour progresser dans ce domaine et, au contraire, les objectifs de recherche non pertinents dans le cadre de notre application.

Cette démarche nous permettra en outre de préciser notre position vis-à-vis des questions suivantes qui, faute d'éléments propres à l'émission de champ, demeurent pour l'instant sans réponse complète :

Une large dispersion des diamètres de particules catalytiques est-elle une contrainte pour l'élaboration de couches carbonées émissives ?

Une densité de particules catalytiques dépendante de leur dimension est-elle une contrainte pour l'élaboration de couches carbonées émissives ?

Une large dispersion des rapports d'aspect d'émetteurs potentiels est-elle une contrainte pour l'élaboration de couches carbonées émissives ?

Une orientation initiale d'émetteurs potentiels aléatoire est elle une contrainte pour l'élaboration de couches carbonées émissives ?

Avant de débiter cette étude, il convient cependant de définir précisément les spécifications requises pour que couches carbonées émissives soient considérées comme acceptables en vue de leur intégration aux écrans FED.

Densité de courant émis

Une densité de courant (crête dans le cas d'un adressage pulsé) de **10 à 20mA/cm² d'écran** est jugée satisfaisante. Cette valeur traduit une spécification de brillance (par unité de surface) maximale de l'écran en fonctionnement pulsé de 600cd/m². La relation entre brillance et densité de courant découle de la relation :

$$B = \frac{\eta}{\pi} UJ \quad (4-1-1)$$

avec B la brillance en cd/m², η le rendement lumineux des luminophores, U la tension d'accélération des électrons en V (tension d'anode) et J la densité de courant d'émission de champ en A/m².

En prenant $\eta = 4\text{lm/watt}$ et $U = 3 \text{ à } 5 \text{ kV}$ on obtient, pour une brillance de 600cd/m² en fonctionnement pulsé, une densité de courant de 9,4 à 15,7 $\mu\text{A/cm}^2$ en fonctionnement pulsé. Si on considère un écran de 1000 lignes (ordre de grandeur des formats HDTV), chaque élément émissif ne sera excité que pendant 1/1000 du temps (l'adressage d'un écran FED se fait ligne par ligne) et la densité de courant crête émis devra donc être 1000 fois supérieure aux valeurs ci-dessus pour garantir la spécification de brillance en fonctionnement pulsé, soit 9,4 à 15,7 mA/cm².

Par ailleurs, le champ appliqué pour atteindre de tels niveaux de courant ne doit pas dépasser **une dizaine de V/ μm** (valeur liée aux spécifications sur la tension de grille maximale pour conserver un bas coût de l'électronique de commande de l'écran).

Densité de sites émissifs

Par expérience, une densité de sites émissifs de **10⁶ sites/cm² d'écran** permet l'affichage d'une image acceptable en terme d'homogénéité de la brillance (Cf. [1] et [2] pour plus de détails sur ce paramètre).

Stabilité de l'émission

Une durée de demi-vie (diminution d'un facteur 2 du niveau de courant initial) de 10000 heures est un minimum pour l'industrialisation d'une technologie d'écran. Cependant, bien que cette spécification ait été validée au laboratoire (demi-vie supérieure à 12000 heures démontrée), nous n'avons pas abordé ce paramètre de façon systématique. Nous nous sommes limités ici à discriminer les couches émissives qui présentent une **dégradation significative à court terme** (quelques dizaines de minutes) de leurs propriétés émissives.

Intégrabilité

Ce critère est difficilement quantifiable. Il reflète le compromis entre les différentes contraintes du procédé d'intégration et les performances émissives atteintes. Cependant, le **budget thermique** (intégrale de la température de l'échantillon sur le temps de procédé) demeure un paramètre d'importance qu'il convient de minimiser. La **robustesse** du procédé

[1] J Dijon *et al.*, AIP Conf. Proc. IWEEPNM, Kirchberg 685 (2003) 592-604

[2] J Dijon *et al.*, Proc. IDW/AD'05 Conf. (2005) 1635

(sensibilité des propriétés émissives aux fluctuations de conditions expérimentales d'élaboration) est aussi à prendre en considération.

4.1. Techniques de caractérisation de l'émission de champ

Deux types de dispositif ont été utilisés pour mesurer les propriétés d'émission de champ des couches carbonées élaborées : un dispositif de type diode pour les échantillons en couche pleine et un dispositif fonctionnant en mode triode, semblable au mode de fonctionnement des écrans FED, pour les échantillons de type structure cathodique. Dans cette partie, ces deux modes de caractérisation sont d'abord présentés, puis les méthodes d'exploitation de mesures qui leur sont associées sont décrites.

4.1.1. Dispositif diode

4.1.1.1. Description du dispositif

La configuration du dispositif de caractérisation de l'émission de champ en mode diode est de type sphère-plan (Figure 4-1-2). Les mesures consistent à positionner une sphère métallique de diamètre connu à une certaine distance au dessus de la surface de l'échantillon, à placer l'ensemble sous vide et à polariser la sphère par rapport à l'échantillon tout en mesurant le courant circulant dans le vide entre l'échantillon et la sphère. Le champ appliqué entre l'échantillon et la sphère n'est pas uniforme mais sa distribution peut être décrite analytiquement [3].

Dans notre cas, le dispositif est constitué d'une sphère en acier polis de 4mm de diamètre que l'on place à une distance de 100 μ m au dessus de la surface de l'échantillon. Dans cette configuration, la surface de la zone mesurée (surface équivalente dans le cas d'un champ électrique appliqué uniforme) obtenue par calcul est de 2,27mm² (Figure 4-1-1). Les mesures s'effectuent dans un vide dynamique de 10⁻⁷mbar assuré par une pompe turbo moléculaire.

La sphère est mécaniquement solidaire d'une pièce mobile verticalement tandis que le porte échantillon peut être déplacé latéralement. La distance séparant la sphère et l'échantillon est ajustée par retrait vertical contrôlé de la sphère après contact avec l'échantillon. Ce contact est détecté par suivi du signal délivrée par une tige piézo-électrique sur laquelle la sphère est montée. Après positionnement vertical de la sphère, l'échantillon est déplacé latéralement de quelques mm pour que la zone de contact ne participe pas à la mesure.

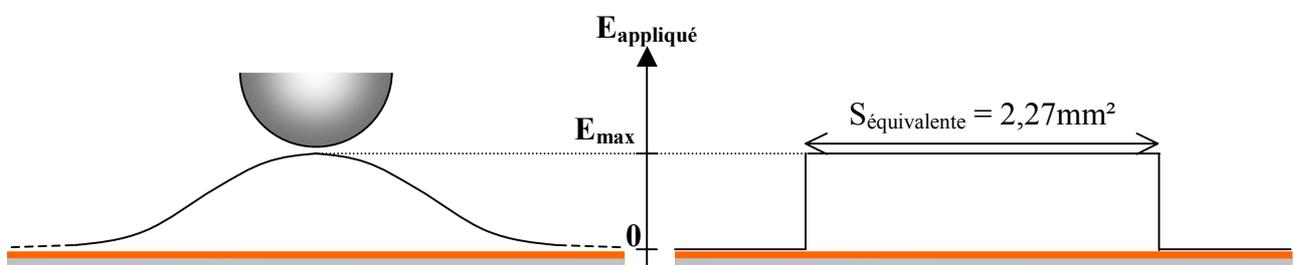


Figure 4-1-1 Schémas de la distribution du champ électrique appliqué réelle (gauche) et équivalente (droite) en mode diode.

[3] J Dijon *et al.*, Proc. IDW/AD'01 Conf. (2001) 1205

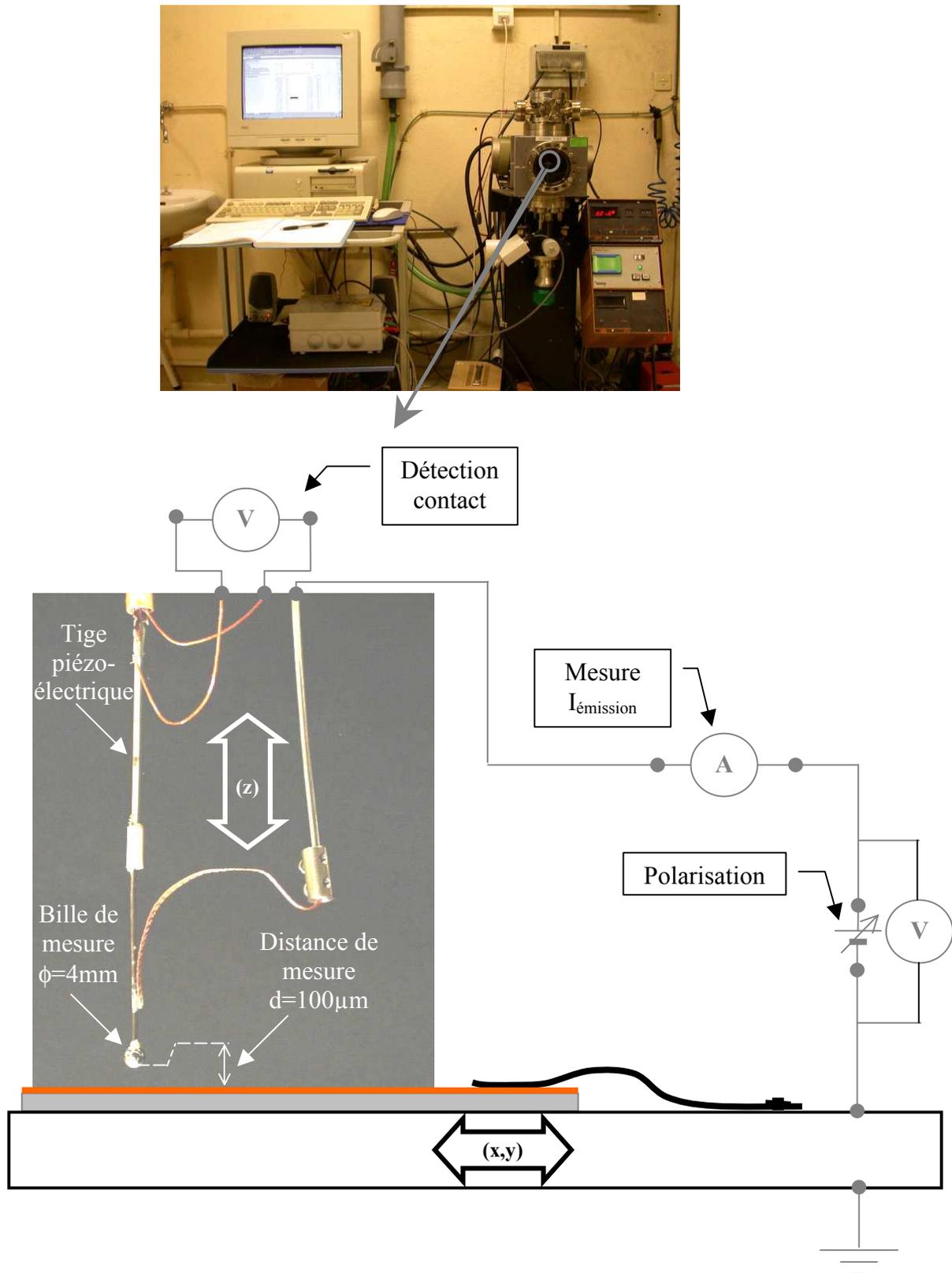


Figure 4-1-2 Photographie et schéma du dispositif de mesure de l'émission de champ en mode diode.

4.1.1.2. Protocole de mesure diode

Le but du protocole de mesure est de :

- ‘nettoyer les émetteurs’ des adsorbats éventuels présents à leur surface,
- évaluer la stabilité de l’émission de champ des couches vis-à-vis d’une sollicitation répétitive,
- évaluer les différences de comportement en régime de courants faibles et forts,
- évaluer la capacité des couches à délivrer une densité de courant suffisante pour l’application visée, dans une gamme de champ électrique appliqué compatible avec les conditions de fonctionnement des FED (une dizaine de $V/\mu\text{m}$)

Ainsi, pour chaque échantillon, le protocole mis en œuvre consiste à réaliser dix cycles de mesure (rampe de tension croissante suivi d’une rampe de tension décroissante) : cinq cycles de tension entre 0V et au maximum 3000V (soit $30V/\mu\text{m}$) en limitant le courant d’émission à $1\mu\text{A}$ suivis de cinq autres cycles de tension entre 0V et au maximum 3000V en limitant le courant d’émission à $10\mu\text{A}$. Les données retenues pour caractériser l’échantillon sont les rampes descendantes des première, cinquième, sixième et dixième mesures.

Pour chaque mesure, les conditions de test étaient les suivantes :

- incrémentation de la tension par pas de 10V entre chaque point de mesure,
- intégration de neuf valeurs de courant pour chaque point de mesure,
- limite de détection du courant d’émission de 10pA,
- zone mesurée sur l’échantillon, par priorité décroissante, d’aspect homogène, dans la zone la plus ‘noircie’, au centre de l’échantillon.

4.1.2. Dispositif triode

Le test des échantillons de type structure cathodique a été réalisé en mode triode dans un environnement et dans des conditions électriques semblables à celle d’un écran FED affichant un signal vidéo. Ce mode de test présente l’avantage de refléter au plus près les performances électriques du dispositif final.

4.1.2.1. Description du dispositif

Le dispositif de test en mode triode est constitué d’une enceinte sous vide dans laquelle on place la structure cathodique à 1mm en regard d’une plaque de verre (anode) couverte d’une couche d’ITO (pour Iode Tin Oxyde, couche conductrice transparente), elle-même couverte de luminophores. Il n’y a pas de pièce mobile dans ce dispositif et la distance entre structure cathodique et anode est fixée par une cale (Figure 4-1-3).

Un vide dynamique de 10^{-7} mbar est assuré dans l’enceinte par une pompe turbo moléculaire. Les conducteurs de cathode sont tous portés à la terre et l’anode est portée à un potentiel de 1000V (soit un champ d’anode de $1V/\mu\text{m}$). Les mesures s’effectuent en faisant varier simultanément le potentiel de tous les conducteurs de grille tout en mesurant le courant circulant entre la cathode et l’anode. Afin de reproduire les conditions de fonctionnement d’un écran de 240 lignes, le potentiel de grille n’est appliqué que pendant 1/240 du temps. Le courant de fuite (entre cathode et grille) est aussi mesuré (non étudié ici).

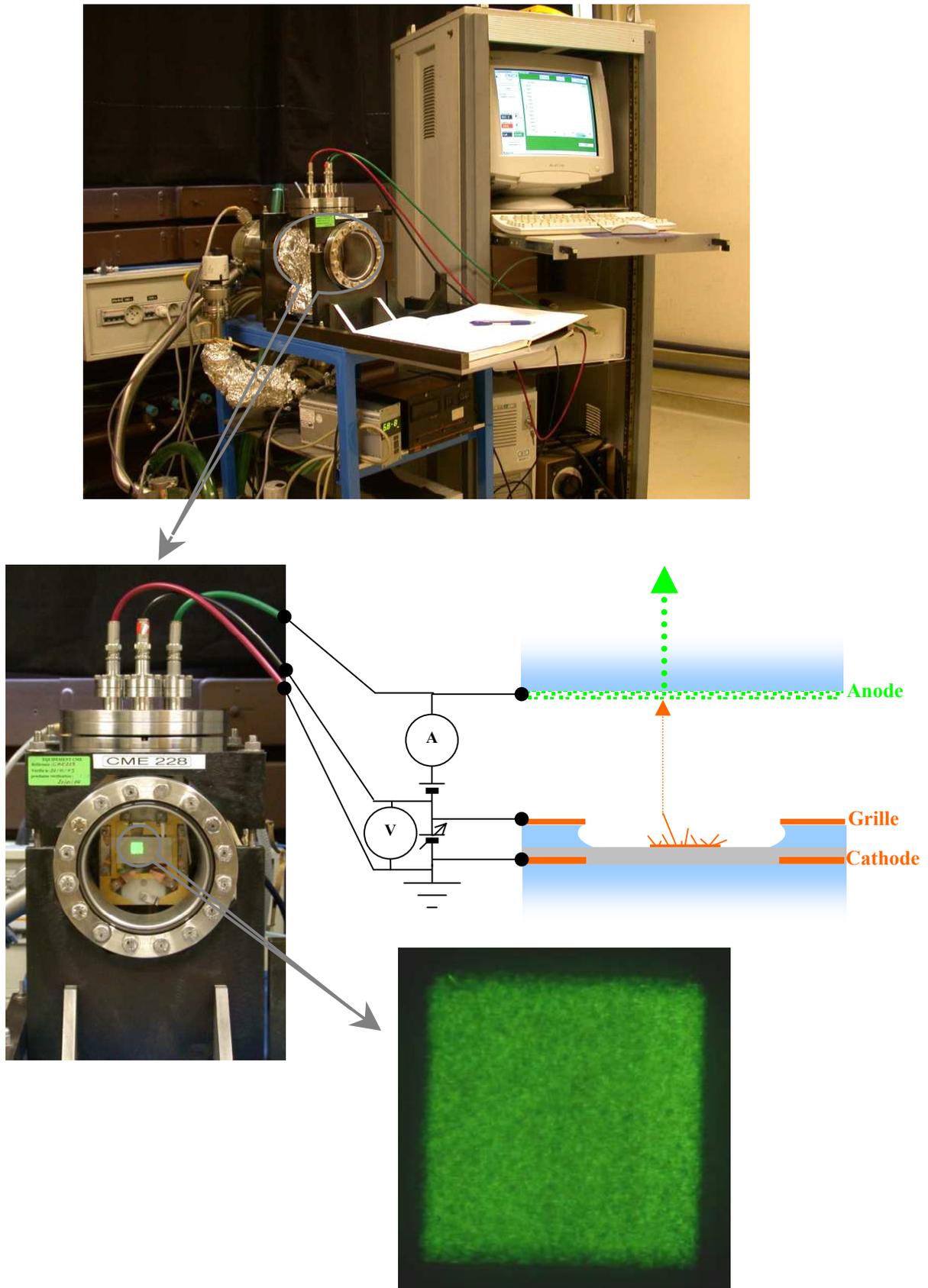


Figure 4-1-3 Photographies et schéma du dispositif de mesure de l'émission de champ en mode triode.

4.1.2.2. Protocole de mesure triode

Le protocole de test suivi en mode triode consiste à réaliser une première rampe de tension de grille croissante entre 0 et 100V (soit un champ de grille d'environ 7V/μm), puis à maintenir cette tension de grille à 100V pendant une durée d'une heure et enfin à réaliser une nouvelle rampe de tension croissante entre 0 et 100V. Ces deux rampes de tension croissante, avant et après le 'vieillessement' d'une heure, donnent lieu aux deux mesures d'émission de champ qui sont retenues pour caractériser les échantillons. Pour chaque mesure, les conditions de test étaient les suivantes :

- incrémentation de la tension par pas de 1V entre chaque point de mesure,
- intégration, pour chaque point de mesure, du courant mesuré pendant 40μs au cours d'une application de la tension de grille (un pulse) et division de ce courant crête par 240 pour obtenir un courant moyen,
- limite de détection du courant d'émission (crête) de 10nA.

4.1.3. Méthode d'exploitation des mesures d'émission de champ

Les caractéristiques I(V) enregistrées lors des mesures permettent de remonter à deux paramètres déterminant pour l'émission de champ :

- La densité de sites émissifs (densité surfacique d'émetteurs efficaces, notée N_0),
- Une valeur moyenne du facteur effectif d'amplification du champ électrique (notée β_e pour $\beta_{\text{électrique}}$ ou β_{effectif}).

La procédure d'exploitation des mesures permettant d'extraire ces paramètres est détaillée dans [3]. Nous en résumons ici les étapes principales.

L'équation de Fowler-Nordheim modifiée (amplification du champ) et simplifiée (barrière de potentiel triangulaire) exprimant la densité de courant J (en A/m²) pour un unique émetteur soumis à un champ électrique appliqué E (en V/m) en est le point de départ. Cette expression a déjà été décrite au chapitre 1 (équation 1-2-11) et est rappelée ci-dessous :

$$J = a\beta_e^2 E^2 \exp\left(-\frac{b}{\beta_e E}\right) \quad (1-2-11)$$

où a et b sont des paramètres constants dont la valeur est liée au travail de sortie du matériau émissif (5eV pour les nanotubes et filaments de carbone d'après [4,5]). On déduit de cette loi une expression du courant émis, dans les mêmes conditions de champ appliqué, par une population d'émetteurs. Cependant, deux approches peuvent être suivies à ce niveau.

La première, largement utilisée, considère une valeur identique du paramètre β_e pour chaque émetteur. Dans ce cas, l'expression du courant I (en A) émis par l'ensemble des émetteurs s'écrit :

$$I = C_1 N_0 \beta_e^2 E^2 \exp\left(-\frac{b}{\beta_e E}\right) \quad (4-1-2)$$

[4] R Gao *et al.*, APL 78 (2001)1757

[5] N de Jonge *et al.*, APL 85 (2004) 1607

avec C_1 une fonction connue et lentement variable de E . On approche cette fonction par une constante dont la valeur dépend de la surface émissive par émetteur (considérée identique pour tous les émetteurs et égale à $1,5\text{nm}^2$ d'après [1] pour les nanotubes et filaments de carbone) et de la surface efficace totale testée. Cette expression peut être linéarisée et s'écrit alors :

$$\text{Ln}\left(\frac{I}{E^2}\right) = \text{Ln}(C_1 N_0 \beta_e^2) - \frac{b}{\beta_e} \frac{1}{E} \quad (4-1-3)$$

Ainsi, lorsque la caractéristique $I(V)$ mesurée est tracée dans le système d'axes de Fowler-Nordheim, c'est-à-dire $\text{Ln}(I/E^2)$ en fonction de $1/E$, un ajustement linéaire de des données permet d'extraire les paramètres β_e et N_0 .

Cette méthode classique présente l'inconvénient de ne pas refléter la dispersion des facteurs effectifs d'amplification du champ β_e . En outre, elle fournit généralement une valeur de β_e qui surestime le rapport d'aspect des émetteurs [6] : la valeur β_g (d'après la relation 1-2-14) de l'amplification du champ par les émetteurs observés (par microscopie électronique) présentant les plus forts rapports d'aspect reste largement inférieure à la valeur β_e obtenue avec cette méthode.

Une autre approche (également détaillée dans [3]), plus représentative de la morphologie des couches carbonées émissives, consiste à considérer le paramètre β_e comme étant distribué suivant une loi de probabilité exponentielle :

$$f(\beta_e) = \frac{1}{\beta_{0-e}} \exp\left(-\frac{\beta_e}{\beta_{0-e}}\right) \quad (4-1-4)$$

où β_{0-e} représente la valeur moyenne de la distribution de β_e . Dans ce cas, le courant I (en A) émis par l'ensemble des émetteurs s'écrit :

$$I = C_2 N_0 \beta_{0-e}^2 E^2 \exp\left(-2\sqrt{\frac{b}{\beta_{0-e} E}}\right) \quad (4-1-5)$$

avec C_2 une autre fonction connue et lentement variable de E , considérée comme constante et dont la valeur dépend de la surface émissive des émetteurs et de la surface efficace totale testée. Après linéarisation, on obtient :

$$\text{Ln}\left(\frac{I}{E^2}\right) = \text{Ln}(C_2 N_0 \beta_{0-e}^2) - 2\sqrt{\frac{b}{\beta_{0-e}}} \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (4-1-6)$$

Dans les coordonnées de Fowler-Nordheim, cette équation n'est plus représentée par une droite mais par une courbe. Cependant, dans nos conditions expérimentales de mesure d'émission de champ, le domaine de variation du champ électrique appliqué est suffisamment étroit pour négliger cette courbure. Par conséquent, un ajustement linéaire des données mesurées fournit une pente moyenne qui peut être assimilée à la dérivée de la courbe au centre du domaine de variation du champ. On obtient donc, d'après les équations (4-1-3) et (4-1-6) :

[6] JM Bonard *et al.*, PRL 89 (2002) 197602

$$-\frac{b}{\beta_e} = \frac{d}{d\left(\frac{1}{E}\right)} \left(\text{Ln}\left(\frac{I}{E^2}\right) \right) \Bigg|_{\frac{1}{E} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2}\right)} \quad (4-1-7)$$

avec E_1 et E_2 les limites du domaine expérimental d'application du champ. Dans le cas classique d'une mesure effectuée entre $E_1=5\text{V}/\mu\text{m}$ et $E_2=2E_1=10\text{V}/\mu\text{m}$, on obtient finalement :

$$\frac{b}{\beta_e} = \sqrt{\frac{4bE_1}{3\beta_{0-e}}} \quad (4-1-8)$$

Ainsi, une fois les données exploitées avec la première méthode (plus simple à mettre en œuvre et à appréhender), il est possible d'effectuer une correction de la valeur de β_e obtenue pour aboutir à une valeur de β_{0-e} plus représentative de la réalité morphologique de la couche émissive. Toujours pour le cas particulier où $E_1=5\text{V}/\mu\text{m}$ et $E_2=2E_1=10\text{V}/\mu\text{m}$, cette correspondance s'écrit (avec $b=7,26 \cdot 10^4\text{V}/\mu\text{m}$ d'après [7]):

$$\beta_{0-e} = \frac{4}{3} \frac{\beta_e^2 E_1}{b} = 9,2 \cdot 10^{-5} \beta_e^2 \quad (4-1-9)$$

Cette méthode d'exploitation des mesures est applicable aussi bien pour les tests en mode diode qu'en mode triode. Certains paramètres doivent toutefois être adaptés au type de test considéré.

Mode diode

La distribution radiale du champ appliqué (Cf. Figure 4-1-1) est prise en compte dans la valeur de la fonction C1 (dans l'équation 4-1-2) ou C2 (dans l'équation 4-1-5). Le paramètre E représente le champ électrique appliqué maximal, égal au rapport de la tension de polarisation par la distance entre bille et échantillon ($100\mu\text{m}$).

La surface efficace totale considérée est la surface équivalente de $2,27\text{mm}^2$ (Cf. Figure 4-1-1).

Mode triode

Le champ appliqué est la somme du champ fixe généré par l'anode ($1\text{V}/\mu\text{m}$) et du champ variable généré par la grille. La relation entre tension de grille et champ généré par la grille au niveau des zones émissives est issue de simulations numériques (non présenté ici).

La surface efficace totale considérée est le produit de la surface active de la structure cathodique ($1,25\text{cm}^2$) par le taux de remplissage de cette surface active en zones émissives (5,7% ou 8,4% selon les variantes technologiques), soit $7,1$ à $10,5\text{mm}^2$, ce qui représente 119000 à 175000 zones émissives (de $60\mu\text{m}^2$ chacune). La densité de courant émis par cette surface efficace sera notée J_{CNT} (en A/cm^2 émissifs).

Le courant crête est obtenu en multipliant le courant mesuré (moyen) par 240 (compte tenu de l'application du champ pendant $1/240$ du temps seulement).

[7] Dijon et *al.*, Proc. IDW/AD'01 Conf. (2001) 1205

Remarque importante

La valeur de champ appliqué en mode triode n'est rigoureusement valide que dans le cas où aucun courant n'est émis par la couche émissive. En effet, les zones émissives présentes sur les structures cathodiques ont la particularité d'être électriquement reliées aux conducteurs de cathode par l'intermédiaire d'une couche de silicium amorphe qui joue le rôle d'une résistance électrique R . Ainsi, lorsqu'un courant d'émission I traverse cette couche, le potentiel électrique des zones émissives n'est plus le même que celui des conducteurs cathodiques : la tension appliquée au niveau d'une zone émissive est donc inférieure d'une quantité RI à la tension de grille appliquée, I étant le courant émis par cette zone émissive (Cf. Figure 4-1-4 ci-dessous). Toutes les zones émissives n'émettant pas forcément le même courant, le champ réel appliqué peut être différent pour chaque zone émissive. L'intérêt d'une telle configuration sera abordé dans ce qui suit.

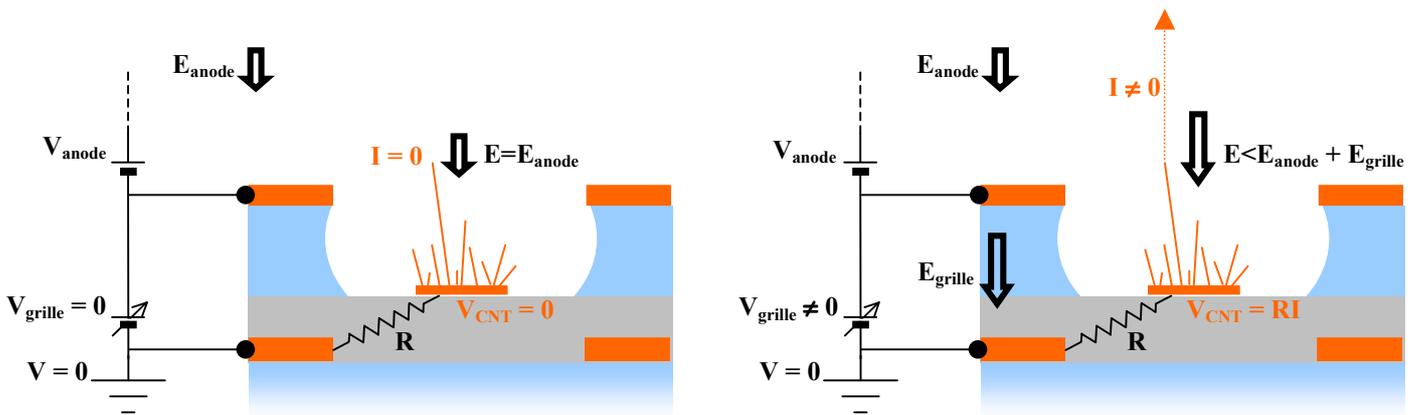


Figure 4-1-4 Illustration de l'effet de la couche résistive. En l'absence de courant émis (gauche, par exemple lorsque $V_{grille} = 0$) la zone émissive est au même potentiel que les conducteurs de cathode (à la masse). Lorsqu'un courant I est émis (droite), le potentiel de la zone émissive augmente d'une quantité RI et le champ généré par la grille au niveau de la zone émissive est donc inférieur au champ théorique E_{grille} .

En résumé, la valeur du champ appliqué considérée est en fait une valeur maximale, et l'erreur introduite à ce niveau devra être prise en considération lors de l'interprétation des résultats.

4.1.4. Conventions de présentation des résultats

Dans la suite de ce chapitre, les caractérisations électriques des couches émissives testées seront représentées sous la forme de planches regroupant les principaux résultats :

- Les courbes $J(E)$ (caractéristiques d'émission) où J est la densité de courant en A/cm^2 émissif (J_{CNT}) ou en A/cm^2 d'écran ($J_{écran}$). Ces deux échelles seront représentées lorsque le test concernera une structure cathodique. E est le champ électrique appliqué maximal en $V/\mu m$: à l'aplomb de la bille de mesure en mode diode et au centre des zones émissives sans effet de la couche résistive en mode de triode. Pour plus de lisibilité l'axe de la densité de courant sera logarithmique. A des fins comparatives, l'axe du champ électrique appliqué couvrira systématiquement le domaine allant de 0 à $30V/\mu m$ et celui des densités de courant (en mode diode uniquement) le domaine allant de $1nA/cm^2$ émissif à $1mA/cm^2$ émissif.
- Les courbes de Fowler-Nordheim obtenues en traçant les caractéristiques $I(E)$, où I est le courant émis (en A) et E le champ électrique appliqué maximal (en V/m), dans le système d'axes $\ln(I/E^2)$ versus $1/E$.
- Les valeurs de β_e extraites des courbes de Fowler-Nordheim par la procédure d'exploitation classique des données (Cf. ci-dessus). Bien que, comme nous l'avons déjà expliqué, ce paramètre ne soit pas, dans l'absolu, représentatif de la valeur moyenne du facteur effectif d'amplification du champ, il reflète tout de même la capacité des émetteurs à amplifier le champ électrique appliqué et nous le considérerons par conséquent à titre comparatif.
- Les valeurs de N_0 extraites des courbes de Fowler-Nordheim. Ce paramètre représente la densité de sites émissifs, c'est-à-dire la densité d'émetteurs efficaces parmi la population d'émetteurs potentiels. Nous exprimerons ce paramètre en cm^{-2} d'écran et/ou en cm^{-2} de surface émissive.

En mode diode, ces courbes et valeurs seront celles issues des mesures 1, 5 (limitation du courant à $1\mu A$), 6 et 10 (limitation du courant à $10\mu A$). En mode triode, ce seront celles issues des mesures 1 et 2 (respectivement avant et après le vieillissement d'une heure à champ appliqué maximal).

4.2. Evaluation de la solution standard d'intégration des couches carbonées émissives

La solution de base retenue pour l'intégration des couches carbonées émissives aux écrans FED est la combinaison du démouillage d'un film de nickel de 10nm déposé par évaporation continue (échantillons Ni10/CA) pour l'élaboration des particules catalytiques et du procédé de croissance CVD simple (sans champ électrique, sans pré procédé plasma) à une température de 600°C et pendant 1 minute.

Nous allons tout d'abord évaluer ici les performances émissives de cette solution technologique (§ 4.2.1.), aussi bien en configuration triode (performances réelles de l'écran) qu'en mode diode. Cela nous permettra de disposer de références pour discuter par la suite de l'intérêt éventuel des autres techniques d'intégration.

Nous analyserons ensuite les différences et similitudes entre les résultats obtenus en mode diode et triode (§ 4.2.2.) dans le but, d'une part, d'identifier et comprendre les éléments clés responsables des propriétés émissives des échantillons et, d'autre part, de valider notre approche comparative.

Enfin, nous nous attacherons à identifier les émetteurs efficaces parmi la population d'émetteurs potentiels (§ 4.2.3.) de cette couche émissive de référence, ce qui nous permettra par la suite de guider nos essais pour en améliorer les caractéristiques.

4.2.1. Propriétés émissives des couches standards

Nous présentons ci-dessous (Figure 4-2-1) les mesures d'émission de champ et les paramètres qui en ont été extraits pour deux échantillons représentatifs de la solution standard d'intégration :

- un échantillon en couche pleine Ni10/verre,
- une structure cathodique Ni10/CA.

Les techniques de mesures, diode pour l'échantillon en couche pleine, triode pour la structure cathodique, et les méthodes d'exploitation de ces mesures ont été décrites précédemment (§ 4.1.).

Au vu de ces résultats, plusieurs remarques peuvent être faites.

Tout d'abord, l'efficacité de la couche émissive carbonée (considérée morphologiquement identique sur les deux échantillons) n'est pas la même en mode diode et en mode triode : la densité de courant émis est, pour un même champ appliqué de 10V/μm, largement supérieure en mode triode (de 1 à 2 ordres de grandeur). Cette caractéristique sera discutée plus loin.

D'autre part, les performances émissives de ces échantillons se situent, par rapport aux spécifications définies pour les écrans FED (Cf. § 4.1.), de la façon suivante :

Densité de courant émis : insuffisante.

La structure cathodique permet d'atteindre une densité de courant crête de 0,23mA/cm² d'écran lorsqu'un champ de 10V/μm est appliqué, ce qui est inférieur d'un facteur 65 aux spécifications (15mA/cm² d'écran, soit pour cet échantillon 180mA/cm² émissifs).

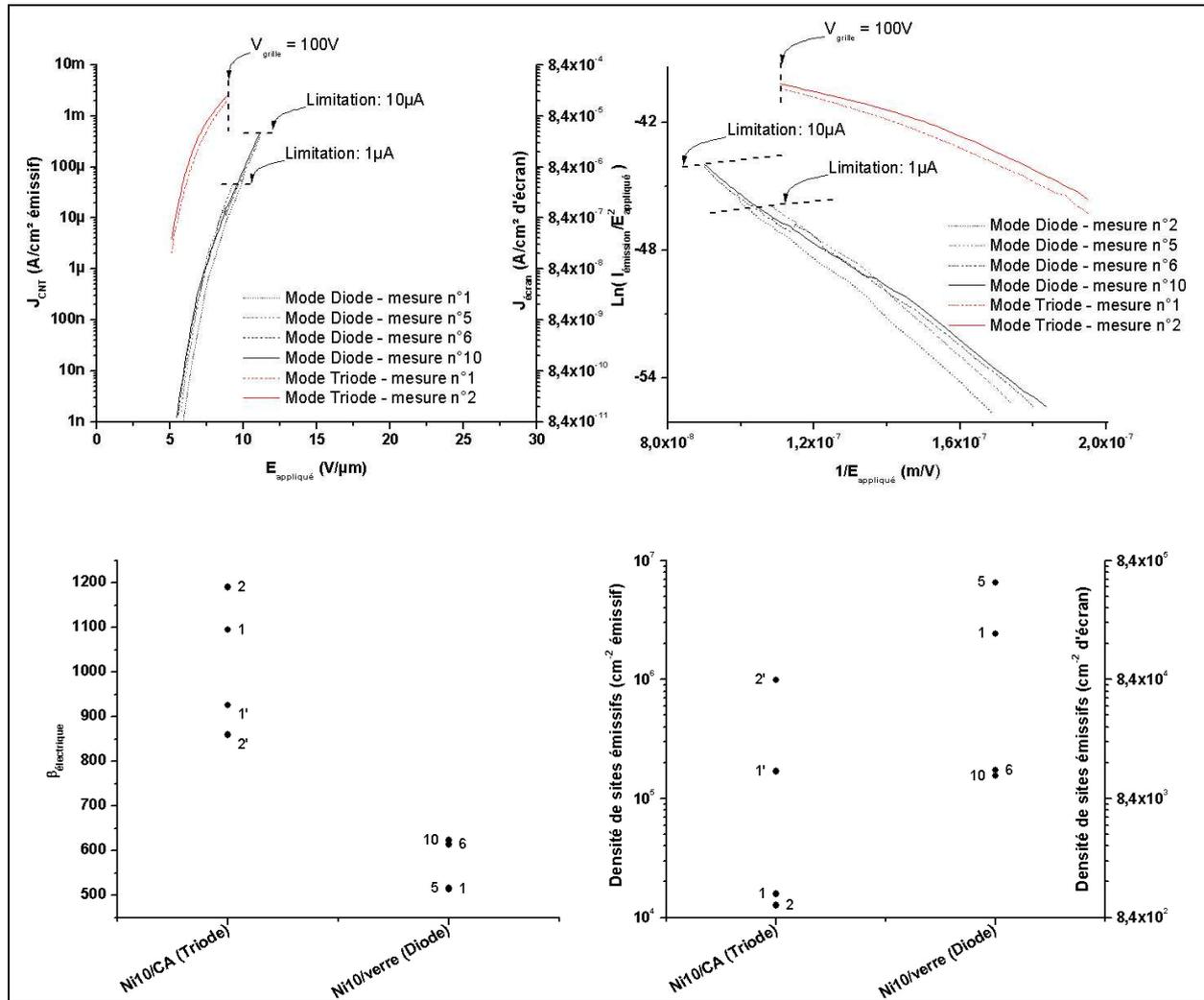


Figure 4-2-1 Résultats d’émission de champ en mode diode et en mode triode pour deux échantillons représentatifs de la solution ‘standard’ d’intégration des couches émissives. L’indice associé aux points indique le numéro de la mesure dont ils sont issus. Les indices 1’ et 2’ correspondent à une exploitation des mesures en mode triode à faible courant émis uniquement (régime non limité par la couche résistive).

Densité de sites émissifs : insuffisante.

La densité d’émetteurs efficaces la plus élevée a été obtenue ponctuellement pour une mesure en mode diode (mesure 5) équivalent à $5 \cdot 10^5$ sites émissifs/cm² d’écran. Cette valeur est donc inférieure d’un facteur 2 aux spécifications.

Cependant la dispersion des valeurs obtenues pour ce paramètre est importante, de l’ordre d’un facteur 10, aussi bien lorsqu’on compare plusieurs mesures effectuées sur un même échantillon que lorsqu’on compare l’échantillon en couche pleine (diode) et la structure cathodique (triode). Plusieurs causes sont à l’origine de cette variabilité :

- La forte sensibilité de la méthode d’obtention de ce paramètre vis-à-vis de l’incertitude liée à l’ajustement linéaire des mesures (Cf. § 4.1.). Cette caractéristique découle du fait que le paramètre issu de l’ajustement linéaire des données (ordonnée à l’origine) doit être porté à l’exponentielle pour en extraire le paramètre N_0 (Cf. Equation 4-1-3).

- L'évolution de la morphologie et/ou des caractéristiques physico-chimique des émetteurs au cours du protocole de mesure (Cf. critère de stabilité),
- Les différences de comportement des couches émissives lorsqu'elles sont excitées en mode diode ou en mode triode (Cf. plus bas).

En outre, en mode triode, une courbure de la caractéristique de Fowler-Nordheim est introduite à haut niveau de courant. Cette courbure atteste de l'effet de la couche résistive : le champ réellement appliqué s'éloigne d'autant plus de la valeur théorique que le courant émis est élevé (Cf. [1] pour plus de détails). Le résultat de l'exploitation des mesures est donc biaisé si l'on considère l'ensemble des points expérimentaux (indices 1 et 2 sur la Figure 4-2-1). Il est plus réaliste si l'on ne considère que les points expérimentaux mesurés à faible niveau de courant, pour lesquels l'effet de la couche résistive est encore négligeable (indices 1' et 2' sur la Figure 4-2-1)

Ainsi, la densité de sites émissifs en fin de protocole de mesure est plutôt de l'ordre de $10^4/\text{cm}^2$ d'écran en mode diode et $10^5/\text{cm}^2$ d'écran en mode triode, c'est-à-dire inférieure aux spécifications d'un facteur 100 en mode diode et d'un facteur 10 en mode triode.

Stabilité de l'émission : satisfaisante

L'allure générale des courbes d'émission est quasi invariante au cours des procédures de mesures réalisées en mode diode et triode. Nous considérons donc que la dégradation à court terme des propriétés émissives de la couche carbonée standard est minime et ne constitue pas un obstacle à son utilisation pour l'application FED.

On constate cependant que les paramètres extraits des courbes de Fowler-Nordheim varient au cours des protocoles de mesures. Nous considérons toutefois que ces variations ne reflètent pas un effet de 'vieillessement' précoce des couches émissives.

En effet, en mode triode, des variations sont observées entre les mesures 1 et 2 (séparées par une heure de fonctionnement au niveau maximal de courant) mais selon que l'on considère (indices 1' et 2') ou pas (indices 1 et 2) la courbure des caractéristiques de Fowler-Nordheim liée à l'effet de la couche résistive, le sens de ces variations est inversé. Ceci suggère un effet de vieillissement global du dispositif d'émission. Ce type de phénomène dépasse le cadre de notre étude et ne sera pas analysé davantage ici.

Par ailleurs, en mode diode, l'évolution observée est une diminution de densité de sites émissifs (d'un facteur 10) et une augmentation du facteur effectif d'amplification du champ (d'environ 20%) lorsque le courant émis maximal passe de $1\mu\text{A}$ (mesures 1 à 5) à $10\mu\text{A}$ (mesures 6 à 10). Ce comportement reflète plus une amélioration qu'une dégradation des propriétés émissives de la couche. Nous proposons que cette variation traduit un effet d'alignement des émetteurs par le champ électrique plus marqué lorsque le champ appliqué permet à la couche d'émettre $10\mu\text{A}$ que lorsqu'elle n'émet que $1\mu\text{A}$.

Enfin, le critère d'intégrabilité peut être également considéré comme globalement satisfaisant : cette solution technologique standard a justement été choisie pour sa simplicité de mise en œuvre, et sa compatibilité thermique avec le substrat borosilicate utilisé. De plus, la durée de croissance de 1 minute permet de limiter le budget thermique. Enfin, l'épaisseur de Ni déposée (10nm) n'est pas critique compte tenu de la technique de dépôt : les fluctuations d'épaisseur déposée sont relativement faibles et, par conséquent, la distribution de particules catalytiques obtenues après démouillage relativement reproductible.

[1] J Dijon *et al.*, Proc. IDW/AD'05 Conf. (2005) 1635

Cependant, comme nous l'avons vu au chapitre 2, le démouillage total de ce système catalytique n'est effectif qu'à partir d'une température d'environ 600°C. Cette particularité introduit donc une sensibilité de cette solution vis-à-vis d'éventuelles fluctuations de température, ce qui peut en affecter la robustesse.

4.2.2. Comparaison des modes diode et triode – Modèle morphologique pour l'émission de champ des couches élaborées par CVD thermique

Comme nous venons de le voir, les performances émissives d'une même couche carbonée diffèrent selon que le champ électrique est appliqué en mode diode ou en mode triode (Cf. Figure 4-2-1). Dans le cas particulier de la couche émissive standard considérée ici, si l'on se focalise sur les résultats stabilisés à densité de courant maximale (mesure 2' en mode triode et mesure 6 en mode diode), cette différence se manifeste essentiellement par une valeur moyenne du facteur effectif d'amplification du champ β_e supérieure en mode triode. On peut quantifier cette différence de la sorte :

$$\begin{cases} \beta_{e-Triode} = 859 \\ \beta_{e-Diode} = 623 = 0,7 \times \beta_{e-Triode} \end{cases} \quad (4-2-1)$$

avec $\beta_{e-Triode}$ et $\beta_{e-Diode}$ les valeurs de β_e obtenues respectivement en mode triode et en mode diode.

En revanche, compte tenu de la forte variabilité intrinsèque des résultats concernant la densité de sites émissifs, l'amplitude des variations de ce paramètre n'est pas suffisante pour que l'on puisse l'attribuer aux différents modes d'application du champ. Nous considérerons donc par la suite que, pour ces échantillons, la différence de paramètre N_0 entre les modes diode et triode n'excède pas un facteur 10.

Quels sont les causes de ces différences ?

Nous proposons que la différence significative de paramètre β_e observée traduit deux phénomènes :

- une valeur maximale du facteur d'amplification des émetteurs efficaces supérieure en mode triode,
- une largeur (en terme de facteur d'amplification) de population d'émetteurs efficaces supérieure en mode triode.

Nous suggérons en outre que ces phénomènes résultent de la présence, en mode triode uniquement, d'une couche résistive en série avec les émetteurs ainsi que de l'indépendance électrique des zones émissives.

Nous allons, dans ce qui suit, apporter des éléments justifiant ce point de vue. Pour cela, nous nous appuyerons sur un modèle morphologique de l'émission de champ des couches carbonées élaborées par CVD. Ce modèle nous permettra aussi, par la suite, d'interpréter la plupart des comportements émissifs observés sur les échantillons testés.

4.2.2.1. Modèle morphologique pour l'émission de champ des couches de nanotubes et filaments de carbone élaborés par CVD thermique

Ce modèle, initialement proposés par Nilsson *et al.* [2] pour l'interprétation de mesures d'émission de champ en mode diode, repose sur l'observation expérimentale d'une distribution exponentielle du facteur d'amplification du champ pour les populations de nanotubes et filaments de carbone élaborées par CVD thermique. Rappelons que ce facteur d'amplification β_g (pour $\beta_{g\text{géométrique}}$) est, pour un émetteur individuel, donné par la formule suivante, déjà énoncée au chapitre 1 et établie par Edcombes et Valdré [3] :

$$\beta_g = 1,12 \left(2,15 + \frac{h}{r} \right)^{0,9} \quad (1-2-14)$$

avec h la hauteur de l'émetteur (éventuellement déployé sous l'effet des forces électrostatiques) au dessus du substrat et r son rayon.

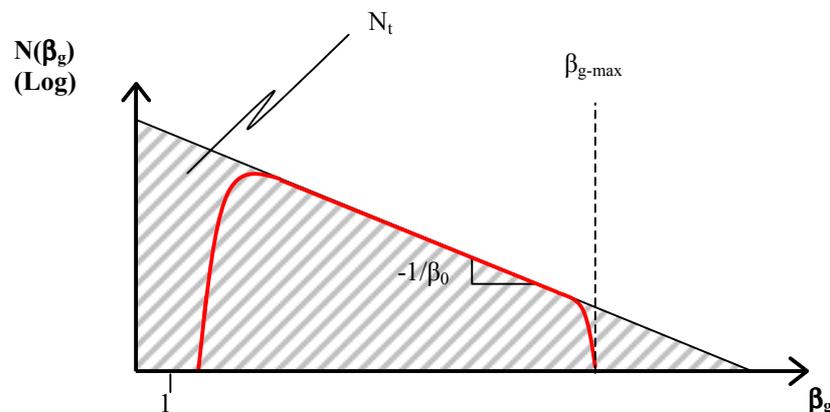
La fonction de distribution exponentielle de ce paramètre s'écrit de la façon suivante :

$$N(\beta_g) = N_t \times f(\beta_g) = \frac{N_t}{\beta_0} \exp\left(-\frac{\beta_g}{\beta_0}\right), \quad \beta_g \in [0 ; +\infty[\quad (4-2-2)$$

avec N_t la densité totale de structures carbonées, $f(\beta_g)$ une densité de probabilité exponentielle et β_0 la valeur moyenne de la distribution de β_g . Sur un diagramme logarithmique une telle distribution est représentée par une droite de pente $-1/\beta_0$.

En toute rigueur, la distribution réelle du paramètre β_g est une distribution exponentielle tronquée aux valeurs basses (la valeur minimale de β_g est par définition d'environ 2) et aux valeurs élevées de β_g (les émetteurs infiniment longs et/ou infiniment minces n'existent pas). On note $\beta_{g\text{-max}}$ la valeur maximale du paramètre β_g atteinte par une structure carbonée de la population considérée. Les valeurs de β_0 et $\beta_{g\text{-max}}$ sont déterminées par les conditions expérimentales du procédé CVD.

Une représentation graphique d'une distribution exponentielle théorique et de la distribution réelle du paramètre β_g associée est présentée ci-dessous (Figure 4-2-2).



[2] Nilsson *et al.*, JAP 90 (2001) 768

[3] Edcombes *et al.*, J. Ultramicroscopy 95 (2003) 57

Figure 4-2-2 Représentation d'une distribution exponentielle mathématique (courbe noire) et de la distribution tronquée du paramètre β_g associée (courbe rouge).

D'autre part, si l'on s'intéresse à un échantillon de cette population de structures carbonées occupant une surface S , la densité minimale d'une classe de structure carbonée sera $1/S$. Ainsi, lors d'un test d'émission de champ, si S est la surface émissive testée, la densité minimale d'émetteurs participant à l'émission est $1/S$. Si cette limite est supérieure à $N(\beta_{g,max})$, elle fixe la valeur maximale de β_g qui pourra être prise en compte dans la mesure électrique. Sauf mention contraire, nous considérerons ici que c'est le cas et l'on note β_{e-sup} cette valeur.

Lorsqu'une telle population de structures carbonées est soumise à un champ électrique E , chacune d'entre elles ne participe pas de la même manière au courant d'émission de champ total. En effet, la densité de courant émis par une structure présentant un facteur β_g d'amplification du champ s'écrit :

$$J = a\beta_g^2 E^2 \exp\left(-\frac{b}{\beta_g E}\right) \quad (1-2-11)$$

(cette expression a déjà été décrite au chapitre 1). Un émetteur leader, présentant un β_g voisin de β_{e-sup} contribue donc beaucoup plus au courant d'émission total qu'un émetteur présentant un β_g plus faible. Cependant les émetteurs leaders sont rares tandis que les émetteurs présentant un β_g plus faible sont nombreux.

Enfin, on considère qu'il existe une limite inférieure de β_g en deçà de laquelle le courant émis par une structure présentant un tel β_g n'est pas détectable expérimentalement. Cette limite inférieure permet de définir la population d'émetteurs efficaces : ce sont les structures présentant un β_g compris entre une valeur maximale β_{e-max} et une valeur minimale $\beta_{e-max} - \Delta\beta_e$. β_{e-max} peut être au maximum égal à β_{e-sup} et $\Delta\beta_e$ représente la largeur de la population d'émetteurs efficaces (en terme de β_g). Le paramètre N_0 extrait des mesures d'émissions de champ correspond à la densité de ces émetteurs efficaces (Cf. Figure 4-2-3 ci-dessous).

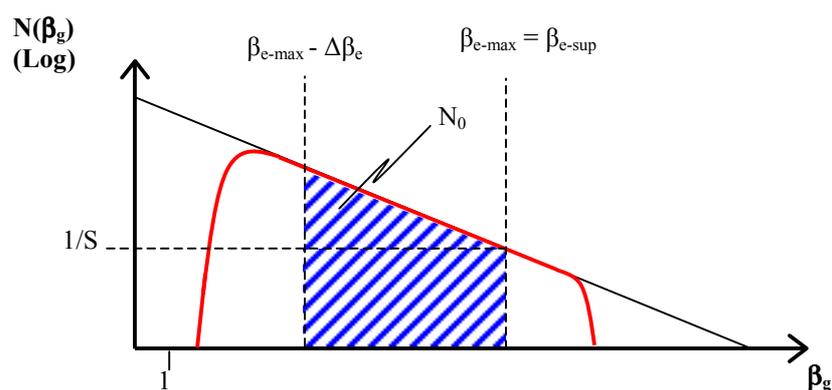


Figure 4-2-3 Représentation d'une population d'émetteurs efficaces (zone bleue) parmi une population d'émetteurs potentiels présentant une distribution exponentielle du paramètre β_g (courbe rouge). Sur ce graphe, la valeur de β_{e-max} est maximale ($\beta_{e-max} = \beta_{e-sup}$).

En résumé, ce modèle décrit la population d'émetteurs efficaces comme étant composée de rares émetteurs leaders présentant un β_g voisin de β_{e-max} et de plus nombreux émetteurs présentant un β_g plus proche de $\beta_{e-max} - \Delta\beta_e$.

4.2.2.2. Distribution exponentielle du paramètre β_g

Pour pouvoir appliquer ce modèle à notre couche émissive standard il nous faut tout d'abord vérifier qu'elle est, d'un point de vue morphologique, correctement décrite par une distribution exponentielle du paramètre β_g .

Pour cela, nous avons effectué un traitement statistique des mesures dimensionnelles réalisées à partir de la caractérisation morphologique d'une couche carbonée quasi-standard : seule la température de croissance de 630°C (au lieu de 600°C) diffère des conditions standards. Dans ce qui suit, nous assimilons cette couche carbonée à une couche standard. Ces mesures ont déjà été présentées au chapitre 3 : il s'agit de la caractérisation morphologique fine de l'échantillon de référence (0 min. de gravure) élaboré dans le cadre de l'étude de la croissance CVD sur particules obtenues par gravure humide post-démouillage (Cf. Tableau 3-3-3-2).

Le traitement statistique des données consiste à représenter les mesures individuelles de β_g dans un diagramme de Weibull et à en réaliser un ajustement linéaire [4]. Si les données sont correctement ajustées dans ce diagramme par une droite de pente $A=1$, leur distribution obéit effectivement à une loi de probabilité exponentielle dont la valeur moyenne β_0 peut être extraite de l'équation de cette droite :

$$y = Ax + B = Ax - A \ln(\beta_0) \quad (4-2-3)$$

C'est à dire :

$$\beta_0 = \exp\left(-\frac{B}{A}\right) \quad (4-2-4)$$

Le diagramme de Weibull des mesures de β_g correspondant à la couche émissive standard est représenté ci-dessous (Figure 4-2-4). L'indice de corrélation des moindres carrés de l'ajustement linéaire des données est de 0,95 et la pente de cette droite vaut 1,39. Nous pouvons donc considérer que la distribution du paramètre β_g est effectivement exponentielle. L'équation de cette droite s'écrit :

$$y = 1,39x - 6,08 \quad (4-2-5)$$

ce qui entraîne d'après l'expression (4-2-4) une valeur de β_0 de **79,4**.

Enfin, la caractérisation de la densité totale de structures carbonées effectuée à partir des images MEB (présentée dans le tableau 3-3-3-2) nous permet d'évaluer à **10⁹cm⁻²** le paramètre N_t . L'équation de la distribution (théorique) du paramètre β_g pour la couche carbonée émissive standard s'écrit donc :

$$N(\beta_g) = \frac{10^9}{79,4} \exp\left(-\frac{\beta_g}{79,4}\right) \quad (\text{en cm}^{-2}) \quad (4-2-6)$$

[4] PDT O'Connor, Practical Reliability Engineering, Third Ed., Wiley (1995) 67

Cette distribution est représentée sur la Figure 4-2-4 ci-dessous.

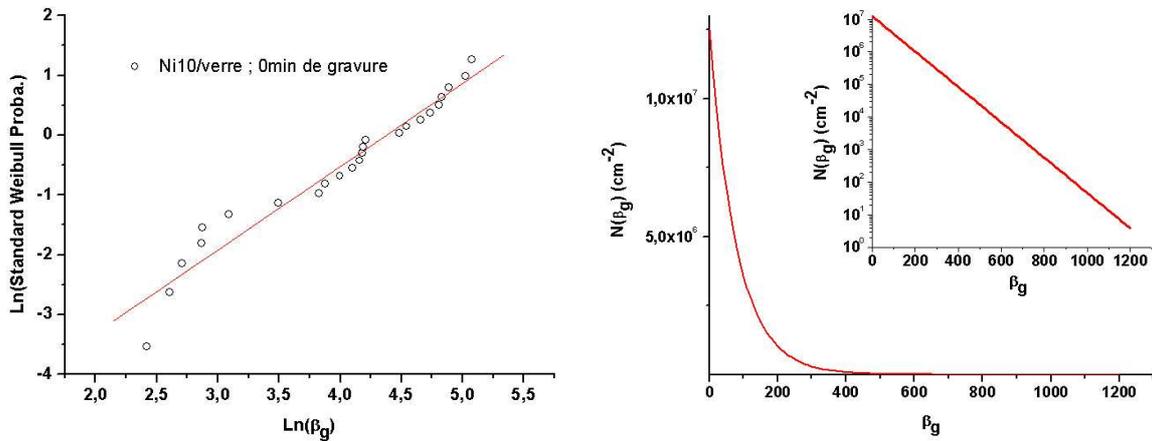


Figure 4-2-4 Diagramme de Weibull des mesures du paramètre β_g effectuées à partir d'images MEB (Cf. Tableau 3-3-3-2) d'une couche carbonée 'standard' (gauche) et distribution exponentielle correspondante (droite, avec une échelle logarithmique en encart).

4.2.2.3. Borne supérieure de $\beta_{e\text{-max}}$

Comme mentionné précédemment les surfaces efficaces participant à la mesure d'émission de champ sont, en mode diode et en mode triode $S_{\text{Diode}} = 2,27\text{mm}^2$ et $S_{\text{Triode}} = 10,5\text{mm}^2$ respectivement. Les valeurs maximales du paramètre β_g qui pourront intervenir dans la mesure électrique, $\beta_{e\text{-sup-Diode}}$ en mode diode et $\beta_{e\text{-sup-Triode}}$ en mode triode, sont par définition telles que (en moyenne) :

$$\begin{cases} N(\beta_{e\text{-sup-Diode}}) = \frac{1}{S_{\text{Diode}}} \\ N(\beta_{e\text{-sup-Triode}}) = \frac{1}{S_{\text{Triode}}} \end{cases} \quad (4-2-7)$$

où N est la fonction de distribution du paramètre β_g que nous venons d'exprimer (Equation 4-2-6). On en déduit les valeurs suivantes pour les paramètres $\beta_{e\text{-sup-Diode}}$ et $\beta_{e\text{-sup-Triode}}$:

$$\begin{cases} \beta_{e\text{-sup-Diode}} = \beta_0 \ln\left(\frac{S_{\text{Diode}} N_t}{\beta_0}\right) = 998 \\ \beta_{e\text{-sup-Triode}} = \beta_0 \ln\left(\frac{S_{\text{Triode}} N_t}{\beta_0}\right) = 1119 \end{cases} \quad (4-2-8)$$

4.2.2.4. Valeur moyenne du facteur effectif d'amplification du champ

Avec les notations définies ci-dessus, nous pouvons donner une expression analytique de la valeur moyenne $\langle \beta_e \rangle$ (moyenne arithmétique) du facteur effectif d'amplification du champ :

$$\langle \beta_e \rangle = \int_{\beta_{e-\max} - \Delta\beta_e}^{\beta_{e-\max}} \beta_g f(\beta_g) d\beta_g = \int_{\beta_{e-\max} - \Delta\beta_e}^{\beta_{e-\max}} \frac{\beta_g}{\beta_0} \exp\left(-\frac{\beta_g}{\beta_0}\right) d\beta_g \quad (4-2-9)$$

Après intégration par parties, on obtient l'expression suivante :

$$\langle \beta_e \rangle = \exp\left(-\frac{\beta_{e-\max}}{\beta_0}\right) \left(\exp\left(\frac{\Delta\beta_e}{\beta_0}\right) (\beta_0 + \beta_{e-\max} - \Delta\beta_e) - (\beta_0 + \beta_{e-\max}) \right) \quad (4-2-10)$$

Le facteur β_e d'amplification du champ électrique extrait des mesures d'émission de champ par la méthode classique est un paramètre caractéristique de la population des structures carbonées qui participent effectivement au courant d'émission mesuré. Cependant, comme nous l'avons expliqué au paragraphe 4.1.3., il n'est pas légitime de considérer ce paramètre β_e comme étant une moyenne arithmétique du paramètre β_g des émetteurs efficaces. En effet, la technique classique d'exploitation des mesures d'émission de champ ne tient pas compte de la distribution exponentielle du paramètre β_g .

En revanche, le paramètre β_{0-e} que l'on obtient par le méthode d'exploitation des mesures d'émission de champ qui prend en considération une distribution exponentielle du paramètre β_g correspond bien à la moyenne arithmétique de ce paramètre pour la population d'émetteurs efficaces.

De plus, nous avons vu que lorsque le domaine d'application du champ électrique se situe entre 5 et 10V/ μm , ce qui est le cas pour les mesures effectuées sur la couche standard (en mode diode et triode, Cf. Figure 4-2-1), il est possible de connaître la valeur de β_{0-e} à partir de celle de β_e en utilisant la relation :

$$\beta_{0-e} = 9,2 \cdot 10^{-5} \beta_e^2 \quad (4-1-9)$$

Par conséquent, nous pouvons évaluer la valeur de β_{0-e} pour notre couche émissive standard, en mode diode et triode, à partir des mesures de β_e (Cf. expression 4-2-1) et identifier ce paramètre à la valeur moyenne $\langle \beta_e \rangle$ exprimée ci-dessus. Nous obtenons ainsi :

$$\begin{cases} \beta_{0-e-Diode} = \exp\left(-\frac{\beta_{e-\max-Diode}}{\beta_0}\right) \left(\exp\left(\frac{\Delta\beta_{e-Diode}}{\beta_0}\right) (\beta_0 + \beta_{e-\max-Diode} - \Delta\beta_{e-Diode}) - (\beta_0 + \beta_{e-\max-Diode}) \right) = 35,6 \\ \beta_{0-e-Triode} = \exp\left(-\frac{\beta_{e-\max-Triode}}{\beta_0}\right) \left(\exp\left(\frac{\Delta\beta_{e-Triode}}{\beta_0}\right) (\beta_0 + \beta_{e-\max-Triode} - \Delta\beta_{e-Triode}) - (\beta_0 + \beta_{e-\max-Triode}) \right) = 67,7 \end{cases} \quad (4-2-11)$$

Il ne nous reste donc plus qu'à identifier les couples $\{\beta_{e-\max}, \Delta\beta_e\}$ qui satisfont chacune de ces équations sur leur domaine de définition. Ce domaine de définition est l'ensemble des valeurs possibles de $\{\beta_{e-\max}, \Delta\beta_e\}$ telles que β_{0-e} soit compris entre $\beta_{e-\max} - \Delta\beta_e$ et $\beta_{e-\max}$. Pour ce qui est du paramètre $\beta_{e-\max}$, ce domaine est donc l'intervalle $[\beta_{0-e}; \beta_{e-\text{sup}}]$. Concernant le paramètre $\Delta\beta_e$ il s'agit de l'intervalle $[\beta_{e-\max} - \beta_{0-e}; \beta_{e-\max}]$.

4.2.2.5. Mode diode

En mode diode, il nous faut trouver l'ensemble des couples $\{\beta_{e\text{-max-Diode}}, \Delta\beta_{e\text{-Diode}}\}$ qui vérifient l'équation (obtenue à partir de l'expression 4-2-11) :

$$\Delta\beta_{e\text{-Diode}} = 79,4 \left[\ln \left(\frac{35,6}{\exp\left(-\frac{\beta_{e\text{-max-Diode}}}{79,4}\right)} + (79,4 + \beta_{e\text{-max-Diode}}) \right) - \ln(79,4 + \beta_{e\text{-max-Diode}} - \Delta\beta_{e\text{-Diode}}) \right] \quad (4-2-12)$$

sur le domaine de définition : $\{ [\beta_{0\text{-e-Diode}} ; \beta_{e\text{-sup-Diode}}], [\beta_{e\text{-max-Diode}} - \beta_{0\text{-e-Diode}} ; \beta_{e\text{-max-Diode}}] \}$.

On peut résoudre graphiquement cette équation en lui substituant le système équivalent suivant :

$$\begin{cases} y = 79,4 \left[\ln \left(\frac{35,6}{\exp\left(-\frac{\beta_{e\text{-max-Diode}}}{79,4}\right)} + (79,4 + \beta_{e\text{-max-Diode}}) \right) - \ln(79,4 + \beta_{e\text{-max-Diode}} - x) \right] \\ y = x \end{cases} \quad (4-2-13)$$

où la variable x représente le paramètre $\Delta\beta_{e\text{-Diode}}$.

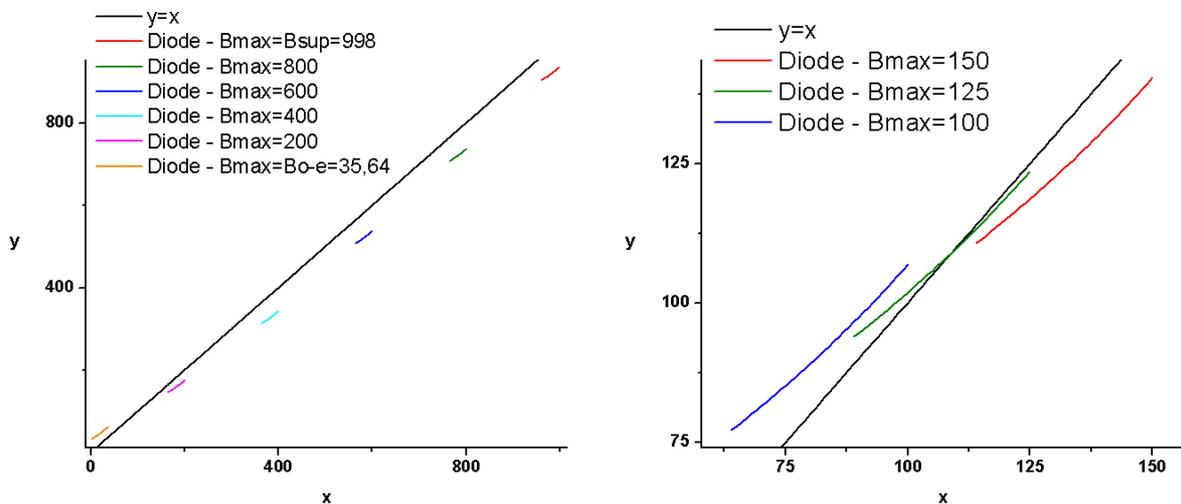


Figure 4-2-5 Résolution graphique du système d'équations exprimant la valeur moyenne du facteur effectif d'amplification du champ mesuré en mode diode pour différents points du domaine de définition (gauche) et au autour du domaine pour lequel ce système admet des solutions (droite).

Si on trace la représentation graphique de ces deux équations pour les valeurs extrêmes de $\beta_{e\text{-max-Diode}}$ ainsi que pour 4 valeurs intermédiaires on obtient la figure ci-dessus (Figure 4-2-5-gauche). On constate ainsi que ce système n'admet de solution que pour un domaine restreint

de $\beta_{e\text{-max-Diode}}$ que l'on évalue par dichotomie comme étant inclus dans l'intervalle]100 ; 150[(Figure 4-2-5-droite). La valeur 125 pour le paramètre $\beta_{e\text{-max-Diode}}$ fournit par exemple la solution {125 , 109} au système d'équations.

On en conclut donc que la valeur mesurée en mode diode du paramètre $\beta_{0\text{-e}}$ est compatible avec le modèle morphologique d'émission de champ proposé ici si et seulement si :

- le facteur d'amplification de champ des émetteurs leaders se situe aux alentours de **125** (et en tout cas dans l'intervalle]100 ; 150[),
- la largeur $\Delta\beta_{e\text{-Diode}}$ de la population d'émetteurs efficaces est d'environ **109**.

4.2.2.6. Mode triode

En mode triode, l'équation qu'il nous faut résoudre s'écrit :

$$\Delta\beta_{e\text{-Triode}} = 79,4 \left(\ln \left(\frac{67,7}{\exp\left(-\frac{\beta_{e\text{-max-Triode}}}{79,4}\right)} + (79,4 + \beta_{e\text{-max-Triode}}) \right) - \ln(79,4 + \beta_{e\text{-max-Triode}} - \Delta\beta_{e\text{-Triode}}) \right) \quad (4-2-14)$$

pour le couple $\{\beta_{e\text{-max-Triode}} , \Delta\beta_{e\text{-Triode}}\}$ défini sur le domaine $\{ [\beta_{0\text{-e-Triode}} ; \beta_{e\text{-sup-Triode}}] , [\beta_{e\text{-max-Triode}} - \beta_{0\text{-e-Triode}} ; \beta_{e\text{-max-Triode}}] \}$.

Comme pour le mode diode, on substitue à cette équation le système équivalent suivant :

$$\begin{cases} y = 79,4 \left(\ln \left(\frac{67,7}{\exp\left(-\frac{\beta_{e\text{-max-Triode}}}{79,4}\right)} + (79,4 + \beta_{e\text{-max-Triode}}) \right) - \ln(79,4 + \beta_{e\text{-max-Triode}} - x) \right) \\ y = x \end{cases} \quad (4-2-15)$$

où la variable x représente le paramètre $\Delta\beta_{e\text{-Triode}}$ et on résout graphiquement ce système. On obtient le graphe ci-dessous pour les valeurs extrêmes de $\beta_{e\text{-max-Triode}}$ ainsi que pour 3 valeurs intermédiaires (Figure 4-2-6-gauche).

Ce graphe indique que toutes les valeurs de $\beta_{e\text{-max-Triode}}$ supérieures à un certain seuil sont compatibles avec une valeur de $\Delta\beta_{e\text{-Triode}}$ telle que le couple $\{\beta_{e\text{-max-Triode}} , \Delta\beta_{e\text{-Triode}}\}$ soit une solution du système. Au contraire, les valeurs de $\beta_{e\text{-max-Triode}}$ inférieures à ce seuil ne fournissent aucune solution. Par dichotomie, on peut évaluer ce seuil aux environs de 275, et en tout cas strictement supérieur à 250 (Figure 4-2-6-droite). La valeur 275 pour le paramètre $\beta_{e\text{-max-Triode}}$ fournit par exemple la solution {275 , 265} au système d'équations et la valeur 1119 pour ce même paramètre fournit la solution {1119 , 1065}.

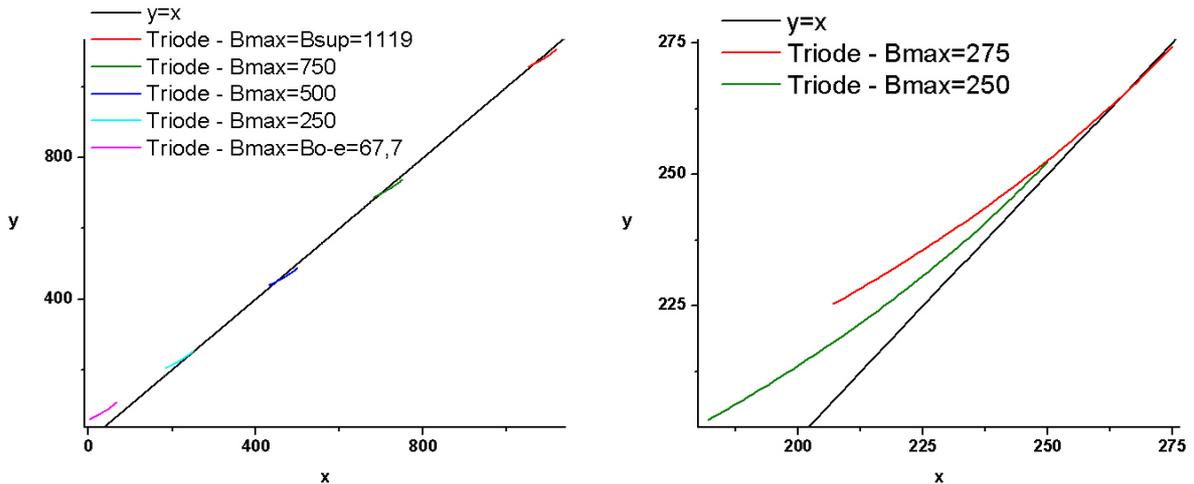


Figure 4-2-6 Résolution graphique du système d'équations exprimant la valeur moyenne du facteur effectif d'amplification du champ mesuré en mode triode pour différents points du domaine de définition (gauche) et au autour de la limite en deçà de laquelle le système n'admet pas de solution (droite).

On en conclut donc que la valeur mesurée en mode triode du paramètre β_{0-e} est compatible avec le modèle morphologique d'émission de champ proposé ici si et seulement si :

- le facteur d'amplification de champ des émetteurs leaders est compris entre une valeur d'environ **275** (et en tout cas supérieure à 250) et la borne supérieure de son domaine de définition $\beta_{e-sup-Triode} = \mathbf{1119}$,
- la largeur $\Delta\beta_{e-Triode}$ de la population d'émetteurs efficaces est comprise entre une valeur d'environ **265** et **1065**.

4.2.2.7. Interprétation : rôle de la couche résistive

Nous sommes donc parvenus à relier les différences de propriétés émissives d'une même couche carbonée, en mode diode et triode, à des différences de population d'émetteurs efficaces.

Peut-on justifier ces différences ?

En mode diode nous avons obtenu une solution quasi-unique pour le couple $\{\beta_{e-max-Diode}, \Delta\beta_{e-Diode}\} : \{125, 109\}$. Ce résultat signifie que les émetteurs leaders présentent un facteur d'amplification du champ β_g largement inférieur à la valeur maximale attendue pour ce paramètre compte tenu de la surface testée ($\beta_{e-sup-Diode} = 998$).

On peut interpréter ce résultat comme résultant de la dégradation des émetteurs leaders au cours de la première rampe montante de champ électrique (les rampes suivantes de champ électrique fournissent des résultats répétables et on peut donc considérer que la couche émissive évolue peu au cours de ces rampes). Un processus de dégradation au cours de cette rampe montante est proposé ci-dessous.

Lorsque la limite de détection du courant (10pA) est atteinte lors de la première rampe montante de champ électrique E , seuls quelques émetteurs leaders présentant un β_g proche de $\beta_{e-sup-Diode}$, sont à l'origine du courant émis. Lorsque le champ électrique appliqué augmente encore, la population d'émetteurs participant au courant mesuré s'élargie, incluant des structures carbonées présentant un β_g plus faible que $\beta_{e-sup-Diode}$.

Cependant, ce processus atteint rapidement sa limite. En effet, le courant émis par chaque émetteur dépendant de façon exponentielle du produit $\beta_g E$ (Cf. Equation de Fowler-Nordheim 1-2-11 présentée au chapitre 1), des différences notables de courant émis apparaissent rapidement entre les émetteurs leaders et les émetteurs présentant un β_g moindre. Or, comme évoqué au chapitre 1, pour un certain niveau de courant traversant un émetteur ou un certain niveau de champ électrique appliqué, des dommages morphologiques et/ou structuraux peuvent affecter les émetteurs. Ces dommages peuvent résulter d'un échauffement par effet Joule ou d'un arrachement sous l'effet des forces électrostatiques. Dans tous les cas, ils dégradent les propriétés émissives des émetteurs qui en sont victimes et on considère que cette dégradation est assimilable à une disparition de ces émetteurs (Cf. remarque plus bas). Ainsi, une situation limite est atteinte lorsque le courant traversant les émetteurs leaders est à la limite de les faire disparaître. Cette situation limite est représentée ci-dessous (Figure 4-2-7) et définit une certaine largeur $\Delta\beta_{e-Diode}$ de la population d'émetteurs efficaces en mode diode.

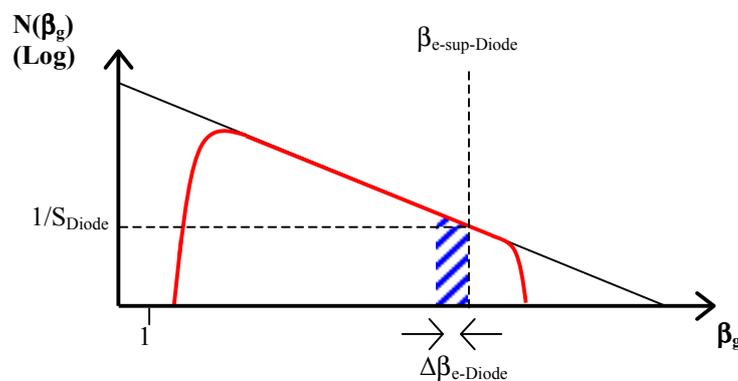


Figure 4-2-7 Représentation de la population d'émetteurs efficaces (zone bleue) en mode diode lorsque les émetteurs leaders supportent un courant maximal sans que cela n'entraîne leur disparition.

On constate généralement lors de cette première rampe montante un changement de comportement émissif (discontinuité de la courbe de Fowler-Nordheim) lorsque le courant dépasse quelques centaines de nA (100nA correspondent à une densité de courant de $5\mu A/cm^2$). Nous attribuons ce changement de régime au franchissement de la situation limite que nous venons de décrire.

Lorsque le champ électrique appliqué augmente au-delà de ce seuil et jusqu'à ce que la valeur limite fixée à $1\mu A$ soit atteinte, les émetteurs leaders disparaissent donc les uns après les autres jusqu'à ce que la valeur maximale du paramètre β_g prise en compte dans la mesure électrique se stabilise aux environs de 125. A la fin de la première rampe montante, la distribution réelle de β_g est donc modifiée par rapport à la situation initiale : une troncature de cette distribution apparaît pour des valeurs de β_g comprises entre 125 et $\beta_{e-sup-Diode}$. Par ailleurs, la largeur de la population d'émetteurs efficace $\Delta\beta_{e-Diode}$ reste a priori inchangée mais cette population s'est décalée d'une quantité $(\beta_{e-sup-Diode} - 125)$ vers les valeurs basses de β_g . Cette nouvelle situation est représentée ci-dessous (Figure 4-2-8).

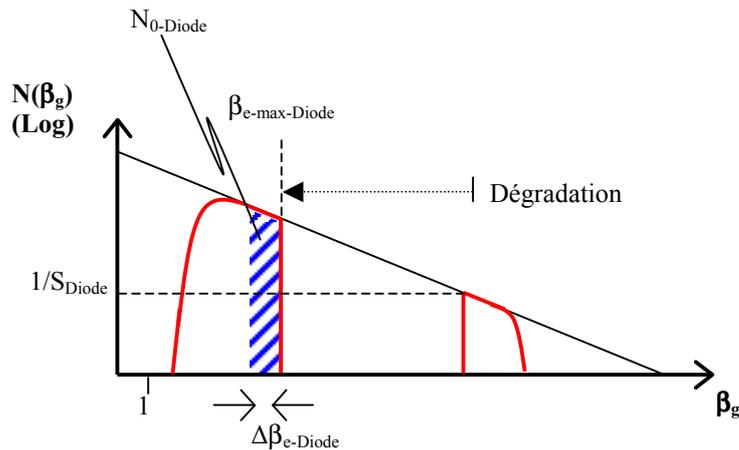


Figure 4-2-8 Représentation de la population d'émetteurs efficaces (zone bleue) en mode diode à la fin de la première rampe montante de champ électrique, après que les émetteurs leaders initiaux ont disparu.

Suite à cette première rampe montante de champ électrique, une rampe descendante à lieu, faisant passer le courant émis de $1\mu\text{A}$ jusqu'au seuil de détection de 10nA . C'est la caractéristique électrique correspondant à cette rampe descendante qui est retenue comme mesure n°1 et qui est associée sur les graphes du paragraphe précédent à l'indice 1. La population d'émetteurs participant à cette mesure est celle représentée ci-dessus et elle n'évolue pas au cours de la mesure : c'est ce qui nous autorise à en extraire une estimation de la densité de sites émissifs $N_{0\text{-Diode}}$ et de la valeur moyenne du facteur effectif d'amplification du champ $\beta_{0\text{-e-Diode}}$. La répétabilité relativement bonne des propriétés émissives mesurées au cours des mesures suivantes (y compris lorsque la limitation du courant passe à $10\mu\text{A}$ pour les mesures 6 à 10) indique que la population d'émetteurs efficaces évolue peu au cours de ces mesures.

Ce processus de dégradation permet donc d'expliquer la valeur de $\beta_{e\text{-max-Diode}}$ obtenue par le calcul.

En mode triode, nous sommes parvenus à la conclusion qu'une valeur de $\beta_{e\text{-max-Triode}}$ égale à la valeur maximale de ce paramètre compte tenu de la surface testée ($\beta_{e\text{-sup-Triode}}$) est compatible avec la valeur de $\beta_{0\text{-e-Triode}}$ mesurée. Ceci suggère qu'il est possible que le processus de dégradation des émetteurs que nous venons de décrire ne se manifeste absolument pas lorsque l'émission de champ à lieu en mode triode.

Toutefois, les couples solution $\{\beta_{e\text{-max-Triode}}, \Delta\beta_{e\text{-Triode}}\}$ que nous avons obtenu étant multiples, il est aussi possible que le processus de dégradation des émetteurs décrit ci-dessus affecte aussi la couche émissive en mode triode. Cependant, dans ce cas, l'intensité de cette dégradation ne peut être qu'inférieure à celle qui affecte la couche émissive en mode triode. En effet, la valeur minimale du paramètre $\beta_{e\text{-max-Triode}}$ (275) compatible avec la mesure de $\beta_{0\text{-e-Triode}}$ reste supérieure à la (quasi unique) valeur possible du paramètre $\beta_{e\text{-max-Diode}}$ (125).

Ainsi, nos résultats suggèrent que la dégradation des émetteurs est soit évitée, soit limitée lorsque l'émission de champ a lieu en mode triode.

Nous interprétons ce résultat comme un effet de la présence d'une couche résistive en série avec les émetteurs, associée à une indépendance électrique des zones émissives présentes sur la structure cathodique. Cette interprétation est compatible avec l'effet recherché par cette configuration d'application du champ électrique, déjà décrite au paragraphe 4-1-3 : le champ électrique réellement appliqué au niveau de chaque zone émissive ($E_{\text{grille}} + E_{\text{anode}} - E(I)$) est d'autant plus faible que le courant émis par cette zone émissive est élevé. Il en résulte que la

limite de champ appliqué ($E_{\text{grille}} + E_{\text{anode}}$) et/ou de courant émis par les émetteurs au-delà de laquelle leur dégradation a lieu est repoussée par rapport au cas diode. Ceci fournit une explication cohérente au fait que la valeur de $\beta_{e\text{-max-Triode}}$ obtenue est supérieure à celles de $\beta_{e\text{-max-Diode}}$.

Par ailleurs, nos résultats indiquent aussi que la population d'émetteurs efficaces en mode triode est plus large qu'en mode diode ($\Delta\beta_{e\text{-Triode}} > \Delta\beta_{e\text{-Diode}}$). A nouveau, ce résultat peut être attribué à la configuration particulière d'application du champ sur structure cathodique. En effet, l'augmentation du champ réellement appliqué ($E_{\text{grille}} + E_{\text{anode}} - E(I)$) au niveau d'une zone émissive est d'autant moins 'rapide' que cette zone émissive émet un courant élevé. La raison en est que l'effet 'limitant' de la couche résistive augmente avec l'augmentation du courant, c'est-à-dire avec l'augmentation du champ appliqué ($E_{\text{grille}} + E_{\text{anode}}$). Il en découle qu'au lieu d'entraîner un décalage de la population d'émetteurs efficaces vers les valeurs basses de β_g , l'augmentation du champ électrique appliqué induit un élargissement de cette population : au lieu d'être destructeur, l'effet d'une augmentation de champ électrique est intégrateur. Cet effet est illustré sur la figure ci-dessous (Figure 4-2-9).

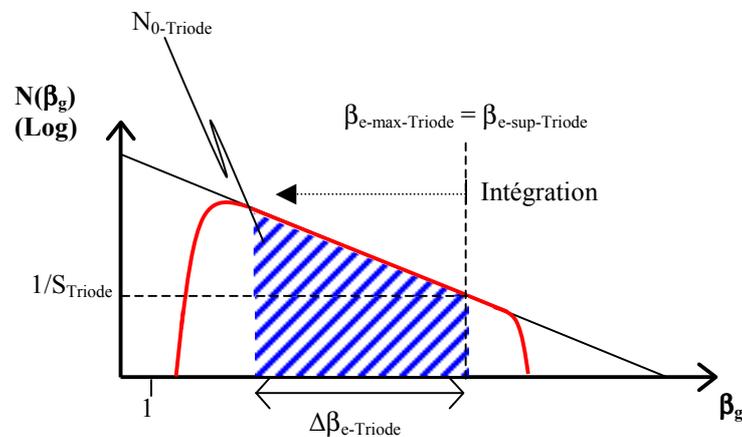


Figure 4-2-9 Représentation de la population d'émetteurs efficaces (zone bleue) en mode triode après augmentation du champ électrique. Sur ce graphe, la valeur de $\beta_{e\text{-max-Triode}}$ est maximale.

Remarque

Nous avons considéré qu'une augmentation de champ électrique appliqué et/ou de courant émis au-delà d'un certain seuil entraîne la disparition des émetteurs leaders.

D'après [5,6,7,8] une dégradation graduelle du sommet des émetteurs (zone la moins bien thermalisée) a lieu lorsque l'échauffement par effet Joule atteint environ 2000K, ce qui se produit lorsque le courant traversant un émetteur atteint quelques μA . Dans notre cas, le courant extrait par émission de champ de la couche émissive est au maximum égal à $1\mu\text{A}$ lors des 5 premières mesures. Ce phénomène ne devrait donc pas se produire au cours de la première rampe montante de champ électrique en mode diode.

[5] Purcell *et al.*, PRL 88 (2001) 105502

[6] Wei *et al.*, APL 79 (2001) 4527

[7] Nilsson *et al.*, APL 79 (2001) 1036

[8] Bonard *et al.*, PRB 67 (2003) 115406

Nous proposons cependant qu'un phénomène semblable a lieu, mais au niveau de la base des émetteurs. Bien que cette zone soit la mieux thermalisée de l'émetteur puisqu'en contact avec le substrat, c'est aussi la zone susceptible de présenter la plus forte résistance électrique. Cette résistance accrue résulte d'une résistance de contact avec le substrat ainsi que d'une conduction transverse aux plans graphitiques plus marquée, liée à la fermeture des parois graphitiques à la base des émetteurs. Cette zone est donc susceptible de subir un échauffement par effet Joule plus intense et de se dégrader en conséquence pour des niveaux de courants inférieurs au μA . Une telle dégradation de la base des émetteurs entraîne leur déconnexion électrique par rapport au substrat et donc, d'un point de vue électrique, leur disparition. Ce phénomène de dégradation brutale s'ajoute à celui, déjà évoqué au chapitre 1, d'arrachement des émetteurs sous l'effet des forces électrostatiques. Là encore ce phénomène aboutit, d'un point de vue électrique, à la disparition des émetteurs.

4.2.2.8. Eléments de validation du modèle

Nous avons bâti notre interprétation du comportement émissif de la couche standard en mode diode et triode sur les valeurs obtenues expérimentalement pour le facteur β_{0-e} effectif d'amplification du champ. Cette approche est justifiée par le fait qu'il s'agit du paramètre électrique le plus fiable. Cependant cette interprétation doit aussi être compatible avec les autres observations expérimentales :

- la densité de sites émissifs N_0 ,
- les mesures de facteur d'amplification du champ β_g réalisées à partir des caractérisations morphologiques par microscopie électronique à balayage.

Concernant la densité de sites émissifs, nous avons mesuré, en mode diode et triode, des valeurs de l'ordre de 10^5 à 10^7 émetteurs par cm^2 émissif. Voyons si les valeurs de $\beta_{e-\text{max}}$ et $\Delta\beta_e$ compatibles avec les valeurs mesurées de β_{0-e} sont aussi compatibles avec les valeurs mesurées de N_0 .

En s'appuyant toujours sur la distribution exponentielle du paramètre β_g d'équation :

$$N(\beta_g) = N_t \times f(\beta_g) = \frac{N_t}{\beta_0} \exp\left(-\frac{\beta_g}{\beta_0}\right) \quad (4-2-2)$$

avec $\beta_{0-g} = 79,4$ et $N_t = 10^9 \text{cm}^{-2}$, on peut exprimer N_0 de la sorte :

$$N_0 = \int_{\beta_{e-\text{max}} - \Delta\beta_e}^{\beta_{e-\text{max}}} N(\beta_g) d\beta_g = N_t \int_{\beta_{e-\text{max}} - \Delta\beta_e}^{\beta_{e-\text{max}}} \frac{1}{\beta_0} \exp\left(-\frac{\beta_g}{\beta_0}\right) d\beta_g \quad (4-2-16)$$

c'est à dire, après intégration:

$$N_0 = N_t \exp\left(-\frac{\beta_{e-\text{max}}}{\beta_0}\right) \left(\exp\left(\frac{\Delta\beta_e}{\beta_0}\right) - 1 \right) \quad (4-2-17)$$

En mode diode, nous avons obtenu $\beta_{e-\text{max-Diode}} \approx 125$ et $\Delta\beta_{e-\text{Diode}} \approx 109$ ce qui donne :

$$N_{0-\text{Diode}} \approx 6,4 \cdot 10^8 \text{cm}^{-2}.$$

En mode triode, nous avons obtenu $275 < \beta_{e\text{-max-Triode}} < 1119$ et $265 < \Delta\beta_{e\text{-Triode}} < 1065$, ces deux paramètres évoluant dans le même sens. On voit donc que l'on peut approcher l'expression de $N_{0\text{-Triode}}$ par :

$$N_{0\text{-Triode}} \approx N_t \exp\left(-\frac{\beta_{e\text{-max-Triode}} - \Delta\beta_{e\text{-Triode}}}{\beta_{0-g}}\right) \quad (4-2-18)$$

ce qui donne :

$$5,3.10^8 \text{ cm}^{-2} < N_{0\text{-Triode}} < 9,3.10^8 \text{ cm}^{-2}$$

On constate que ces valeurs sont :

- supérieures, de 1 à 3 ordres de grandeur, aux valeurs mesurées,
- dans le même ordre de grandeur pour les modes diode et triode.

Cette dernière constatation est compatible avec ce que l'on observe expérimentalement et constitue donc un élément de validation de notre approche.

Pour ce qui est de l'écart significatif entre les valeurs de N_0 mesurées et calculées, on peut l'attribuer à une valeur surévaluée du paramètre N_t . Ceci suggère que toutes les structures carbonées observées ne jouent pas un rôle électrique, y compris dans la population de structures considérées comme des émetteurs efficaces. Une probabilité de connexion électrique au substrat (TiN), égale pour toute la population de structures carbonées, de l'ordre de 1/10 à 1/1000 permettrait d'expliquer cette situation.

Notons cependant que cette surévaluation de N_t n'affecte aucunement nos conclusions précédentes puisque ce paramètre n'intervient que dans l'expression de $\beta_{e\text{-max}}$ qui, de toute façon, a été considéré comme un paramètre variable.

Pour ce qui est de l'adéquation entre caractérisations morphologique et électrique du facteur d'amplification du champ, la littérature fait état d'un désaccord [9] : la valeur extraite des mesures d'émission de champ d'une couche émissive est généralement supérieure aux valeurs obtenues à partir des mesures de diamètre et rayon des structures observées par microscopie électronique. Ce désaccord a été interprété comme résultant du fait que seule une infime fraction de la population d'émetteurs potentiels participent effectivement au courant émis (les très rares émetteurs leaders uniquement).

Dans notre cas, nous aboutissons à la même conclusion si l'on considère comme valeur moyenne du facteur effectif d'amplification du champ la valeur β_e extraite des mesures d'émission par la méthode d'exploitation classique (Cf. § 4.1.3.) : $\beta_{e\text{-Diode}} = 623$ et $\beta_{e\text{-Triode}} = 859$ alors que la caractérisation morphologique indique $\beta_g \leq 160$ (Cf. Tableau 3-3-3-2).

Au contraire, si l'on applique la méthode d'exploitation des données qui tient compte de la distribution exponentielle du paramètre β_g (Cf. § 4.1.3.), on extrait des mesures d'émission de champ une valeur moyenne du facteur effectif d'amplification du champ compatible avec les observations microscopiques : $\beta_{0-e\text{-Diode}} = 35,6 \leq 160$ et $\beta_{0-e\text{-Triode}} = 67,7 \leq 160$. L'argument d'une largeur de population d'émetteurs efficaces quasi nulle n'est alors plus nécessaire, ce qui est compatible avec la densité de sites émissifs mesurée (Cf. ci-dessus).

Ceci constitue une indication supplémentaire de la validité de notre démarche.

[9] Bonard *et al.*, PRL 89 (2002) 197602

Récapitulatif

En nous appuyant sur une distribution exponentielle du facteur β_g d'amplification du champ, nous sommes parvenus à relier, de façon cohérente avec l'ensemble des données expérimentales, les différences de comportement émissifs en mode diode et triode d'une même couche émissive à une différence de largeur de population d'émetteurs efficaces associée à une différence de facteur d'amplification du champ des émetteurs leaders. Plus précisément cette approche nous a conduit à considérer que :

- la population d'émetteurs efficaces est plus large (en termes de β_g) en mode triode qu'en mode diode,
- le facteur d'amplification des émetteurs leaders est plus élevé en mode triode qu'en mode diode,
- le facteur d'amplification des émetteurs leaders est, en mode diode (et peut-être aussi, mais dans une moindre mesure, en mode triode), largement inférieur à la valeur attendue compte tenu de la surface testée.

Les graphes ci dessous illustrent et quantifient ces résultats.

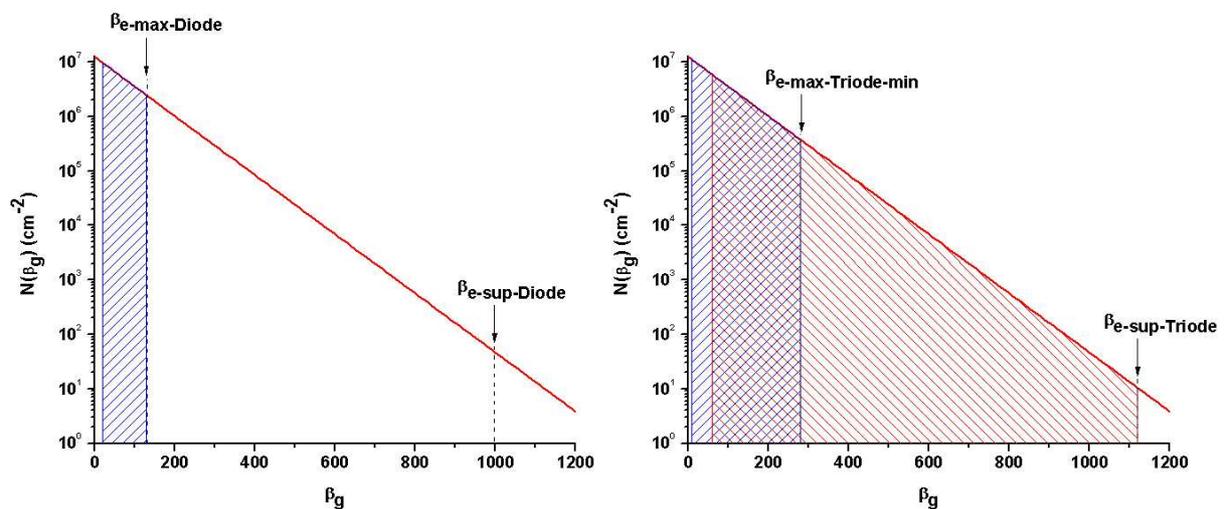


Figure 4-2-10 Population d'émetteurs efficaces obtenue en mode diode (gauche) et triode (droite). En mode triode, toutes les valeurs de facteur d'amplification des émetteurs leaders comprises entre 275 (population d'émetteurs efficaces représentée en bleu) et 1119 (population d'émetteurs efficaces représentée en rouge) sont compatibles avec les mesures électriques réalisées.

Nous avons attribué ces résultats à la présence, en mode triode uniquement, d'une couche résistive en série avec les émetteurs, associée à l'indépendance électrique des zones émissives. Nous proposons que cette configuration d'application du champ électrique, propre aux structures cathodiques, permet de limiter la dégradation des émetteurs et autorise l'émission de champ simultanée d'émetteurs morphologiquement très différents. Ceci justifie la réalisation de tels systèmes pour l'utilisation des couches émissives de nanotubes et filaments de carbone dans les écrans plats FED.

En outre nous avons :

- vérifié que, pour la couche émissive standard, le paramètre β_g était effectivement distribué selon une loi de probabilité exponentielle, caractérisée par un paramètre $\beta_0 = 79,4$,
- validé l'intérêt d'exploiter les mesures d'émission de champ en tenant compte de la distribution exponentielle du paramètre β_g , ce qui permet d'obtenir une valeur moyenne du facteur effectif d'amplification du champ β_{0-e} en accord avec les caractérisations morphologiques,
- mis en évidence une densité d'émetteurs potentiels inférieure à la densité de structures carbonées observées, ce qui suggère que seule une fraction de ces structures carbonées est électriquement connectée au substrat.

Le niveau de performances émissives de la solution standard d'intégration a donc été établi et les différences de comportement émissif entre mode diode et triode ont été interprétées. Nous sommes donc en mesure de comparer d'autres couches émissives avec cette couche de référence, aussi bien en mode diode que triode.

Avant de nous intéresser aux perspectives d'amélioration de ces propriétés émissives nous allons dans ce qui suit préciser, toujours pour la couche émissive standard, les caractéristiques des structures carbonées efficaces en terme d'émission de champ. Cela nous permettra d'orienter ensuite nos tentatives d'améliorations. Pour ce faire, nous allons exploiter les échantillons élaborés par CVD thermique simple à partir de particules catalytiques obtenues par gravure humide post-démouillage.

4.2.3. Identification des émetteurs efficaces

Nous allons analyser ici les propriétés émissives de la série d'échantillons élaborés dans des conditions de croissance quasi-standard (seule la température de croissance de 630°C diffère de la température standard de 600°C) à partir de particules catalytiques en densité variable obtenues par gravure humide post-démouillage (élaboration des particules catalytiques présentée au § 2.3., et croissance par CVD thermique présentée au § 3.3.3.).

Les résultats déjà présentés sur cette série d'échantillons ont mis en évidence que la gravure des particules catalytiques permet de réduire de façon contrôlée la densité des structures carbonées présentes sur ces échantillons : la densité diminue lorsque le temps de gravure augmente. De plus nous avons établi que cette réduction contrôlée de densité résulte essentiellement de la disparition progressive des coques et filaments de carbone, structures issues de particules catalytiques de diamètre supérieur à 150nm. Le comportement émissif de cette série d'échantillon devrait donc nous permettre d'atteindre l'objectif principal que l'on se fixe ici : évaluer le rôle respectif des nanotubes de carbone et des autres structures carbonées dans les propriétés émissives de la couche standard (assimilée ici à la couche quasi standard non gravée).

4.2.3.1. Résultats expérimentaux

Pour rappel, les échantillons de cette série ont subi, après démouillage d'un film de nickel de 10nm, une gravure humide de durée comprise entre 1 et 10 min. Une croissance par CVD thermique à 630°C pendant 1min a ensuite été effectuée simultanément sur l'ensemble de ces échantillons ainsi que sur un échantillon de référence non gravé (couche quasi standard, assimilée à une couche standard).

Pour confirmation, une série identique à celle-ci a aussi été réalisée. Les mesures d'émission de champ de ces deux séries ont été réalisées en mode diode et sont présentés ci dessous (Figure 4-2-11).

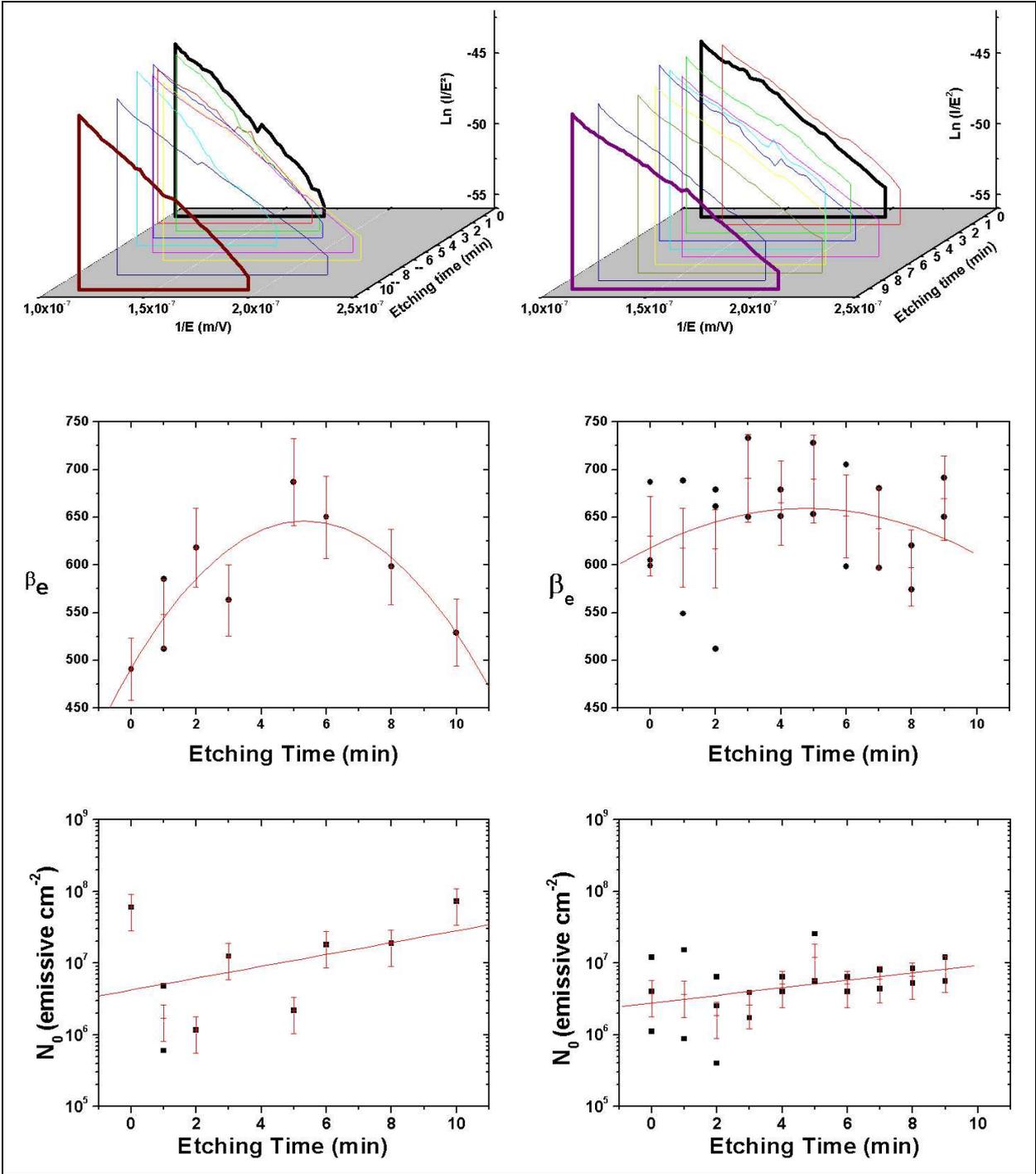


Figure 4-2-11 Résultats d'émission de champ des deux séries de couches émissives élaborées par CVD thermique à partir de particules catalytiques obtenues par gravure humide post-démouillage, pour différents temps de gravure. Lorsque plusieurs points expérimentaux sont associés à un même temps de gravure, ils correspondent à plusieurs zones de mesures sur le même échantillon.

Ces résultats indiquent que :

- La dispersion moyenne des résultats sur un même échantillon est d'environ 13% pour ce qui est de la valeur de β_e et d'environ 105% en ce qui concerne celle de N_0 ,
- Le paramètre β_e a tendance à augmenter pendant les cinq premières minutes de gravure (variation d'environ 25% pour la première série d'échantillons et de 8% pour la seconde par rapport à la valeur initiale, après 5 minutes de gravure) puis à diminuer pendant les cinq minutes suivantes jusqu'à retrouver une valeur voisine de sa valeur initiale,
- Le paramètre N_0 a tendance à augmenter légèrement avec la durée de gravure (variation d'environ 260% pour la première série d'échantillons et de 100% pour la seconde par rapport à la valeur initiale, après 10 minutes de gravure).

Pour analyser ces résultats, nous pouvons donc nous focaliser sur trois durées de gravure particulières : 0, 5 et 10 minutes de gravure. De plus, les deux séries d'échantillons se comportant de façon similaire (ce qui constitue un gage de confiance de ces résultats), nous nous attacherons dans ce qui suit à interpréter uniquement les données issues de la première série : c'est cette série qui a été caractérisée morphologiquement dans les chapitres précédents. Les résultats électriques des échantillons de la première série correspondant à ces trois durées de gravure sont donc précisés ci-dessous (Tableau 4-2-1) et sont accompagnés, pour rappel, des caractérisations morphologiques déjà présentées les concernant.

Etching time (min)	Catalyst particles			Carbon morphologies				Emitters (fitted values)	
	Density (μm^{-2})	Diameter of max. proba. (nm)	Diameter standard deviation	Total density (μm^{-2})	Density of narrow ($\phi < 40\text{nm}$) CNT (μm^{-2})	Density of medium CNT and thick CNF (μm^{-2})	Density of carbon shells (μm^{-2})	β_e	N_0 (μm^{-2})
0	11.42	85	0.68	10.55	6.40	1.25	2.90	492	0.04
5	8.11	56	0.67	-	-	-	-	646	0.1
10	4.61	48	0.50	2.23	0.90	0.03	1.30	528	0.3

Tableau 4-2-1 Caractéristiques morphologiques (population de particules catalytiques et de structures carbonées) et électriques (émission de champ) des 3 échantillons de la première série ayant subi une gravure de durée 0, 5 et 10 minutes.

4.2.3.2. Comparaison des couches carbonées extrêmes

Au vu de ces résultats, On constate tout d'abord qu'en dépit des différences morphologiques importantes entre l'échantillon non gravé de référence et l'échantillon ayant subi un temps de gravure maximal de 10 minutes (Cf. Planches 3-3-3-1 et 3-3-3-2 du chapitre 3), le comportement émissif de ces deux échantillons extrêmes est semblable : les valeurs obtenues pour le paramètre β_e sont respectivement de 492 et 528 et celles obtenues pour le paramètre N_0 respectivement de $4 \cdot 10^6$ et $3 \cdot 10^7/\text{cm}^2$ émissif. Plusieurs conclusions peuvent être tirées de ce constat :

- Les émetteurs efficaces de la couche standard n'ont pas été affectés par la gravure. Par conséquent, les filaments (et à fortiori les coques) de carbone ne font pas partie de la population d'émetteurs efficaces. Ainsi, les principales modifications morphologiques de

la couche standard sous l'effet de la gravure des particules catalytiques ne concernent pas les émetteurs efficaces qui sont donc parmi les nanotubes de diamètre inférieur à 40nm.

- Le modèle d'écrantage entre émetteurs identiques n'est pas suffisant pour décrire correctement l'effet d'une variation de densité dans le cas d'une population d'émetteurs potentiels aux morphologies très dispersées, comme c'est le cas ici. En effet la distance entre émetteurs potentiels est, sur l'échantillon non gravé de référence, systématiquement inférieure à leur longueur et par conséquent à la limite d'écrantage établie pour les émetteurs identiques (deux fois leur longueur d'après [10]). Sur l'échantillon ayant subi une gravure de 10 minutes, la distance entre les structures carbonées (1 μ m en moyenne) est voisine de cette limite d'écrantage (3 μ m en considérant que la longueur moyenne des nanotubes est de 1,5 μ m). L'effet d'écrantage devrait donc être moins marqué sur cet échantillon que sur l'échantillon non gravé et par conséquent la densité de sites émissifs devrait être plus faible et le facteur moyen d'amplification du champ plus élevé. Au contraire, on constate que N_0 est légèrement supérieur et β_e quasi identique : le modèle usuel d'écrantage doit donc être complété pour pouvoir s'appliquer aux couches de nanotubes et filament de carbone élaborées par CVD thermique (présentant une forte dispersion des rapports d'aspects).
- La technique de gravure des particules catalytiques est inefficace pour augmenter significativement la densité de sites émissifs. En effet, pour l'échantillon ayant subi une gravure de 10 minutes, la densité de sites émissifs ($N_0 = 3.10^7/\text{cm}^2$) est très proche de la densité de nanotubes (9.10⁷/cm²). Cela signifie qu'un nanotube sur trois est un émetteur efficace. Ainsi, si l'on réduit encore plus la densité de nanotubes (d'un facteur supérieur à trois), on réduira inévitablement la densité d'émetteurs et donc le paramètre N_0 . Ce paramètre est donc quasi maximal sur cet échantillon.

On peut alors se demander quel est le paramètre morphologique qui détermine principalement le comportement émissif similaire de ces deux échantillons morphologiquement extrêmes. Nous proposons qu'il s'agit de la façon dont sont distribués les rapports d'aspects des émetteurs potentiels, c'est-à-dire le paramètre β_0 de la densité de probabilité exponentielle du paramètre β_g . Pour que cette hypothèse soit valable, il faut au minimum que ce paramètre soit identique pour les deux échantillons qui nous intéressent. Pour vérifier cette condition nécessaire nous avons appliqué à l'échantillon ayant subi une gravure de 10 minutes la procédure de détermination de β_0 déjà décrite et mise en œuvre pour l'échantillon de référence (Cf. § 4-2-2). Le diagramme de Weibull obtenu est présenté ci-dessous (Figure 4-2-12).

L'indice de corrélation des moindres carrés de l'ajustement linéaire des données représentées dans ce diagramme est de 0,78 et la pente de cet ajustement linéaire vaut 1,44. Nous en déduisons que le paramètre β_g est à nouveau distribué selon une loi de probabilité exponentielle (bien que la corrélation soit moins bonne que pour l'échantillon de référence non gravé) et que le paramètre β_0 qui caractérise cette distribution a une valeur de **77,6**. On constate donc que malgré les différences morphologiques marquées, β_0 est quasi identique sur les deux couches carbonées extrêmes de la série (pour l'échantillon non gravé nous avons obtenu $\beta_0 = 79,4$). Notre hypothèse est donc plausible.

[10] Bonard *et al.*, Advanced Materials 13 (2001) 184

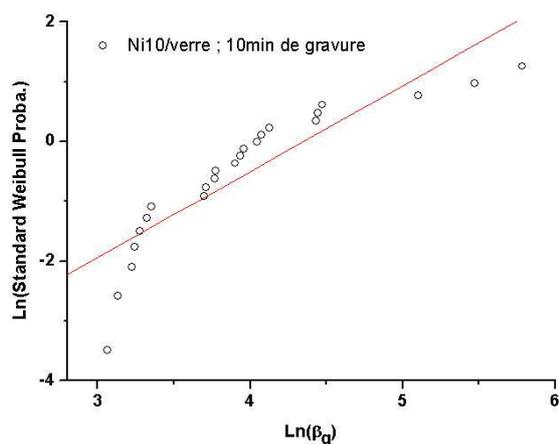


Figure 4-2-12 Diagramme de Weibull des mesures du paramètre β_g effectuées à partir d'images MEB (Cf. Tableau 3-3-3-2) de l'échantillon ayant subi 10 minutes de gravure.

Par ailleurs ce résultat constitue une indication supplémentaire que, dans nos conditions expérimentales, la distribution des rapports d'aspect résulte essentiellement des conditions de croissance (identiques pour ces deux échantillons) et non pas de la distribution des diamètres de particules catalytiques (résultat déjà obtenu au § 3.3.3.5.).

4.2.3.3. Evolution des propriétés émissives sous l'effet de la gravure

Pour être valables, les conclusions que nous avons tirées jusqu'à présent doivent être compatibles avec l'évolution observée des propriétés émissives des couches carbonées pour les temps de gravure allant de 0 à 10 minutes. Nous proposons ci-dessous une interprétation qualitative de cette évolution.

Pour ce qui est de l'évolution du paramètre β_e pendant les cinq premières minutes de gravure, l'augmentation observée peut être reliée au fait que la longueur effective des structures carbonées (d'un point de vue électrostatique) augmente au cours de cette période. La raison en est que la longueur pertinente pour l'amplification du champ est la hauteur des structures au dessus du plan au niveau duquel les lignes de potentiel sont parallèles, ou quasi parallèles au substrat. Or, pour l'échantillon de référence non gravé, compte tenu de la présence en plus des nanotubes d'un tapis quasi continu de filaments et coques de carbone, le plan de référence des lignes de potentiel correspond à la surface de ce tapis. Au contraire, entre la quatrième et la sixième minute de gravure, ce tapis devient discontinu et le plan de référence des équipotentielles se confond alors quasiment avec le substrat (Cf. Planche 3.3.3.2. du chapitre 3). Ainsi, la longueur efficace d'un émetteur pour l'amplification du champ sera plus importante si cet émetteur se situe sur l'échantillon ayant subi 5 minutes de gravure que s'il se trouve sur l'échantillon de référence non gravé, ce qui est cohérent avec l'augmentation progressive de β_e pendant les cinq premières minutes de gravure. Cette évolution peut être vue comme une diminution progressive d'un écrantage électrostatique entre structures carbonées de morphologie différente, ou écrantage inter classes (par opposition à l'écrantage classique ou écrantage intra classe).

Notons que ce processus est aussi compatible avec une légère augmentation de la densité de sites émissifs : certains émetteurs potentiels non efficaces sur l'échantillon de référence pour cause de facteur d'amplification insuffisant, peuvent devenir efficace sur l'échantillon ayant subi une gravure de 5 minutes.

L'évolution de la population d'émetteurs efficaces sous l'effet du mécanisme proposé est illustrée ci-dessous.

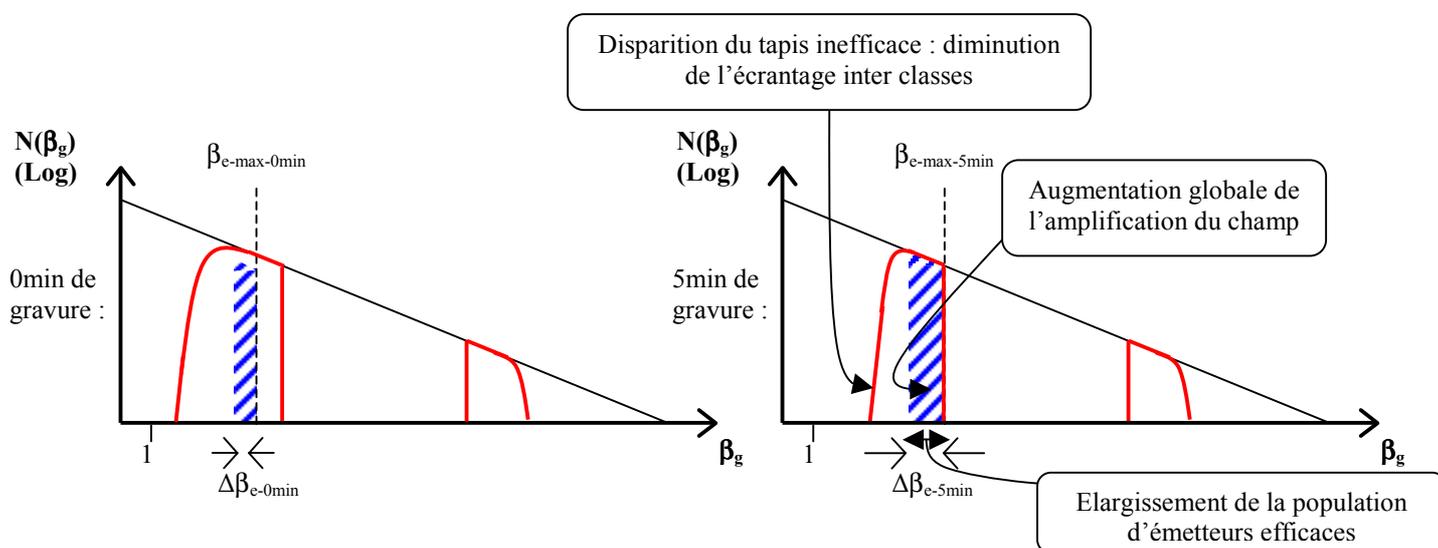


Figure 4-2-13 Représentation de la population d'émetteurs efficaces (zone bleue) pour l'échantillon de référence non gravé (gauche) et pour l'échantillon ayant subi 5 minutes de gravure (droite).

Remarque

L'écrantage inter classes, non pris en compte jusqu'à présent, ne remet pas en cause la démarche et les conclusions du paragraphe 4.2.2. concernant le facteur effectif d'amplification du champ. En effet, seuls les paramètres β_{e-max} et $\Delta\beta_e$ intervenant dans notre démarche sont affectés par ce phénomène. Or ces paramètres ont été considérés comme des variables.

Au contraire, la non considération de cet écrantage est cohérente avec le fait que l'on ait obtenue par le calcul une valeur de N_0 supérieure à la valeur mesurée (Cf. § 4.2.2.8.).

Pour interpréter l'inversion de tendance dans l'évolution de β_e durant les cinq minutes de gravure suivantes (entre 5 et 10 minutes de gravure) nous proposons que le mécanisme que nous venons de décrire se poursuit mais est contrebalancé par un autre phénomène antagoniste : une modification de la distribution du facteur d'amplification au sein de la population d'émetteurs efficaces. Pour appuyer cette proposition, nous allons évaluer l'évolution de la proportion d'une classe d'émetteurs par rapport à une autre, au sein de la population d'émetteurs efficaces.

Nous choisissons de comparer les nanotubes issus des particules de 10nm de diamètre et ceux issus des particules de 40nm de diamètre. Comme nous l'avons montré au chapitre 3 (Cf. Figure 3.3.2.4.), la correspondance entre diamètre de particule catalytique et diamètre de nanotube n'est pas directe mais, en revanche, le diamètre d'un nanotube est toujours inférieur ou égal à celui de la particule dont il est issu. Ainsi, en comparant la proportion de particules catalytiques de 40 nm par rapport à celle de particules de diamètre 10 nm nous sommes sûr d'évaluer un rapport de proportion de particules à l'origine d'émetteurs efficaces (les nanotubes de diamètre inférieur à 40nm). Nous faisons en outre l'hypothèse que chaque

particule a donné lieu à la croissance d'un nanotube ce qui nous permet d'identifier la proportion de particules avec celle des nanotubes issus de ces particules.

Ce rapport peut s'exprimer à partir des densités de probabilités $f(\phi)$ associées aux distributions log-normales des diamètres de particules catalytiques, obtenues au chapitre 2 pour cette série d'échantillons (Cf. Equation 2-1-1 et Tableau 2-3-1). Nous avons donc calculé le rapport $f(40\text{nm})/f(10\text{nm})$ (noté $f(40)/f(10)$) pour tous les échantillons de cette série et son évolution en fonction de la durée de gravure est représentée ci-dessous (Figure 4-2-14) :

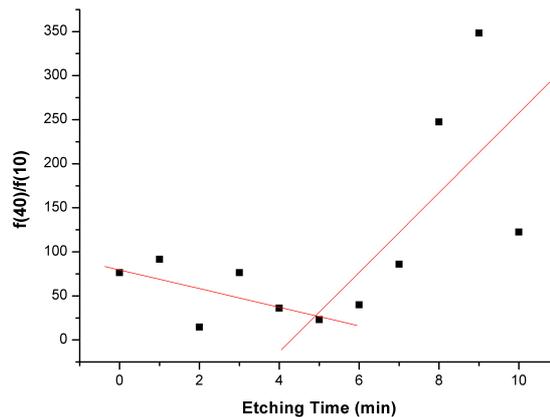


Figure 4-2-14 Evolution de la proportion de nanotubes issus de particules de 40nm de diamètre ($f(40)$) par rapport à celle de nanotubes issus de particules de 10nm de diamètre ($f(10)$) en fonction du temps de gravure.

A partir de la sixième minute de gravure, le rapport $f(40)/f(10)$ augmente brutalement. Cela signifie que la proportion des nanotubes issus de particules de 40nm augmente par rapport à celle des nanotubes issus de particules de 10nm. Cette variation est en accord avec une diminution du rapport d'aspect moyen des émetteurs, et donc du paramètre β_e .

Nous devons toutefois noter qu'une telle modification de la distribution du facteur d'amplification des émetteurs devrait logiquement entraîner un changement dans la distribution globale du paramètre β_g et par conséquent dans le paramètre β_0 qui la caractérise. En l'occurrence, le paramètre β_0 devrait diminuer pendant ces cinq dernières minutes (la pente de la distribution devrait donc augmenter). Or nous avons obtenu ci-dessus que ce paramètre est identique pour les deux échantillons extrêmes de la série. Pour rester cohérent avec ce résultat, il nous faut considérer que le mécanisme décrit pour interpréter l'augmentation du facteur effectif d'amplification du champ pendant les cinq premières minutes s'accompagne aussi d'une augmentation du paramètre β_0 (c'est-à-dire une diminution de la pente de la distribution). Cette évolution est cohérente avec la légère diminution du rapport $f(40)/f(10)$ observée durant cette période (Cf. Figure 4-2-14 ci-dessus)

Une illustration complète de notre interprétation de l'évolution des propriétés émissives de cette série d'échantillons sous l'effet de la gravure est présentée ci-dessous (Figure 4-2-15).

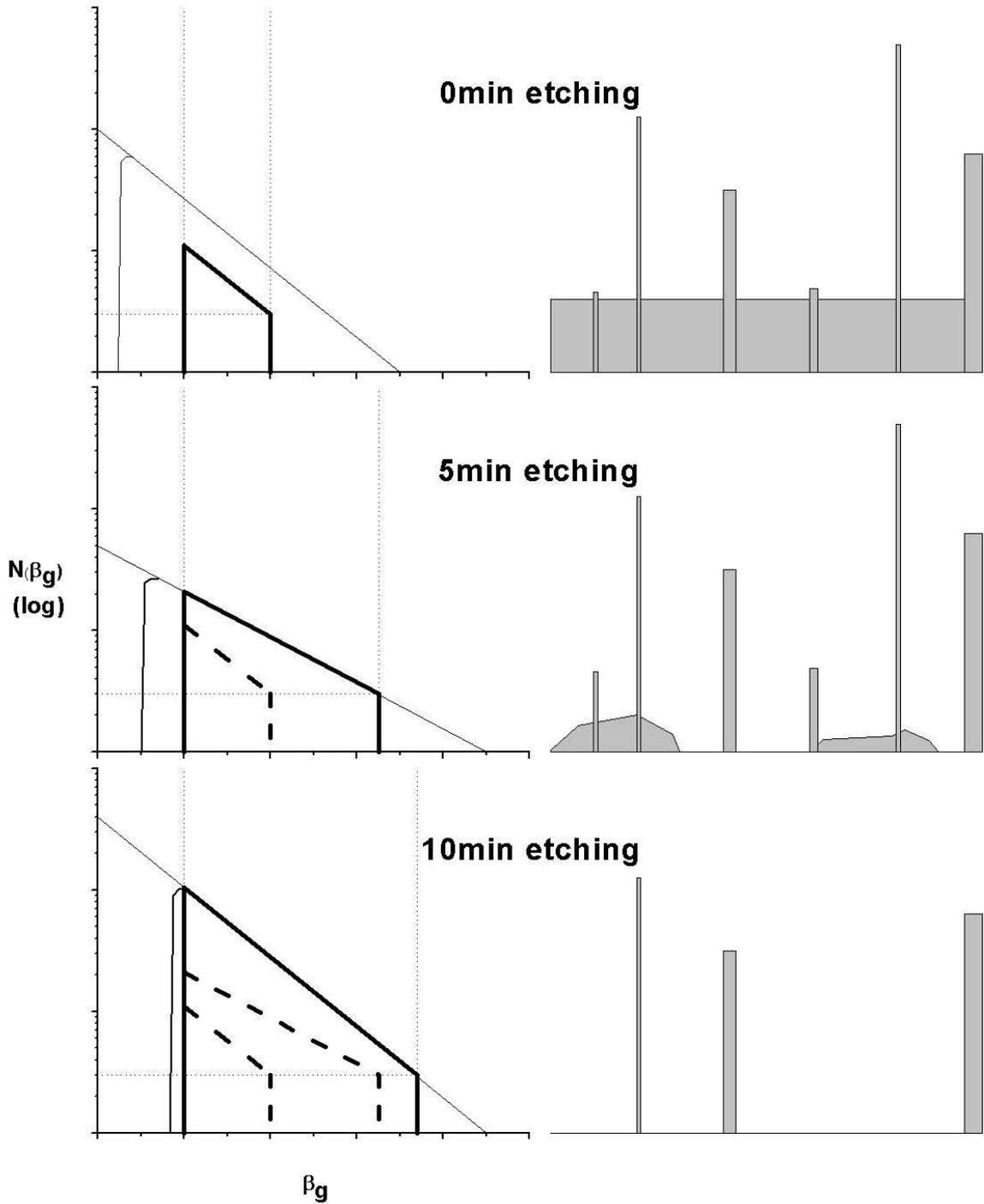


Figure 4-2-15 Représentation de la population d'émetteurs efficaces (trait gras) pour les échantillons ayant subi 0, 5 et 10 minutes de gravures (gauche) et illustration de la morphologie de la couche carbonée associée (droite, en coupe). Les pointillés ont une fonction comparative.

Récapitulatif

En résumé, l'ensemble des données expérimentales concernant cette série d'échantillons a été, au moins qualitativement, interprété. En particulier, nous avons dû introduire un mécanisme d'écrantage inter classes, traduisant le couplage électrostatique entre structures carbonées de morphologies différentes, pour compléter le modèle classique d'écrantage intra classe et relier de façon cohérente les caractérisations morphologiques et électriques.

Nous avons aussi mis en évidence que la technique de gravure des particules catalytiques n'est pas en mesure d'augmenter significativement la densité de sites émissifs de notre couche émissive standard.

Enfin, notre objectif qui était d'identifier les émetteurs efficaces parmi la population d'émetteurs potentiels a été atteint : il s'agit des nanotubes de diamètre inférieur à 40nm.

En définitive, nous venons d'analyser en détail les caractéristiques de la solution de base utilisée pour l'intégration d'une couche émissive carbonée aux écrans plats FED. Cette couche standard est élaborée par CVD thermique simple à 600°C pendant une minute à partir de particules catalytiques obtenues par démouillage d'un film de nickel de 10nm, sans pré procédé plasma : il s'agit d'une solution choisie pour sa simplicité de mise en œuvre et sa robustesse.

Nous en avons conclu que les propriétés émissives de cette couche étaient satisfaisantes en termes de stabilité mais insuffisantes pour ce qui est de la densité de courant émis lorsqu'un champ d'une dizaine de volts est appliqué et de la densité de sites émissifs.

Nous avons aussi interprété les différences de comportement émissifs observées entre les mode d'application du champ électrique diode et triode. Ces différences ont été reliées à la présence, en mode triode uniquement, d'une couche résistive associée à l'indépendance des zones émissives. Ceci nous permet d'une part de justifier l'intérêt des structures cathodiques pour la réalisation d'écrans FED et d'autre part de valider notre approche comparative entre structures cathodiques et échantillons en couche pleine.

Enfin, nous avons identifié les structures carbonées à l'origine de l'émission électronique de cette couche standard : les nanotubes de diamètre inférieur à 40nm.

Pour la fin de notre étude, nous allons tenter d'apporter des améliorations aux caractéristiques de cette solution standard d'intégration, en termes de performances émissives et d'intégrabilité. Pour cela, nous nous appuyerons d'une part sur les enseignement acquis dans les chapitres précédents concernant les liens entre paramètres de croissance et morphologie des couches carbonées, et d'autre part sur les conclusions auxquelles nous venons d'aboutir pour relier la morphologie de la couche standard et son comportement émissif.

4.3. Vers une amélioration des propriétés émissives

Nous allons dans cette partie étudier les performances émissives de couches carbonées non standards avec pour objectifs d'augmenter la densité de courant émis et/ou la densité de sites émissifs par rapport aux niveaux atteints avec la solution standard (Cf. § 4.2.).

Pour cela, nous allons tout d'abord considérer l'effet d'une variation de population de particules catalytiques, susceptible d'augmenter la densité de nanotubes qui ont été identifiés comme étant les émetteurs efficaces de la couche émissive standard (§ 4.3.1.). Pour cette étude le procédé standard de croissance CVD sera conservé.

Nous envisagerons ensuite l'effet d'un changement de type de procédé de croissance. Pour cela nous testerons les propriétés émissives de couches élaborées par PECVD (§ 4.3.2.), composées nanotubes verticalement alignés et dont les rapports d'aspect sont peu dispersés.

4.3.1. Influence de la population de particules catalytiques

Pour cette étude nous allons comparer les propriétés émissives de couches carbonées élaborées dans les mêmes conditions de croissance mais à partir de populations de particules catalytiques diverses. Ces particules ont été obtenues par les différentes techniques qui ont été présentées au chapitre 2 : démouillage, dépôt d'agrégats ou lithographie électronique. Les conditions de croissance sont celles de la solution standard d'intégration (une minute de croissance à 600°C par CVD thermique simple) et la morphologie des couches obtenues a été décrite au chapitre 3.

Deux séries d'échantillons ont été réalisées pour cette étude : une série d'échantillons en couche pleine et une série de structures cathodiques.

La série d'échantillons en couche pleine est constituée des échantillons suivants :

- Ni3Ch/Si : particules obtenues par démouillage d'un film de nickel d'épaisseur initiale 3nm déposé par évaporation discontinue ; population de type 3,
- Ni10/verre : particules obtenues par démouillage d'un film de nickel d'épaisseur initiale 10nm déposé par évaporation continue ; population de type 4 (couche de référence),
- Agrégats Ni 0,5nm/Si : particules obtenues par frittage d'agrégats de nickel d'épaisseur équivalente 0,5nm,
- Agrégats Ni 3nm/Si : particules obtenues par frittage d'agrégats de nickel d'épaisseur équivalente 3nm,
- Ni5Ch-e-beam/Si : particules obtenues par évaporation discontinue de 5nm de nickel à travers un masque définie par lithographie électronique.

La série de structures cathodiques est composée d'échantillons dont la population de particules catalytiques a été obtenue par démouillage d'un film continu de nickel après pré-procédé plasma :

- Ni3Ch/CA : film de nickel d'épaisseur initiale 3nm déposé par évaporation discontinue,
- Ni6Ch/CA : film de nickel d'épaisseur initiale 6nm déposé par évaporation discontinue,
- Ni10Ch/CA : film de nickel d'épaisseur initiale 10nm déposé par évaporation discontinue,
- Ni10/CA : film de nickel d'épaisseur initiale 10nm déposé par évaporation continue.

Le taux de remplissage en zones émissives sur cette série de structures cathodiques est de 5,7%.

Pour ces deux séries d'échantillons les résultats des mesures d'émission de champ, en mode diode pour les échantillons en couche pleine et en mode triode pour les structures cathodiques, sont présentés ci-dessous (Figure 4-3-1 et Figure 4-3-2 respectivement).

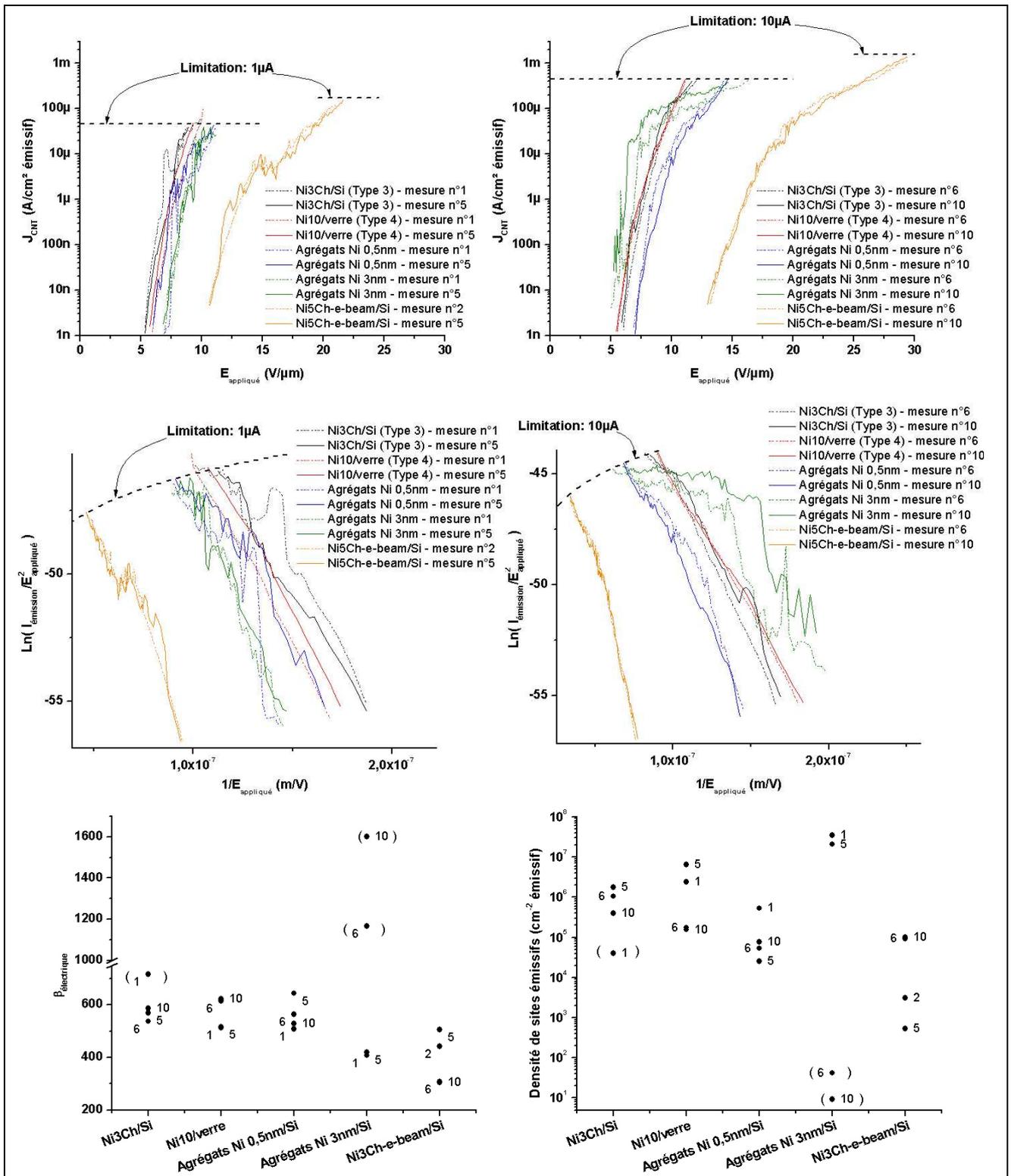


Figure 4-3-1 Résultats d'émission de champ en mode diode pour une série d'échantillons en couche pleine élaborés par CVD thermique à 600°C pendant 1 minute et présentant différentes populations de particules catalytiques. Les parenthèses indiquent des données issues d'un ajustement linéaire de mauvaise qualité dans le diagramme de Fowler-Nordheim.

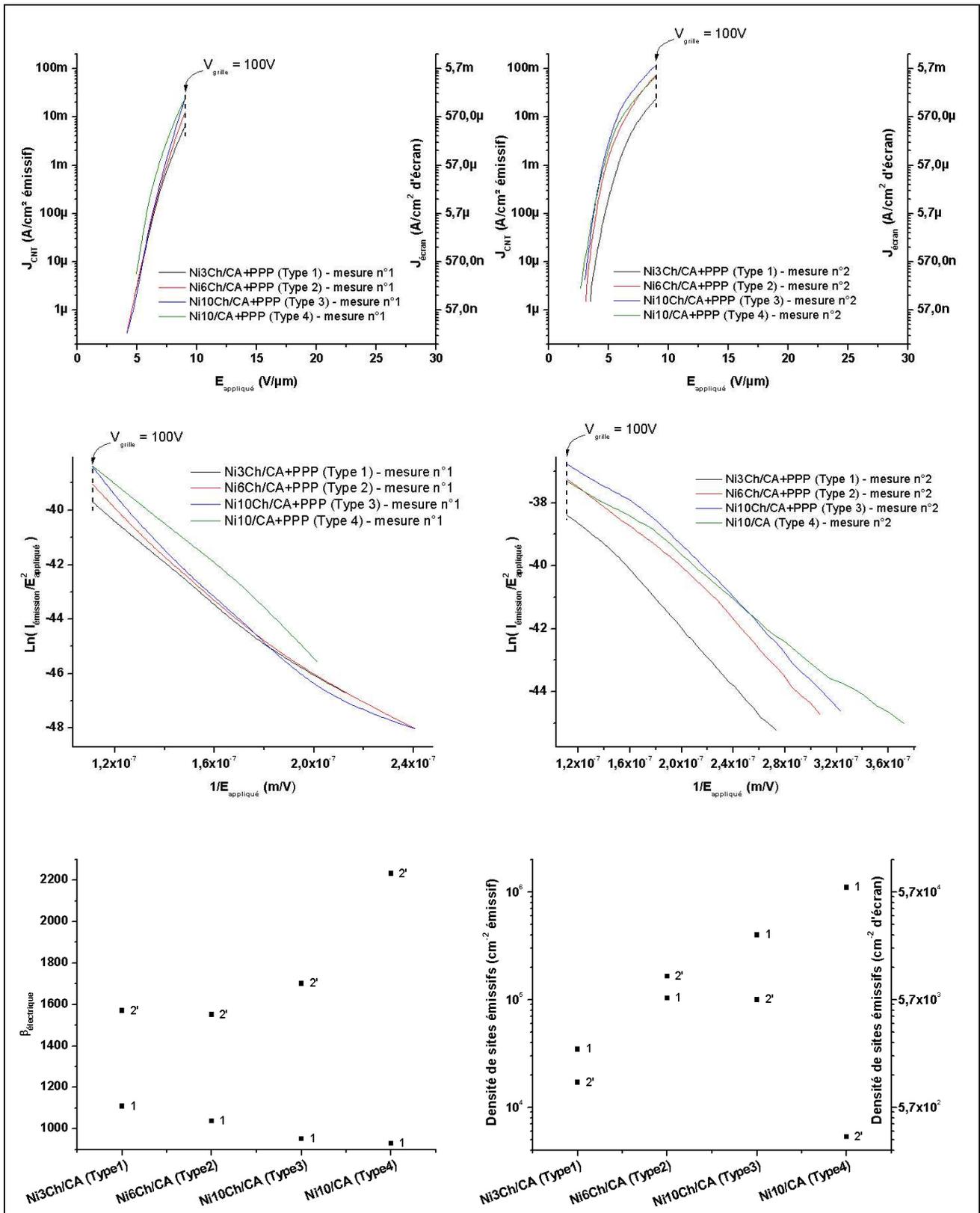


Figure 4-3-2 Résultats d'émission de champ en mode triode pour une série de structures cathodiques élaborées par CVD thermique pendant une minute à 600°C après pré procédé plasma et présentant différentes populations de particules catalytiques. Les valeurs indexées 2' correspondent à un traitement des données de la mesure 2 à faible courant émis uniquement (régime non limité par la couche résistive).

Echantillons en couche pleine

Les résultats en mode diode nous indiquent tout d'abord que les performances émissives de la solution standard (Ni10/verre) sont supérieures ou égales à celles des autres couches émissives de la série. Un ajustement fin de la population de particules catalytiques ne paraît donc pas être un moyen efficace pour dépasser les performances émissives de cette couche standard.

En particulier, l'échantillon Ni3Ch/Si a un comportement semblable, à tout point de vue, à l'échantillon de référence : ceci suggère que les populations de particules catalytiques de type 3 et 4 donnent lieu à des émetteurs semblables et en quantité (ou densité) semblable. Ce résultat est cohérent avec le fait que ces deux populations de particules diffèrent essentiellement par la présence, dans la population de type 4 uniquement, de particules de diamètres supérieur à 200nm donnant lieu à la croissance de coques de carbones.

Les échantillons obtenus à partir d'agrégats se distinguent de l'échantillon de référence, lorsque la limitation du courant est de $1\mu\text{A}$, essentiellement par un comportement émissif plus bruyé : ce comportement peut être attribué aux faibles diamètres et aux nombreux coudes des structures carbonées présentes sur ces échantillons, ce qui les rend particulièrement sensibles aux fluctuations de rapport d'aspect sous l'effet des forces électrostatiques (déploiement).

Lorsque la limitation du courant passe à $10\mu\text{A}$, l'échantillon Agrégats_Ni_0,5nm/Si voit son comportement émissif devenir plus régulier : on peut relier cette évolution à une rigidification de la structure des émetteurs sous l'effet du courant émis, entraînant une sensibilité moindre aux effets des forces électrostatiques.

Le comportement émissif de l'échantillon Agrégats_Ni_3nm/Si est plus fortement affecté par le passage de la limitation du courant de $1\mu\text{A}$ à $10\mu\text{A}$. En effet, les mesures 6 et 10 effectués sur cet échantillon sont caractéristiques d'une dégradation brutale de la couche émissive (augmentation du courant rapide à faible champ appliqué et très lente à fort champ appliqué, facteur d'amplification apparent très élevé, densité de sites émissifs très faible). Ce comportement peut s'interpréter comme résultant d'un 'emballement' du courant émis, ayant aboutit à une augmentation importante de la température de la couche émissive et à sa destruction. Cette couche n'ayant pas été caractérisée morphologiquement, nous ne pouvons pas préciser les causes de cette différence de comportement avec l'échantillon Agrégats-Ni-3nm/Si. Quoiqu'il en soit, cette couche émissive s'avère être plus 'fragile' que la couche standard.

Enfin, l'échantillon obtenu à partir de particules de nickel définies par lithographie électronique présente une densité de sites émissifs et un facteur effectif d'amplification du champ inférieurs à ceux de l'échantillon de référence. De plus les propriétés émissives de cet échantillon évoluent lorsque la limitation du courant passe de 1 à $10\mu\text{A}$: le facteur effectif d'amplification du champ diminue tandis que la densité de sites émissifs augmente. Cette évolution est typique d'une dégradation des émetteurs leaders sous l'effet du courant émis et/ou des forces électrostatiques. Le fait que ce comportement ne soit pas observé sur la couche standard peut s'interpréter comme un effet d'écrantage inter classe plus marqué sur cette couche, lié à une densité d'émetteurs potentiels plus importante : le facteur effectif d'amplification du champ des émetteurs est diminué par cet écrantage ce qui limite le courant émis par émetteur et ses effets destructeurs.

On peut aussi noter que pour ce dernier échantillon la densité de sites émissifs obtenue est de l'ordre de 10^3 à $10^5/\text{cm}^2$ soit 10^{-5} à $10^{-3}/\mu\text{m}^2$. Cette valeur est à comparer à la densité de structure carbonées évaluée pour cet échantillon au chapitre 3 : $0,5/\mu\text{m}^2$. Cela signifie que seul

un émetteur potentiel sur 1 000 à 100 000 est un émetteur efficace. On retrouve ici la proportion d'émetteurs efficace déjà proposée au paragraphe 4.2., que nous avons interprété alors comme traduisant une probabilité de connexion électrique des nanotubes au substrat (TiN).

Structures cathodiques

Les propriétés émissives des structures cathodiques testées ne sont pas fortement affectées par les différences de population de particules catalytiques. Ce résultat est cohérent avec la similitude des propriétés émissives en mode diode des deux couches élaborées à partir de particules obtenues par démouillage.

Un autre point commun à toutes ces structures cathodiques est une augmentation significative du facteur effectif d'amplification du champ au cours de la procédure de vieillissement (une heure de fonctionnement entre les mesures 1 et 2) : d'une valeur initiale d'environ 1000, ce paramètre atteint une valeur de 2200 pour l'échantillon Ni10/CA et d'environ 1600 pour les autres échantillons. Cette augmentation générale apparente de l'amplification du champ peut être associée à une désorption d'espèces adsorbées au sommet des émetteurs et/ou à une amélioration de la chaîne électrique alimentant les émetteurs en électrons (diminution des résistances de contact aux interfaces).

On constate toutefois des différences de comportement émissif entre les échantillons de cette série. Il semble que la morphologie des couches carbonées soit à l'origine de ces différences : les deux échantillons Ni6Ch/CA et Ni10Ch/CA sont morphologiquement et électriquement semblables.

En effet l'échantillon Ni10/CA, proche de l'échantillon standard (seul le pré-procédé plasma les distingue) présente une augmentation importante de facteur effectif d'amplification (de 900 à 2200) compensée par une forte diminution de densité de sites émissifs (de $6 \cdot 10^4$ à $3 \cdot 10^2/\text{cm}^2$ d'écran). Au contraire, pour les autres échantillons, la densité de sites émissifs ne varie pas significativement.

Cette différence de comportement peut être attribuée à la présence de filaments et coques sur l'échantillon Ni10/CA uniquement. En effet, si l'on suppose qu'un phénomène de déploiement des émetteurs a lieu au cours de l'heure de vieillissement, ce déploiement affecte essentiellement les nanotubes sur cet échantillon : leur rapport d'aspect augmente donc par rapport au tapis de coques et filaments. Ainsi le facteur effectif d'amplification du champ des émetteurs leaders augmente mais l'écrantage des autres émetteurs augmente aussi ce qui entraîne une diminution de densité de sites émissifs.

Pour les autres échantillons, l'effet de déploiement affecte toutes les structures carbonées de façon semblable puisque ces échantillons ne comportent que des nanotubes. Ainsi, c'est tout le tapis de nanotubes qui se déploie et, par effet d'écrantage inter classes, ni le facteur effectif d'amplification des émetteurs ni leur densité ne sont fortement modifiés. La raison pour laquelle un effet de déploiement aurait lieu pendant l'heure de vieillissement reste cependant à trouver. Nous ne tenterons pas de justifier davantage cette hypothèse.

Enfin, dès la première mesure, la densité de sites émissifs de l'échantillon Ni3Ch/Si est faible comparée à celle des autres échantillons : elle se situe aux environs de $10^3/\text{cm}^2$ d'écran au lieu de $10^4/\text{cm}^2$ d'écran. Ceci est cohérent avec la plus faible densité de nanotubes sur cet échantillon.

Remarques

- Les faibles valeurs de densités de sites émissifs obtenues en général avec cette série de structures cathodiques sont à rapprocher d'une défektivité anormalement élevée dans la réalisation de ce lot d'échantillons (mauvais contact électrique du plot de TiN sur couche de Si).
- Seules les mesures 2 ont été exploitées en ne tenant compte que des données obtenues à faible courant émis (c'est-à-dire en régime non limité par la couche résistive). Les mesures 1 n'ont pas pu être exploitées de cette façon car elle sont exceptionnellement composées d'un nombre réduit de points expérimentaux (10 au lieu de 100). Les courbes des mesures 1 présentées sur la Figure 4-3-2 sont des extrapolations polynomiales des points expérimentaux et ne présentent pas de courbure liée à la couche résistive. Le reste de la procédure d'exploitation est standard.

Récapitulatif

Que ce soit en mode diode ou triode, nous n'avons pas obtenu, par variation de la population de particules catalytiques, de propriétés émissives significativement meilleures que celles de la couche standard.

Au contraire, nous avons mis en évidence que les couches émissives issues d'agrégats présentent un comportement émissif moins stable et, pour les agrégats d'épaisseur équivalente 3 nm, une dégradation plus marquée des émetteurs en fonctionnement.

Nous avons aussi montré qu'une faible densité d'émetteurs, obtenue par lithographie électronique, n'améliore en rien le comportement émissif de la couche. Ceci confirme le fait, déjà établi précédemment (Cf. § 4.2.3), que l'écrantage n'est pas, au premier ordre, un phénomène limitant pour les performances émissives de la couche standard. Un contrôle fin (et coûteux) des caractéristiques de la population de particules catalytiques ne constitue donc pas un avantage lorsque le procédé de croissance standard est utilisé.

Enfin, nous avons obtenu un comportement émissif comparable avec toutes les couches élaborées à partir de particules catalytiques obtenues par démouillage. Ce résultat constitue une indication supplémentaire du caractère robuste de la solution standard d'intégration.

Si les meilleures performances émissives demeurent celles de la couche standard, elles n'en restent pas moins insuffisantes compte tenu des spécifications requises pour les écrans FED. Nous allons dans ce qui suit tenter de dépasser ces limites en considérant des couches carbonées présentant un autre type de distribution des rapports d'aspect.

4.3.2. Influence du type de procédé de croissance

Dans cette partie nous allons considérer le comportement émissif d'une couche carbonée élaborée par le procédé PECVD avec source solide. Cette couche est issue d'un échantillon en couche pleine de type Ni₃Ch/Si ayant subi une croissance de 2 heures à 565°C. La morphologie de cette couche a déjà été décrite au chapitre 3 (Cf. § 3.4.). Pour rappel, les structures carbonées présentes sur cet échantillon sont des nanotubes verticalement alignés dont les rapports d'aspect sont beaucoup plus homogènes que dans le cas des couches élaborées par CVD thermique simple. Cette population d'émetteurs potentiels présente une distribution du facteur géométrique d'amplification du champ β_g centrée sur une valeur de 45 (valeur obtenue à partir de la formule 1-2-14 et des valeurs 1,5 μ m et 25nm pour la hauteur et le rayon moyens des nanotubes respectivement).

Le résultat des mesures d'émission de champ en mode diode réalisées sur cet échantillon est présenté ci-dessous (Figure 4-3-3). A titre comparatif, les paramètres extraits des courbes de Fowler-Nordheim sont présentés avec les valeurs de ces paramètres obtenues avec deux couches émissives élaborée par CVD thermique simple à partir du même type d'échantillon (Ni3Ch/Si) à des températures proches de 565°C.

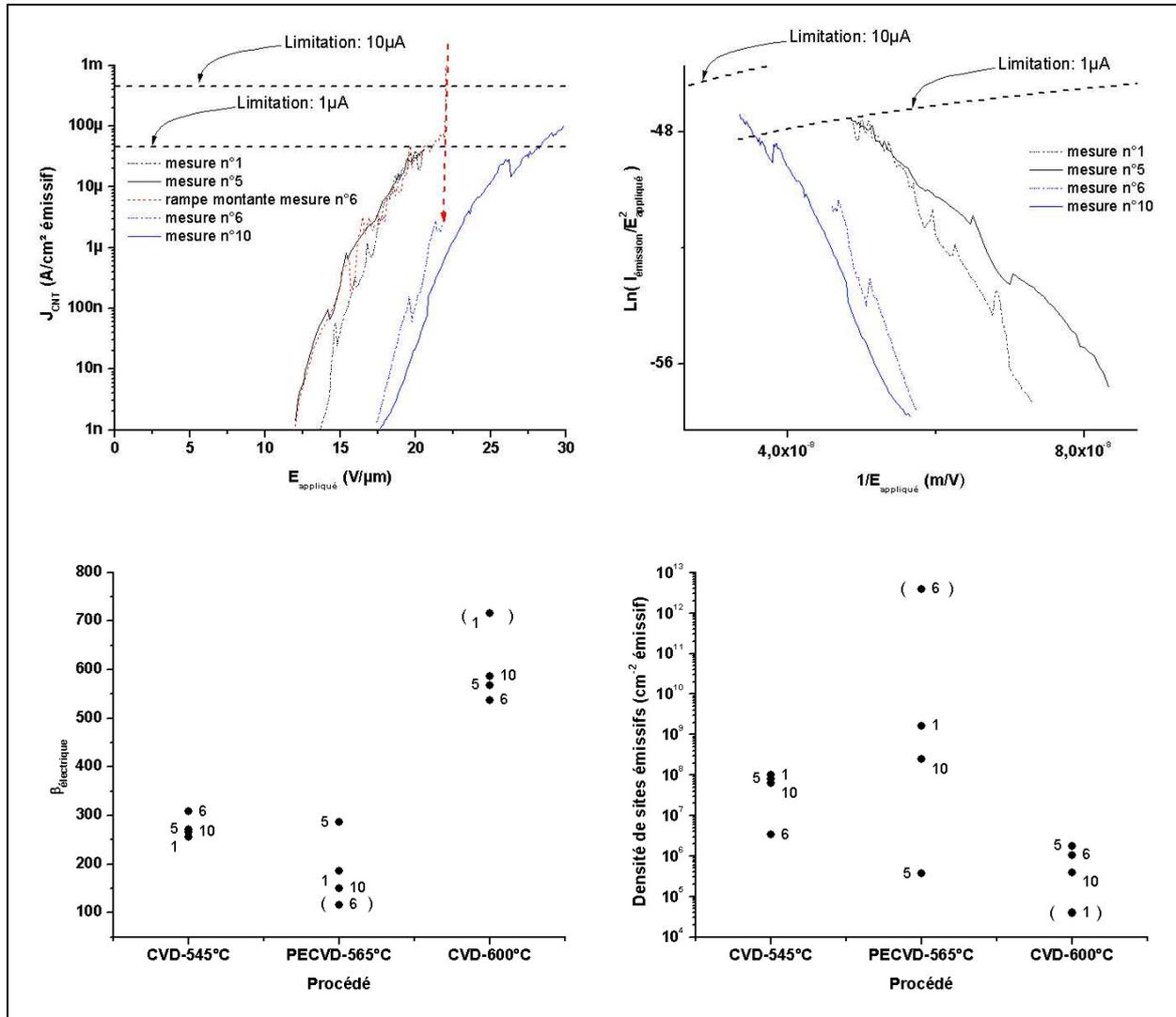


Figure 4-3-3 Résultats d'émission de champ en mode diode pour un échantillon en couche pleine de type Ni3Ch/Si élaboré par PECVD avec source solide pendant 2 heures à 565°C.

Pour comparaison, les paramètres extraits des mesures d'émission sont accompagnés des paramètres équivalents de deux couches élaborées par CVD thermique à des températures proches de 565°C. Les parenthèses indiquent des données issues d'un ajustement linéaire de mauvaise qualité dans le diagramme de Fowler-Nordheim ou de conditions de test non standard (mesure 6 de l'échantillon PECVD effectuée directement après dégradation violente de la couche émissive).

Ces résultats indiquent que les performances émissives de cette couches sont inférieures à celles de la couche standard (ou de la couche élaborée avec le procédé de croissance standard à partie d'un échantillon de type Ni3Ch/Si, désigné sur la figure ci-dessus par CVD-600°C et dont les propriétés émissives sont semblables à celles de la couche standard).

En effet, les caractéristiques de cette couche élaborée par PECVD avec source solide sont les suivantes :

- Un facteur effectif d'amplification du champ inférieur à celui de la couche standard (environ 300 au lieu d'environ 600),
- Une résistance à la dégradation des émetteurs en fonctionnement beaucoup plus faible que la couche standard : au-delà de $1\mu\text{A}$ émis, le courant 's'emballe' et entraîne une dégradation violente de l'échantillon (les observations par microscopie électronique effectuées après test électrique révèlent une destruction totale des émetteurs et une fusion du substrat à l'aplomb de la bille de mesure),
- Une densité de sites émissifs très fluctuante (même avant dégradation violente de la couche) : ce paramètre décroît d'un facteur 10 000 au cours des cinq premières mesures.

On pourrait vouloir attribuer ces faiblesses à la température de croissance inférieures de 35°C à celle du procédé de croissance standard. Or, on constate qu'une couche élaborée par CVD thermique à partir du même type d'échantillon à une température encore plus faible que 565°C (échantillon désigné par CVD- 545°C sur la Figure 4-3-3) donne lieu à un comportement émissif préférable : des propriétés émissives plus stables et un facteur effectif d'amplification du champ légèrement supérieur.

On peut alors se demander si dans ce cas de figure, les performances émissives de la couche ne seraient pas limitées par un phénomène d'écrantage classique (intra classe) entre émetteurs quasi identiques : la distance entre nanotubes est effectivement inférieure au double de leur hauteur (Cf. planche 3-4-6). Dans le but de tester cette hypothèse nous avons reproduit des conditions de croissance semblables (une heure de croissance au lieu de deux) sur un échantillon présentant une faible densité de particules catalytiques, définies par lithographie électronique. Comme nous l'avons déjà présenté et discuté au chapitre 3, le rapport d'aspect des nanotubes ainsi obtenu est largement inférieur à celui des nanotubes élaborées dans les mêmes conditions à partir de l'échantillon de type Ni₃CH/Si. Nous avons tout de même testé cet échantillon en mode diode : aucun courant d'émission n'a été détecté avec un champ électrique appliqué maximal de $30\text{V}/\mu\text{m}$. Cette couche est donc encore moins performante que celle présentée ci-dessus.

Récapitulatif

En résumé, le procédé de croissance PECVD ne permet pas non plus de dépasser les performances émissives de la solution standard d'intégration.

La réduction de température de croissance de 35°C de ce procédé par rapport au procédé standard ne suffit pas à le rendre attractif : une couche élaborée à température encore plus faible présente des propriétés émissives supérieures ou égales. En outre, d'un point de vue de l'intégrabilité, la durée de 2 heures de croissance constitue un fort handicap par rapport aux procédés de croissance à base de CVD thermique.

D'autre part, une amélioration des propriétés émissives des couches élaborées par PECVD est peut être possible en optimisant conjointement le procédé de croissance, la dimension et la densité des particules catalytiques. Cependant, ceci signifie que la tolérance des conditions d'obtention d'une couche émissive efficace à partir de ce type de procédé est bien plus faible qu'avec un procédé de type CVD thermique. Cette nécessité de définir avec précision les conditions d'élaboration doit être reliée à l'homogénéité des rapports d'aspect des nanotubes synthétisés avec ce procédé. Il en résulte que ce type de procédé est bien moins robuste qu'un

procédé de type CVD thermique qui fournit une population d'émetteurs potentiels aux rapports d'aspects très dispersés mais toujours efficace.

Enfin, ces résultats démontrent qu'un alignement vertical des émetteurs lors de la croissance ne constitue pas un avantage significatif pour ce qui est de l'émission de champ.

En définitive nous avons mis en évidence que la solution standard d'intégration, choisie au départ pour sa simplicité de mise en oeuvre et son intérêt économique, se révèle être une couche émissive de bonne qualité en comparaison de couches élaborées par d'autres moyens plus coûteux et/ou plus contraignants. En particulier, nous avons montré que ni une variation de population de particules catalytiques, ni une distribution des rapports d'aspect d'émetteurs potentiels plus homogène, ni un alignement vertical des émetteurs ne permettent d'améliorer ces propriétés émissives.

Ainsi, une amélioration des propriétés émissives des couches carbonées demeure nécessaire pour atteindre les spécifications des écrans FED : augmentation de la densité de courant maximale et de la densité de sites émissifs. Suite à cette étude, il apparaît que la densité de sites émissifs est le paramètre susceptible d'être augmenté de façon la plus significative et pertinente.

En effet, le facteur effectif moyen d'amplification du champ est déjà très élevé en mode triode et une augmentation supplémentaire de ce paramètre pourrait induire une émission de champ significative pour un champ appliqué inférieur à $1\text{V}/\mu\text{m}$, ce qui n'est pas souhaitable (dans ce cas le champ d'anode suffirait à faire fonctionner les émetteurs et il serait alors difficile d'obtenir des pixels noirs sur l'écran). Au contraire nous avons établi qu'environ une structure carbonée sur 1000 semble être électriquement connectée au substrat TiN. Une augmentation de cette proportion serait donc susceptible d'augmenter la densité de sites émissifs et par là même, la densité maximale de courant émis. Un travail sur l'amélioration du contact électrique entre émetteur et substrat pourrait par conséquent s'avérer fructueux.

Un autre axe de recherche envisageable pour atteindre cet objectif est une optimisation de la distribution des rapports d'aspect des émetteurs. En effet, si nous avons montré qu'une homogénéisation de ces rapports d'aspect n'est pas une solution satisfaisante, il est en revanche possible qu'une augmentation de la dispersion de ce paramètre modifie les conditions d'écrantage inter classes et augmente la densité d'émetteurs efficaces. Comme nous l'avons vu, cette dispersion est essentiellement conditionnée par les paramètres du procédé de croissance et une optimisation du procédé CVD thermique simple est donc susceptible d'améliorer les propriétés émissives des couches élaborées.

Enfin, on peut remarquer que les plus importantes densités de sites émissifs obtenues en mode triode ne dépassent jamais la densité de zones émissives électriquement indépendantes sur les structures cathodiques (environ $10^6/\text{cm}^2$ d'écran, qui est aussi la spécification de densité d'émetteurs efficaces que l'on cherche à atteindre). On peut donc se demander si ces deux paramètres ne sont pas fortement corrélés. Dans ce cas, une optimisation de la géométrie de structure cathodique serait aussi susceptible d'en améliorer les performances émissives.

Dans ce qui suit, nous allons terminer notre étude en considérant des solutions d'intégrations susceptibles d'améliorer non pas les propriétés émissives de la solution standard mais son intégrabilité.

4.4. Vers une réduction du budget thermique

Nous venons de voir que les performances émissives de la couche de référence sont parmi les meilleures obtenues. Cette couche a été élaborée par croissance CVD thermique simple à 600°C pendant 1 minute à partir de particules catalytiques obtenues par démouillage d'un film de nickel d'épaisseur initiale 10 nm : il s'agit d'une technique simple à mettre en œuvre, robuste et économiquement intéressante. Cependant, on peut se demander dans quelle mesure cette solution technologique peut être améliorée pour devenir encore moins contraignante à mettre en œuvre, tout en conservant ses propriétés émissives. C'est à cette question que nous allons tenter de répondre dans cette partie en nous focalisant sur la principale contrainte résiduelle de la solution standard d'intégration : la température de croissance.

Pour cela nous évaluerons tout d'abord l'influence néfaste d'une réduction de température sur les propriétés émissives des couches élaborées par CVD thermique simple à partir de particules catalytiques obtenues par démouillage (§ 4.4.1.). Nous montrerons ensuite que ces limitations peuvent être repoussées en élaborant les couches à partir d'agrégats catalytiques (§ 4.4.2.).

4.4.1. Influence de la température de croissance sur les propriétés émissives des couches élaborées à partir de particules obtenues par démouillage

Dans le but d'évaluer l'impact d'une réduction de température sur les propriétés émissives des couches carbonées élaborées selon le procédé de croissance standard (hormis la température de croissance), plusieurs échantillons en couche pleine de type Ni₃Ch/verre ont été réalisés à différentes températures de croissance. Rappelons qu'avec ce type d'échantillons la population de particules catalytiques, obtenue par démouillage, n'évolue pas en fonction de la température au-delà de 440°C. La morphologie de cette série de couches carbonées a déjà été décrite au chapitre 3 (Cf. § 3.3.2.) : nous avons alors mis en évidence une température de changement de régime de croissance nanotubes ↔ filaments comprise entre 550 et 600°C (les nanotubes étant synthétisés à plus haute température ; Cf. Figure 3-3-2-5).

Les résultats des mesures d'émission de champ en mode diode effectuées sur cette série d'échantillons, présentés ci-dessous (Figure 4-4-1), indiquent clairement que les performances émissives des couches carbonées sont fortement dépendantes de la température de croissance.

Plus précisément, l'effet principal d'une réduction de température de croissance est une diminution du facteur effectif d'amplification du champ, ce qui se traduit par un décalage des caractéristiques d'émission vers les valeurs élevées de champ électrique appliqué. Cet effet est cohérent avec l'influence de la température de croissance sur les longueurs de structures carbonées (Cf. Figure 3-3-2-6). En particulier, on constate une brusque diminution de ce paramètre lorsque la température de croissance passe de 600 à 550°C. Ce résultat est en bon accord avec le changement de régime de croissance nanotubes ↔ filaments qui s'accompagne d'une brusque diminution des rapports d'aspect des structures carbonées.

On remarque aussi que la couche élaborée à une température de 630°C se distingue essentiellement de celle élaborée à 600°C par une densité de sites émissifs supérieure : quelques 10⁷/cm² émissif au lieu d'environ 10⁶/cm² émissif. L'effet de cette différence sur le comportement émissif de ces deux couches n'est pas très important : un décalage d'environ 1 V/μm entre les deux caractéristiques d'émission.

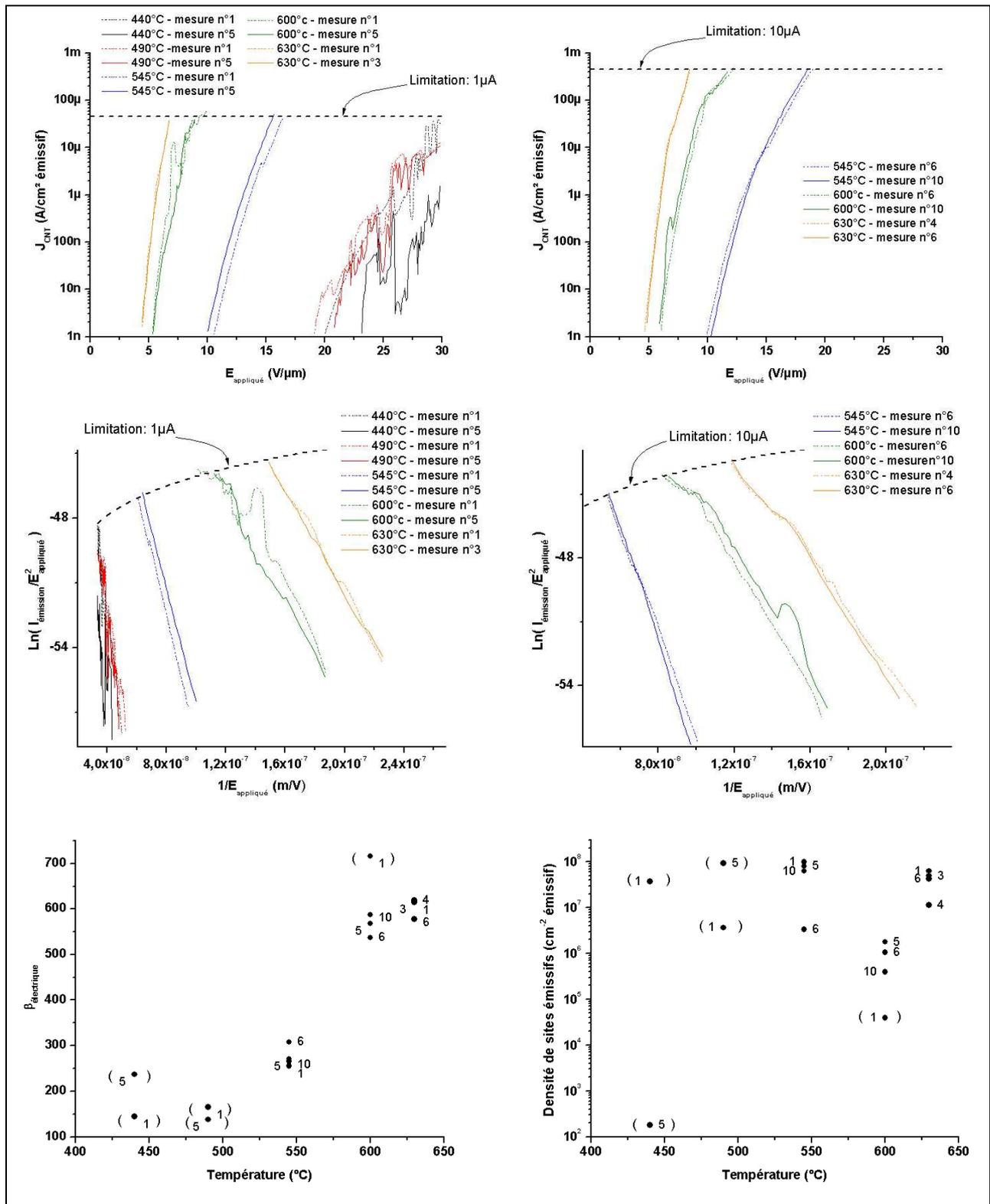


Figure 4-4-1 Résultats d'émission de champ en mode diode pour une série d'échantillons en couche pleine de type Ni₃C/Si élaborés par CVD thermique pendant 1 minute à différentes températures. Les parenthèses indiquent des données issues d'un ajustement linéaire de mauvaise qualité dans le diagramme de Fowler-Nordheim.

Au contraire, la couche élaborée à une température de 545°C présente une densité de sites émissifs comparable à celle de la couche élaborée à 630°C mais un facteur effectif d'amplification du champ largement inférieur : environ 300 au lieu d'environ 600. Cette différence se traduit par un décalage marqué, de plus de 5V/μm, entre les deux caractéristiques d'émission.

Ceci démontre que dans une démarche de maximisation de la densité de courant émis, il est préférable de favoriser le facteur d'amplification du champ appliqué au dépend de la densité de sites émissifs lorsqu'on recherche le meilleur compromis entre ces deux paramètres.

Enfin, si l'on se réfère aux spécifications de densité de courant à atteindre pour un fonctionnement satisfaisant d'écran FED lorsqu'un champ d'environ 10V/μm est appliqué (Cf. Introduction du Chapitre 4), on constate que seules les couches élaborées à une température strictement supérieure à 545°C (c'est-à-dire à 600 et 630°C) sont susceptibles de s'en approcher. En effet le courant émis par les autres couches carbonées lorsqu'on applique un champ de 10V/μm est quasi nul (inférieur à la limite de détection). On peut en conclure que seuls les nanotubes sont des émetteurs suffisamment efficaces pour l'application visée (résultat cohérent avec l'identification des émetteurs efficaces sur la couche standard ; Cf. § 4.2.3). La température de changement de régime nanotubes ↔ filaments comprise entre 550 et 600°C constitue donc la température limite pour l'intégration de couches émissives carbonées élaborées à partir de particules de nickel obtenues par démouillage.

Dans la suite de ce travail nous allons tenter de repousser cette limite en considérant les couches élaborées dans les mêmes conditions mais à partir d'agrégats catalytiques.

Remarque

Au vu de ces résultats, la couche élaborée à 630°C paraît donc supérieure, d'un point de vue de l'émission de champ, à la couche émissive standard (se comportant elle-même de façon semblable à la couche élaborée ici à 600°C ; Cf. § 4.2.). Les propriétés émissives de cette couche sont même susceptibles de remplir les spécifications requises pour le bon fonctionnement des FED : par extrapolation, une densité de courant supérieure à 100mA/cm² (correspondant à une densité de courant de l'ordre de 10mA/cm² d'écran) semble être atteignable à 10V/μm et la densité de sites émissifs est supérieure à 10⁷ sites/cm² émissif (correspondant à une densité de sites de l'ordre de 10⁶/cm² d'écran).

Cependant, la longueur maximale des structures carbonées présentes sur cet échantillon est de l'ordre de 4 à 5 μm (valeur obtenue par extrapolation à partir du graphe de la Figure 3-3-2-6). Or, la distance séparant les zones émissives et les conducteurs de grille est justement de cet ordre de grandeur. Il en résulte que sur structure cathodique, les plus longs nanotubes de cette couche sont susceptibles, sous l'effet des forces électrostatiques, de venir contacter électriquement les conducteurs de grilles et d'établir ainsi un court circuit entre grille et cathode. Un tel court circuit a pour conséquence l'effondrement de la tension de polarisation d'un pixel entier, une diminution du courant d'émission de champ et une augmentation du courant de fuite entre cathode et grille (comportement vérifié expérimentalement ; non présenté ici). En définitive, même si les propriétés émissives intrinsèques de la couche élaborée à 630°C sont légèrement supérieures à celles de la couche standard, dans le cadre d'une intégration aux structures cathodiques d'écran FED considérées ici, la couche standard élaborée à 600°C demeure préférable. De plus, à cet argument s'ajoute un budget thermique inférieur et une plus large tolérance de la couche standard vis à vis de la température limite supportée par le substrat en verre borosilicate (650°C).

4.4.2. Influence de la température de croissance sur les propriétés émissives des couches élaborées à partir d'agrégats catalytiques

Comme nous l'avons vu au chapitre 3, la croissance de nanotubes est possible à des températures aussi basses que 440°C lorsque des agrégats métalliques sont utilisés pour catalyser la croissance par CVD thermique simple (Cf. § 3.3.4.). Il est donc possible que ces couches carbonées élaborées à basse température soient, d'un point de vue de l'émission de champ, plus efficaces que celles élaborées dans les mêmes conditions à partir de particules catalytiques obtenues par démouillage. C'est ce que nous allons vérifier dans cette partie.

4.4.2.1. Agrégats de nickel

Deux séries de couches carbonées ont été élaborées à différentes températures de croissance à partir d'agrégats de nickel. Ces deux séries diffèrent par l'épaisseur équivalente d'agrégats déposée : 0,5nm ou 3nm. Les couches carbonées issues de ces deux séries d'échantillons ont été caractérisées morphologiquement au chapitre 3. Nous avons alors montré que les structures carbonées ainsi synthétisées présentent des longueurs, densités mais aussi diamètres généralement inférieurs à ceux obtenus dans les mêmes conditions à partir de particules obtenues par démouillage. Nous avons aussi mis en évidence une meilleure efficacité catalytique (densité et longueurs plus importantes) des agrégats d'épaisseur équivalente 3nm. Les propriétés émissives de ces deux séries d'échantillons ont été mesurées en mode diode et les résultats de ces mesures sont présents ci-dessous (Figure 4-4-2 et Figure 4-4-3).

Ces résultats révèlent tout d'abord un comportement vis à vis de la température de croissance du même type que celui de la série d'échantillons élaborée à partir de particules obtenues par démouillage (de type Ni₃Ch/Si ; Cf. § 4.4.1. ci-dessus) : les propriétés émissives des couches ont tendance à se dégrader lorsque la température de croissance diminue.

A basse température (inférieures à 500°C) ces deux séries de couches émissives se distinguent cependant de la série d'échantillons de type Ni₃Ch/Si par des performances émissives supérieures, mais malgré tout insuffisante pour l'intégration aux écran FED (faible densité de courant atteinte à 10V/μm et mauvaise stabilité).

Au contraire à 600°C, ces couches ont des propriétés émissives plutôt inférieures : les densités de courant atteintes dans les mêmes conditions sont du même ordre mais moins stables avec les agrégats d'épaisseur équivalentes 3nm. Ces résultats (à 600°C) ont déjà été commentés précédemment (Cf. § 4.3.1.).

Le résultat le plus marquant de cette série est celui obtenu avec les agrégats de nickel d'épaisseur équivalente 0,5nm à une température de croissance de 545°C. Cette couche émissive se révèle être supérieure à toutes les autres, essentiellement grâce à un facteur effectif d'amplification du champ très élevé (1000). Ce résultat ne reflète pas la caractérisation morphologique effectuée au chapitre 3 : nous avons obtenu que la couche élaborée à 545° présente des nanotubes de diamètre semblable mais moins longs que ceux présents sur l'échantillon élaboré à 600°C (Cf. Figure 3-3-4-1 et Figure 3-3-4-2). Cette incohérence est peut être à mettre sur le compte des fluctuations de densités importantes sur chaque échantillon de cette série (Cf. figure 2-4-2) associées au fait que les caractérisations morphologique par MEB à 90° ne concerne pas la même zone de l'échantillon testée électriquement (centre). En effet, nous avons vu au chapitre 3 que la longueur des structures synthétisées à partir d'agrégats est sensible à leur densité.

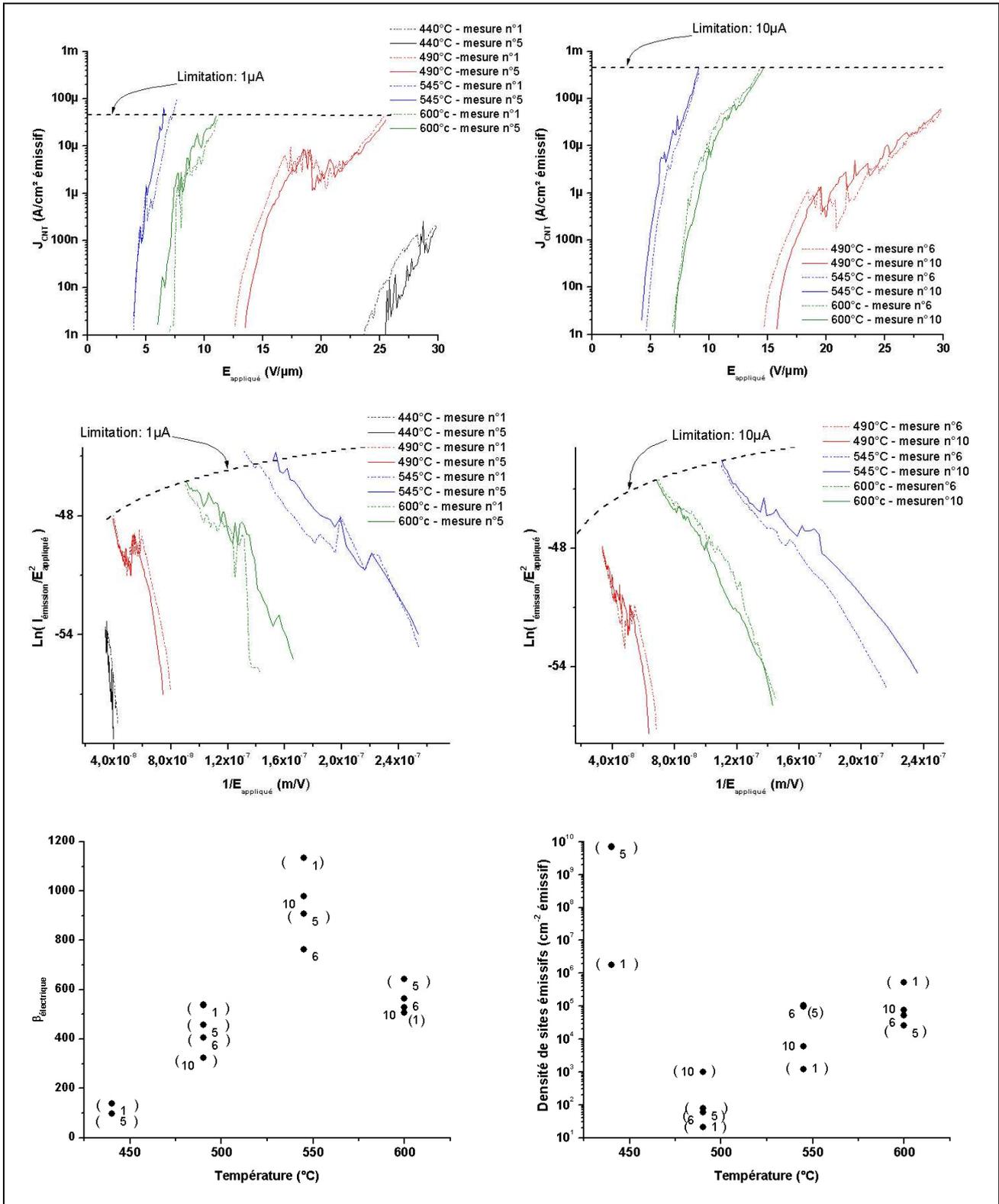


Figure 4-4-2 Résultats d'émission de champ en mode diode pour une série d'échantillons en couche pleine élaborés par CVD thermique pendant 1 minute à différentes températures à partir d'agrégats de nickel d'épaisseur équivalente 0,5nm. Les parenthèses indiquent des données issues d'un ajustement linéaire de mauvaise qualité dans le diagramme de Fowler-Nordheim.

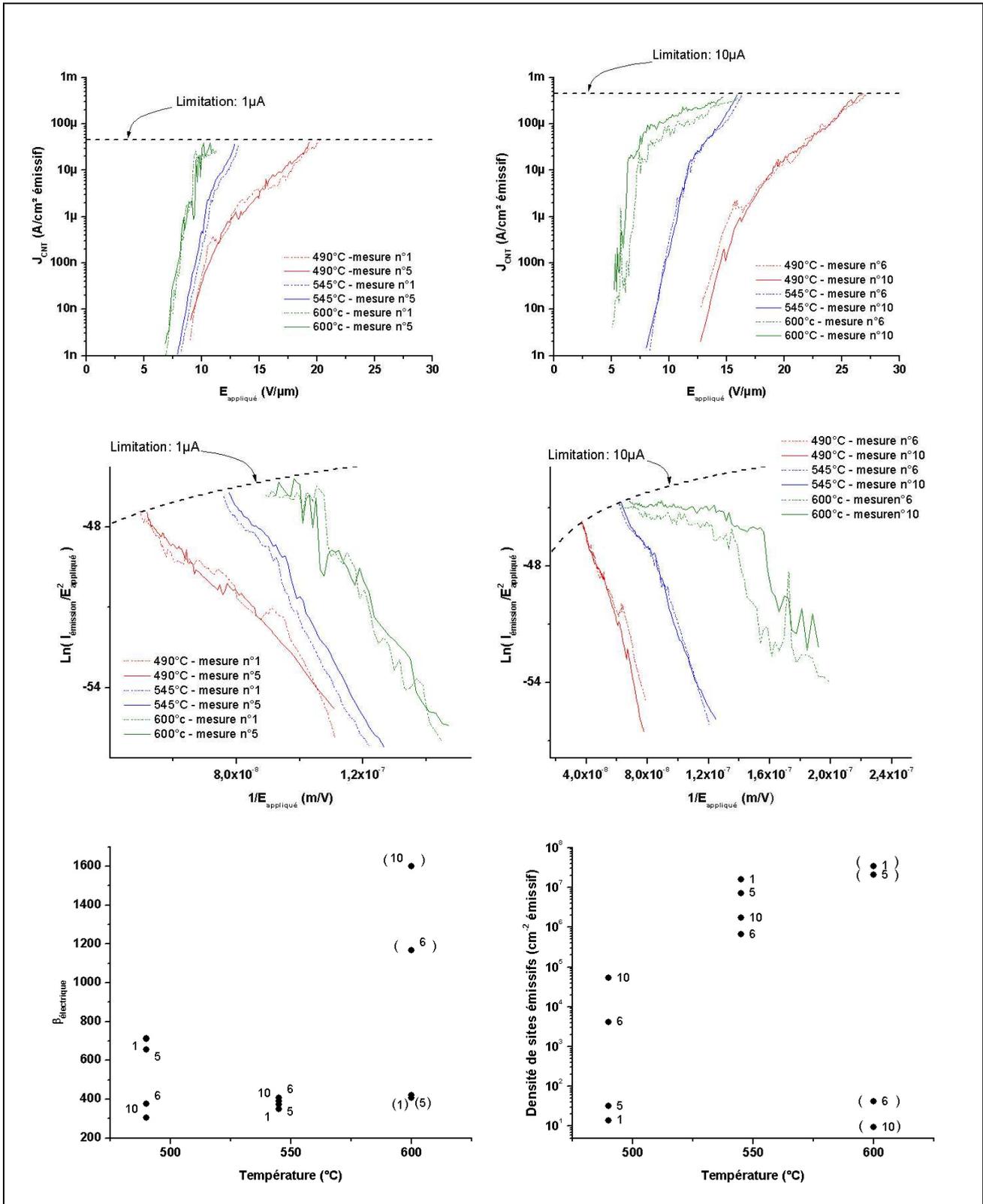


Figure 4-4-3 Résultats d'émission de champ en mode diode pour une série d'échantillons en couche pleine élaborés par CVD thermique pendant 1 minute à différentes températures à partir d'agrégats de nickel d'épaisseur équivalente 3nm. Les parenthèses indiquent des données issues d'un ajustement linéaire de mauvaise qualité dans le diagramme de Fowler-Nordheim.

Quoiqu'il en soit, ce résultat démontre que des couches émissives de très bonne qualité, comparables à l'échantillon de type Ni₃Ch/Si élaboré à 630°C, peuvent être synthétisées à 545°C à partir d'agrégats de nickel, ce qui représente une réduction de température de croissance de 85°C.

4.4.2.2. Agrégats d'un alliage binaire palladium-nickel

Nous venons de voir que l'utilisation d'agrégats de nickel à la place de particules de nickel obtenues par démouillage est susceptible de réduire le budget thermique de la technique standard d'intégration par une réduction de la température de croissance. De plus, il semble que la température de croissance de 545°C soit optimale pour la croissance de couches émissives à partir d'agrégats de nickel d'épaisseur équivalente 0,5nm. Nous allons vérifier ici si ces tendances se confirment lorsque des agrégats de l'alliage Pd₂₅Ni₇₅ sont utilisés.

De même que précédemment, deux séries d'échantillons ont été élaborées à partir d'agrégats d'épaisseur équivalente 0,5 et 3nm. La caractérisation morphologique de ces échantillons a été commentée au chapitre 3 (Cf. § 3-3-4-2) et les résultats des mesures d'émission de champ en mode diode sont présentés ci-dessous (Figure 4-4-4 et Figure 4-4-5).

De façon générale, ces couches émissives s'avèrent être supérieures à tous les échantillons testés jusqu'à présent.

Plus précisément, à température minimale (440°C), ces couches carbonées permettent déjà d'atteindre la limitation de courant de 1μA pour des champs électriques appliqués relativement bas : 17V/μm avec les agrégats de Pd₂₅Ni₇₅ d'épaisseur équivalente 0,5nm et 10V/μm avec ceux d'épaisseur équivalente 3nm. Pour rappel, à cette température de croissance, aucune autre couche émissive présentée jusqu'ici n'a atteint cette limite, même avec un champ appliqué de 30V/μm. Cependant ces couches souffrent d'une résistance limitée aux densités de courant élevées et leur propriétés émissives sont instables.

En revanche, pour une température de croissance de 490°C, les propriétés émissives de ces couches se révèlent excellentes. En effet, l'échantillon élaboré à partir d'agrégats d'épaisseur équivalente 0,5nm se comporte de façon semblable à l'échantillon de type Ni₃Ch/Si le plus performant, élaboré à 630°C.

Mieux encore, les performances émissives de l'échantillon élaboré à 490°C à partir d'agrégats d'épaisseur équivalente 3nm sont supérieures à celles de cet échantillon, ce qui correspond à une réduction de température de croissance de 140°C doublée d'une meilleure qualité émissive. Cette qualité résulte essentiellement d'un facteur effectif d'amplification du champ élevé, d'environ 1000.

A 545 et 600°C, les couches obtenus à partir d'agrégats d'épaisseur équivalente 3nm conservent les très bonnes propriétés de la couche élaborée à 490°C, hormis une légère dégradation de ces propriétés à plus forte densité de courant avec l'échantillon réalisé à 545°C. Cette stabilité apparente traduit en fait une diminution significative de densité de sites émissifs (d'environ 10⁶ à environ 10⁴/cm² émissif) compensée par une augmentation de facteur effectif d'amplification du champ (d'environ 1000 à environ 1400).

Au contraire, les qualités des couches élaborées à partir d'agrégats d'épaisseur équivalente 0,5nm ont tendances à se dégrader légèrement lorsque la température de croissance passe de 490 à 545°C, puis se stabilisent à 600°C : les performances de ces couches se situent alors entre les échantillons de type Ni₃Ch/Si élaboré à 545 et 600°C. Cette légère dégradation traduit une diminution de densité de sites émissifs (d'environ 10⁷ à environ 10⁵/cm² émissif) et de facteur effectif d'amplification du champ (d'environ 600 à environ 400).

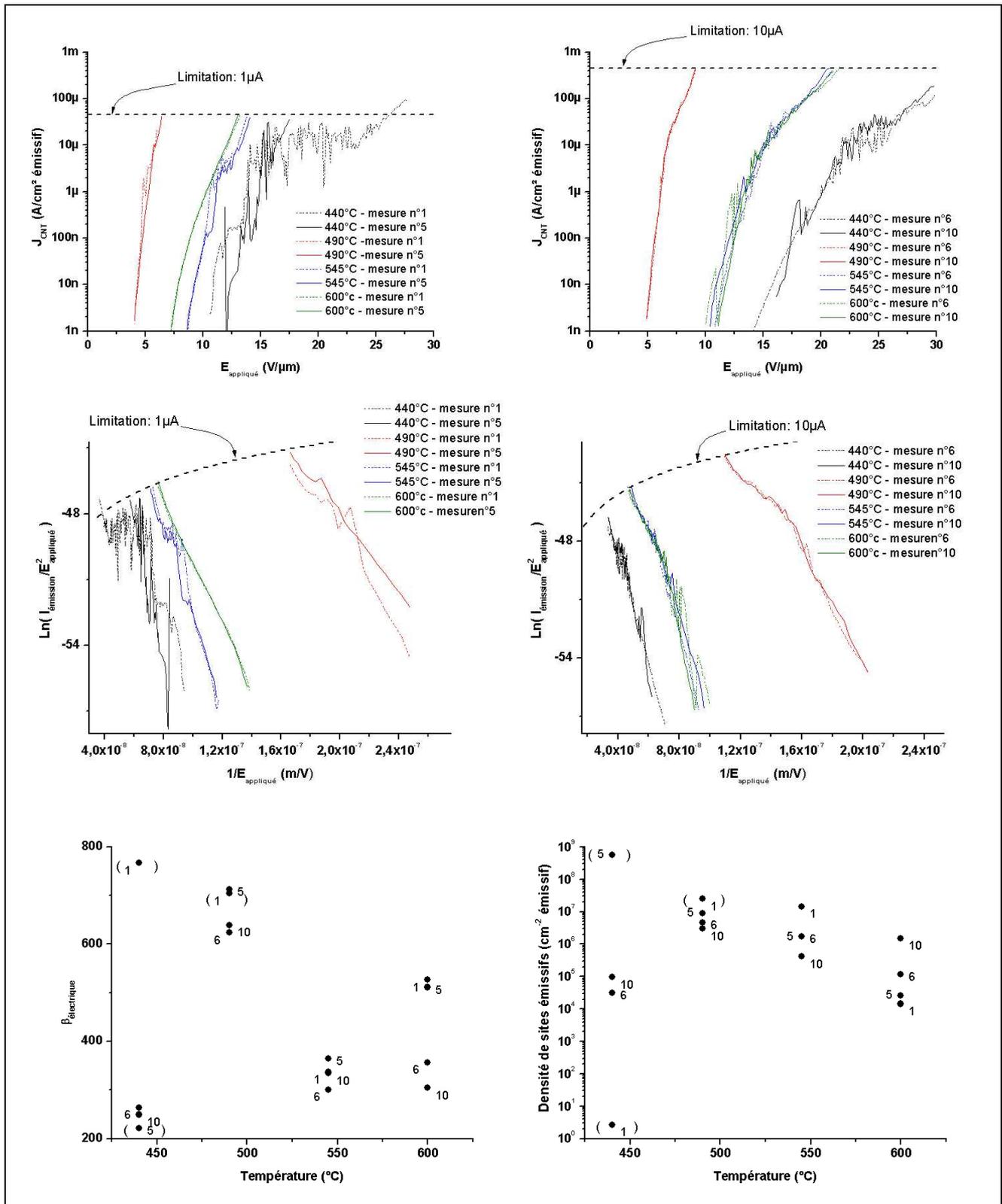


Figure 4-4-4 Résultats d'émission de champ en mode diode pour une série d'échantillons en couche pleine élaborés par CVD thermique pendant 1 minute à différentes températures à partir d'**agrégats de l'alliage palladium - nickel d'épaisseur équivalente 0,5nm**. Les parenthèses indiquent des données issues d'un ajustement linéaire de mauvaise qualité dans le diagramme de Fowler-Nordheim.

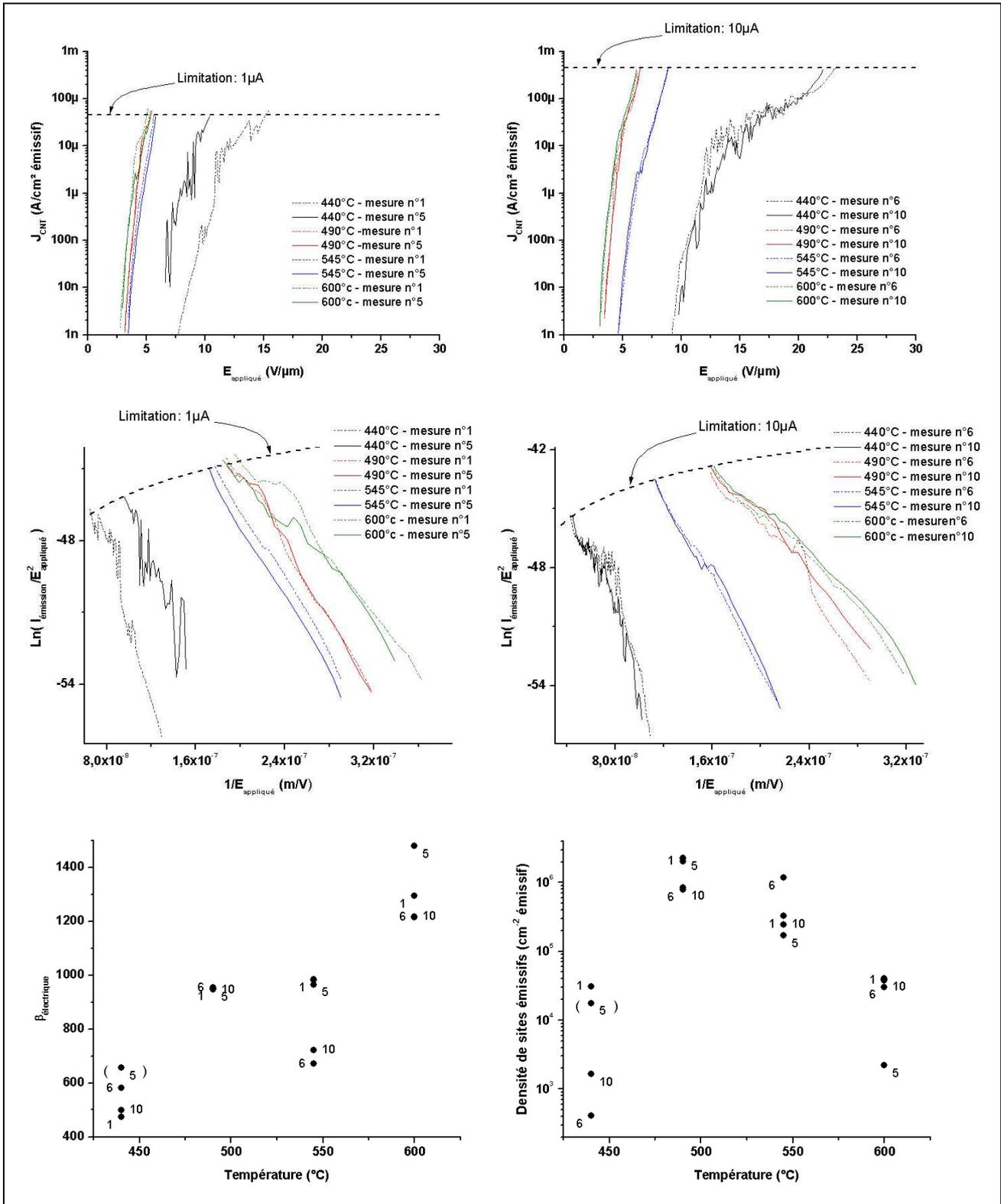


Figure 4-4-5 Résultats d'émission de champ en mode diode pour une série d'échantillons en couche pleine élaborés par CVD thermique pendant 1 minute à différentes températures à partir d'agrégats de l'alliage palladium - nickel d'épaisseur équivalente 3nm. Les parenthèses indiquent des données issues d'un ajustement linéaire de mauvaise qualité dans le diagramme de Fowler-Nordheim.

Il apparaît donc que pour ces deux séries d'échantillons, et surtout pour celle avec agrégats d'épaisseur équivalente 0,5nm, une température de croissance de 490°C soit optimale pour l'émission de champ. Cette observation rejoint la température optimale de 545°C soupçonnée avec la série d'échantillons avec agrégats de nickel d'épaisseur équivalente 0,5nm, mais non cohérente avec les caractérisations morphologiques. Au contraire, pour les agrégats de Pd₂₅Ni₇₅ considérés ici, ce résultat est en très bon accord avec les mesures dimensionnelles présentées au chapitre 3 (Cf. Figure 3-3-4-3 et Figure 3-3-4-4) : un maximum de longueur est atteint à 490°C.

Récapitulatif

En résumé, nous avons montré que la température de croissance de couches efficaces pour l'émission de champ pouvait être largement réduite par modification de la structure et/ou de la nature du catalyseur. En particulier nous sommes parvenus à réduire cette température de croissance de 85°C sans perte de performances émissives à l'aide d'agrégats de nickel, et de 140°C tout en améliorant ces performances à l'aide d'agrégats de palladium - nickel. Ce résultat est illustré par le graphe ci-dessous (Figure 4-4-6, pour les catalyseurs d'épaisseur initiale 3nm uniquement). Ces résultats sont globalement en accord avec les observations morphologiques et confirment que la présence de nanotubes est essentielle à l'obtention de couches émissives performantes.

Toutefois, bien que ces résultats soient encourageants pour la réalisation à basse température de dispositifs intégrant des nanotubes de carbone, la technique de dépôt d'agrégats catalytiques demeure une technique d'étude, peu propice à une utilisation industrielle. Une poursuite logique de ce travail consisterait d'une part à approfondir notre compréhension des mécanismes physico-chimiques à l'origine de l'efficacité particulière de ces systèmes catalytiques et d'autre part à les reproduire, voire à les améliorer, par des moyens plus adaptés à une intégration industrielle.

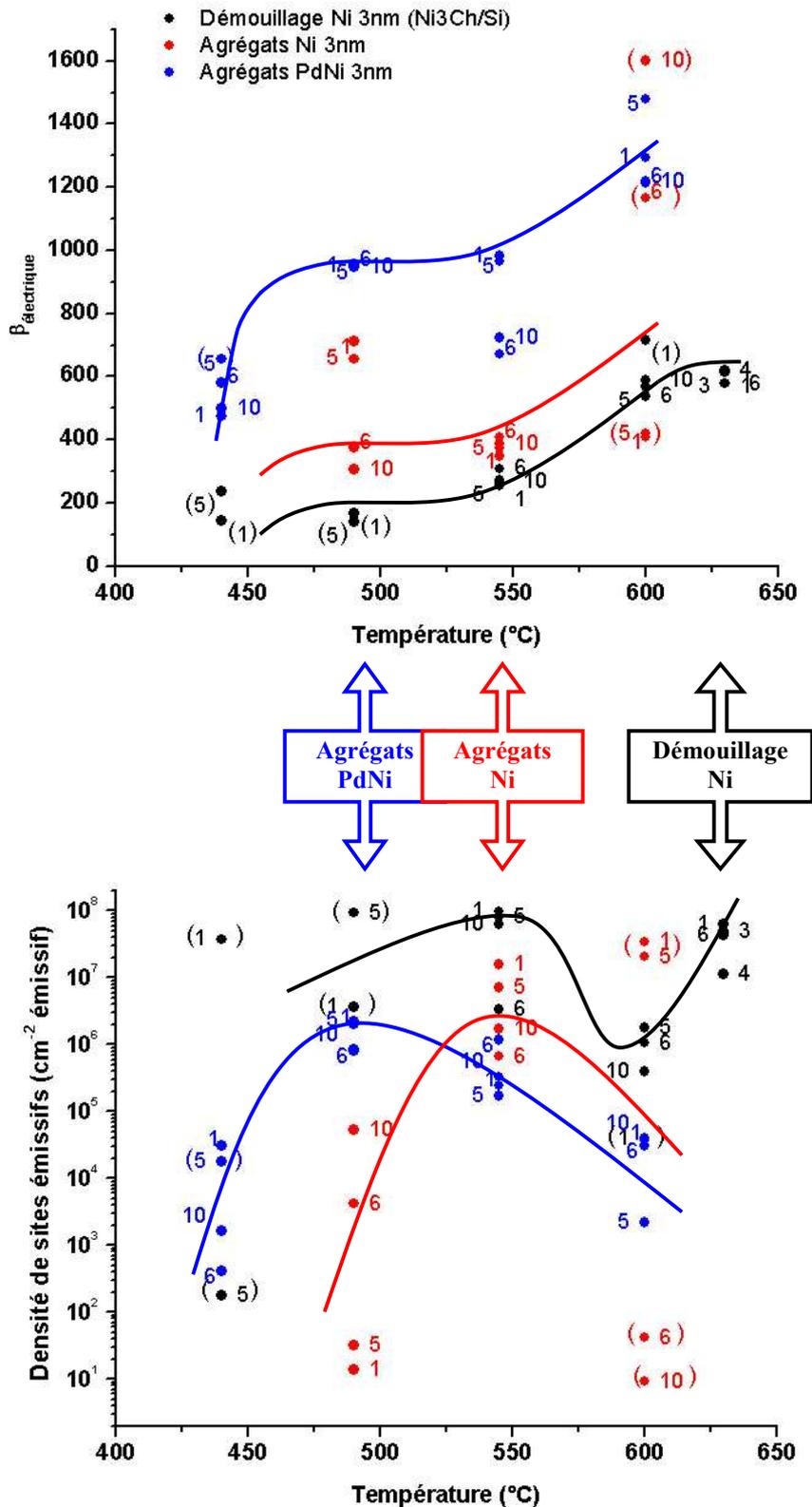


Figure 4-4-6 Résumé de l'effet de la température de croissance sur les propriétés émissives de couches carbonées élaborées dans les mêmes conditions de croissance (standard) à partir de différents catalyseurs (d'épaisseur initiale identique : 3nm). Les doubles flèches indiquent la température optimale pour chaque système catalytique.

Conclusion du chapitre 4

Nous nous sommes intéressés, tout au long de ce chapitre, aux propriétés émissives de couches carbonées élaborées par diverses méthodes.

Nous avons tout d'abord évalué le niveau de performance émissive atteint par une solution d'intégration simple et économique à mettre en œuvre, relativement robuste, employée pour la fabrication standard des écrans FED : le démouillage d'un film de nickel de 10nm d'épaisseur initiale suivi de la croissance de nanotubes et filaments de carbone par CVD thermique simple (sans pré-procédé plasma). En vue de la réalisation d'écran FED de qualité, les propriétés émissives de cette solution standard d'intégration se sont révélées satisfaisantes en termes de stabilité à court terme mais insuffisantes en ce qui concerne la densité de courant émis lorsqu'un champ de 10V/ μm est appliqué (d'un facteur 50 à 100) ainsi que pour ce qui est de la densité de sites émissifs (d'un facteur 10 à 100).

De plus, le facteur effectif d'amplification du champ de cette couche émissive de référence s'est avéré dépendre du mode d'application du champ électrique : ce paramètre est plus élevé en mode diode qu'en mode triode. Cette différence a été comprise en s'appuyant sur un modèle morphologique d'émission de champ tenant compte de la distribution exponentielle des rapports d'aspect des émetteurs potentiels de la couche. Nous avons montré qu'elle s'interprète de façon cohérente comme résultant de la présence, en mode triode uniquement, d'une couche résistive en série avec les zones émissives électriquement indépendantes.

Nous avons aussi mis en évidence les émetteurs efficaces parmi la population d'émetteurs potentiels présents sur cette couche de référence : les nanotubes.

Nous avons ensuite présenté diverses tentatives visant à dépasser les performances émissives de la couche standard de référence. Dans cette optique nous avons étudié d'une part, l'effet d'une variation de population de particules catalytiques et, d'autre part, celui d'une variation du type de procédé de croissance. Aucun de ces essais n'a abouti à une couche émissive de meilleure qualité que la couche de référence. En particulier, ni un contrôle fin de la population de particules catalytiques, ni la présence de nanotubes verticalement alignés et présentant une distribution homogène de rapports d'aspect ne constituent un avantage significatif pour la réalisation de couches émissives performantes.

Enfin, nous avons évalué l'effet néfaste d'une réduction de température sur les propriétés émissives de couches élaborées par CVD thermique à partir de particules de nickel obtenues par démouillage. Nous avons alors montré que cette contrainte pouvait être relaxée en utilisant comme particules catalytiques des agrégats de nickel ou, encore plus efficacement, des agrégats d'un alliage de palladium – nickel. Ce résultat est très encourageant pour l'intégration future de nanotubes sur divers dispositifs. Cependant un effort de compréhension de l'origine de cette efficacité à basse température demeure nécessaire pour proposer des systèmes catalytiques équivalents mais élaborés par des techniques plus aptes à être industrialisées.

En résumé, l'intérêt de la solution standard d'intégration peut s'interpréter comme résultant d'un bon compromis entre intégrabilité et efficacité émissive, découlant des différentes caractéristiques suivantes :

- Une technique d'élaboration économique et compatible avec les matériaux et le procédé de fabrication des écrans FED,
- La présence de nanotubes présentant à la fois un rapport d'aspect élevé et un diamètre suffisamment important (10 à 40 nm) ainsi qu'une morphologie suffisamment rectiligne

pour pouvoir concilier une densité de courant émis et une stabilité émissive élevées dans les conditions de fonctionnement des FED,

- La présence de filaments et coques de carbone permettant de limiter la densité de nanotubes efficaces pour l'émission de champ et ainsi de réduire le phénomène d'écrantage entre ces émetteurs,
- La forte dispersion des rapports d'aspect des émetteurs potentiels, distribués selon une loi de probabilité exponentielle, garantissant la présence systématique d'émetteurs efficaces non écrantés, même après destruction éventuelle des émetteurs leaders ; l'aspect chaotique de cette solution en assure ainsi la robustesse,
- Une longueur maximale de nanotubes inférieure à la distance zone émissive – grille sur structure cathodique, limitant ainsi les courts circuits et les courants de fuite des écrans FED,
- L'utilisation de structures cathodiques de type triode avec couche résistive et zones émissives électriquement indépendantes pour la réalisation d'écrans FED, autorisant le fonctionnement simultané d'émetteurs morphologiquement très différents.

En définitive, pour que les performances émissives des écrans FED atteignent les spécifications requises pour être industrialisables, la densités de sites émissifs et la densité maximale de courant émis lorsqu'un champ de $10\text{V}/\mu\text{m}$ restent à améliorer. Compte tenu des résultats de notre étude, les axes de recherche a privilégier pour atteindre cet objectifs sont une augmentation de la proportion d'émetteurs efficaces par :

- Amélioration du contact électrique avec le substrat,
- Optimisation de la conception des structures cathodiques,
- Modification de la distribution des rapports d'aspects des émetteurs par optimisation du procédé de croissance CVD thermique simple.

Pour conclure, il est à noter qu'à l'heure actuelle, des progrès significatifs ont été réalisés au laboratoire en termes de performances émissives des écrans, en suivant justement les axes de recherches qui viennent d'être évoqués. Notamment, l'ensemble des spécifications requises pour la réalisation d'un écran FED industrialisable sont aujourd'hui atteintes de façon reproductibles.

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes penché sur l'ensemble des étapes technologiques clés pour l'intégration aux écrans FED de couches émissives de nanotubes et filaments de carbone par croissance *in situ*.

La préparation et l'intégration de nano particules catalytiques

Les paramètres clés, avantages et limitations ont été analysés pour diverses techniques d'élaboration de particules catalytiques : le démouillage d'un film continu, la gravure humide de particules obtenues par démouillage, le dépôt de nano agrégats catalytiques et la lithographie électronique.

Nous avons en particulier identifié et compris les contraintes technologiques du démouillage d'un film de nickel, solution de base retenue pour la fabrication des écrans FED : une température de recuit minimale de l'ordre de 500°C, une dispersion des diamètres de particules toujours élevée, un couplage fort entre densité et diamètres de particules.

Les autres techniques considérées ont permis de dépasser ces limitations et de disposer finalement d'un large panel de populations de particules catalytiques.

La croissance catalytique de couches carbonées comportant des nanotubes et filaments de carbone

Trois techniques de croissance pour l'élaboration de couches carbonées ont été étudiées : la CVD thermique simple à partir d'acétylène, avec ou sans la présence d'un champ électrique, ainsi que la CVD assistée par un plasma d'hydrogène réagissant avec une source de carbone solide.

Nous avons montré que, pour ce qui est de la CVD thermique simple, les paramètres clés déterminant les caractéristiques morphologiques et structurales des structures carbonées synthétisées sont la température et la durée de croissance, le diamètre de particule catalytique et l'état physico-chimique fin du catalyseur. En particulier nous avons établi les liens qui relient, dans nos conditions de croissance, le diamètre de particule catalytique, la température de croissance et le type de structure synthétisée : nanotube, filament ou coque.

Nous avons aussi éclairci le rôle respectif du champ électrique et des espèces électriquement chargées dans le mécanisme d'alignement des nanotubes par croissance PECVD : le champ électrique seul ne suffit pas à aligner les nanotubes.

Le comportement émissif des couches carbonées élaborées

Les propriétés émissives d'une grande variété de couches de nanotubes et filaments de carbone ont été mesurées et reliées à leur morphologie. Les couches élaborées par CVD thermique simple se sont avérées supérieures à celles élaborées par PECVD.

De plus, la solution présentant le meilleur compromis entre intégrabilité et performances émissives dans les conditions de fonctionnement des FED s'est avérée être la solution de base retenue pour la fabrication d'écran FED pour sa simplicité de mise en œuvre et son faible coût : le démouillage d'un film de nickel de 10nm d'épaisseur initiale suivi de la croissance de nanotubes et filaments de carbone par CVD thermique simple.

La seule contrainte résiduelle de cette solution étant une température de croissance d'environ 600°C, nous avons montré que des performances émissives supérieures à celles de cette solution standard pouvait être atteintes à une température de croissance de seulement 490°C en utilisant comme particules catalytiques des agrégats d'un alliage de palladium – nickel.

Ainsi, nous sommes désormais en mesure d'apporter une réponse aux diverses questions qui ont été soulevées au cours de ce travail. Ces questions sont reformulées, regroupées et accompagnées d'une réponse synthétique ci-dessous.

Les contraintes de la technique de démouillage (Cf. ci-dessus) constituent elles des limitations pour le procédé d'élaboration de couches carbonées émissives de qualité ?

NON

En effet, nous avons montré que c'est le procédé de croissance par CVD thermique simple qui doit être appliqué pour la synthèse de couches émissives performantes.

Or, pour ce qui est de la température de croissance, ce n'est pas la température minimale d'apparition de particules catalytiques (moins de 440°C à environ 600°C selon l'épaisseur initiale de catalyseur) qui est limitante pour le procédé d'élaboration mais bien la température limite de croissance de nanotubes, comprise entre 550 et 600°C. Ces températures se rejoignent lorsque l'épaisseur initiale du film de catalyseur est de 10nm (solution standard) et cette épaisseur ne doit donc pas être dépassée pour que le démouillage ne devienne pas limitant. Une épaisseur légèrement inférieure est donc tout de même préférable pour que le procédé global demeure robuste.

D'autre part nous avons aussi montré qu'en ce qui concerne la dispersion des diamètres de particules catalytiques, il suffit qu'une population de particules présentant des diamètres compris entre 10 et 150nm soit représentée pour que le procédé de croissance par CVD thermique simple donne lieu à la croissance de nanotubes, qui ont été identifiés comme les émetteurs efficaces. Toutes les populations de particules catalytiques obtenues par démouillage remplissent cette condition suffisante. Un contrôle fin de la distribution des diamètres de particules catalytiques n'est donc pas nécessaire.

Enfin, pour ce qui est du couplage entre densité et diamètre de particules catalytiques, nous avons vu que lorsque les nanotubes sont synthétisés par CVD thermique simple, la distribution exponentielle de leur rapports d'aspect est systématique et place le phénomène d'écrantage au deuxième ordre. Un contrôle fin des densités n'est donc pas non plus nécessaire pour l'obtention de couches émissives de qualité avec ce procédé.

Les contraintes des couches élaborées par CVD thermique, c'est à dire des rapports d'aspect très dispersés et des orientations aléatoires, constituent elles des limitations pour l'émission de champ ?

Ou

Les couches élaborées par PECVD ne présentent elles pas des morphologies plus favorables à l'émission de champ (rapports d'aspect plus homogènes, alignement vertical) ?

NON

Bien au contraire !

En effet nous avons montré que la robustesse des couches élaborées par CVD thermique simple provient justement du caractère très dispersé, presque chaotique, de leur morphologie. Une couche résistive en série avec les émetteurs ainsi que l'indépendance électrique des zones émissives sur structure cathodique est cependant nécessaire pour tirer pleinement profit de ces couches carbonées. Au contraire, pour limiter le phénomène d'écrantage tout en assurant une densité d'émetteurs maximale, la relative homogénéité des rapports d'aspects des nanotubes synthétisés par PECVD rend obligatoire un contrôle fin de tous les paramètres d'élaboration : longueur des nanotubes par ajustement des conditions de croissance, diamètre et densité des particules catalytiques. Par la même, ce procédé s'avère beaucoup moins robuste que le procédé de croissance par CVD thermique simple.

Le non alignement initial des structures carbonées n'est pas non plus apparu, au premier ordre, comme fondamentalement contraignant. L'alignement de nanotubes initialement orientés de façon aléatoire, lorsque un champ électrique est appliqué rend inutile le contrôle de leur orientation pendant la croissance.

Ainsi, cette étude nous a permis d'identifier et de mieux comprendre le rôle des paramètres clés pour la croissance et l'intégration de couches de nanotubes et filaments de carbone. Ce travail a aussi mis en évidence les caractéristiques de ces couches favorables à leur utilisation pour l'émission de champ, et en particulier pour la réalisation d'écrans plats à émission de champ FED.

Par ailleurs, le succès de l'intégration de ce nanomatériau dans un dispositif fonctionnel et industrialisable (des écrans CNT-FED aux caractéristiques supérieures aux spécifications requises pour la réalisation d'un produit commercialisable sont régulièrement fabriqués au laboratoire) démontre concrètement que les limitations traditionnelles des objets qui nous entourent peuvent être repoussées en ayant recours aux nanotechnologies.

Enfin, un autre enseignement que l'on peut tirer de cette 'aventure technologique' est que la réussite d'un tel projet n'aurait pas été possible sans une remise en question des stratégies et concepts de développement traditionnels. En particulier, il est aujourd'hui clair que la réussite de la technologie FED (sur le plan technique en tout cas) repose, et nous l'avons démontré au cours de cette thèse, sur :

- ✓ une exploitation statistique des propriétés exceptionnelles des nanotubes de carbone, rendue possible par une approche collective et non individuelle du problème, ne cherchant pas à contrôler finement ces nano structures auto assemblées mais plutôt à s'adapter à leurs caractéristiques non maîtrisées (et non maîtrisables ?),

- ✓ l'association de moyens technologiques classiques et économiques avec des techniques d'auto organisation non conventionnelles, autorisant la réalisation à bas coût de dispositifs plus performants que ceux obtenus uniquement par des techniques standard à la pointe de nos capacités technologiques actuelles.

Cette approche originale peut sans doute être reproduite dans d'autres domaines d'application des nano matériaux et fournir des solutions innovantes à des problèmes mal ou non résolus.

En conclusion, bien que des améliorations soient toujours possibles, la technologie CNT-FED a aujourd'hui démontré sa capacité à s'affranchir des limitations traditionnelles de la première génération de FED à micro-pointes métalliques ainsi que son potentiel à venir concurrencer les technologies dominantes sur le secteur de la TV de grande taille. L'avenir industriel de cette technologie dépend désormais plus de dynamiques économiques que purement techniques.

ANNEXES

ANNEXE 1

UN NOUVEAU CHAPITRE DE LA THESE : VALORISATION DES COMPETENCES PROFESSIONNELLES ET PERSONNELLES DEVELOPPEES PENDANT LE PROJET DE THESE

Doctorant :

Thomas GOISLARD DE MONSABERT

Ecole doctorale :

« Matériaux et Génie des Procédés », Université Joseph Fourier, Grenoble 1

Conseiller pour le « Nouveau Chapitre de la Thèse » :

Jean Christophe KLEIN
Consultant en Ressources Humaines

Directeur de thèse :

Patrice GADELLE
Maître de Conférence à l'Université Joseph Fourier

Autres encadrants :

Jean DIJON
Directeur de Recherches au CEA-LETI

Patrick SMUTEK
Directeur de la Société PLASSYS

Date probable de soutenance :

Mai 2006

Plan du Nouveau Chapitre de la Thèse

PREAMBULE

1. CADRE GENERAL ET ENJEUX DU PROJET DE THESE
 - 1.1. Présentation
 - 1.2. Contexte
 - 1.3. Ma place dans ce contexte
 2. DEROULEMENT, GESTION ET COUTS
 - 2.1. Préparation et cadrage du projet
 - 2.2. Conduite du projet
 - 2.3. Evaluation et répartition des coûts
 3. COMPETENCES, SAVOIR-FAIRE ET QUALITES MIS EN ŒUVRE
 - 3.1. Domaines scientifiques et techniques
 - 3.2. Méthodologie et organisation
 - 3.3. Communication et relations humaines
 4. RESULTATS ET IMPACTS DE LA THESE
-

PREAMBULE

Le « Nouveau Chapitre de la Thèse » est un exercice qui s’inscrit dans le cadre des formations complémentaires pendant la thèse. Il repose sur une démarche volontaire du doctorant et est coordonné par l’ « Association Bernard Grégory ». Il s’agit de porter un regard critique sur le déroulement de la thèse en tant que projet professionnel, lorsque celle-ci touche à sa fin.

1. CADRE GENERAL ET ENJEUX DU PROJET DE THESE

1.1. Présentation

Titre de ma thèse

*« Couches de nanotubes et filaments de carbone pour l'émission froide d'électrons –
Intégration aux écrans plats à émission de champ »*

Résumé du sujet

Il s'agit d'un travail qui s'inscrit dans le développement d'une nouvelle technologie d'écran plats de grande taille pour la télévision : les écrans plats à émission de champ (FED pour Field Emission Display) à base de nanotubes de carbone.

Cette technologie constitue une alternative avantageuse par rapport aux technologies existantes: coûts de fabrication inférieurs, consommation électrique moindre et qualité d'image supérieure. L'introduction de cette technologie sur le marché devrait donc permettre au plus grand nombre d'accéder aux écrans plats de grandes dimensions et de haute qualité visuelle tout en contribuant à réduire notre consommation énergétique globale. Le matériau au cœur de cette technologie est le carbone sous forme de nanotubes : les nanotubes de carbone sont des cylindres de graphite allongés dont le rayon est 10 000 fois inférieur à celui d'un cheveu. Ils sont utilisés dans cette technologie comme canons à électrons. Le but de ma thèse a été d'éclaircir le lien existant entre les paramètres d'élaboration d'une couche de nanotubes de carbone, sa morphologie et ses propriétés d'émission électronique.

Cette thèse s'est déroulée dans le cadre d'une Convention Industrielle de Formation par la Recherche (CIFRE) associant un laboratoire de recherche impliqué dans le développement de la technologie FED et un industriel du domaine des équipements d'élaboration et de structuration de matériaux fonctionnels.

Résultats attendus

Pour le laboratoire de recherche, l'objectif du projet était de définir la couche de nanotubes optimale pour l'émission de champ et d'en cerner les modes de réalisation et d'intégration aux écrans plats.

Pour l'entreprise partenaire, l'intérêt de ce projet était d'avoir un retour d'expérience dans le domaine de la synthèse des nanotubes de carbone afin de se positionner sur le marché des équipements dédiés à l'élaboration de ce matériau.

1.2. Contexte

Le contexte international

Au niveau international, ma thèse s'inscrit dans le contexte du marché des écrans plats pour la télévision de grande dimension, c'est-à-dire de diagonale supérieure à 40 pouces. Ce segment du marché des écrans plats est aujourd'hui dominé par la technologie des écrans à plasma. Cependant, cette technologie souffre de nombreuses faiblesses qui la rendent vulnérable vis-à-vis de nouvelles technologies émergentes. Ainsi, de nombreux laboratoires de part le monde tentent de développer une technologie alternative pour ce marché de masse. En particulier, la technologie FED à base de nanotubes de carbone est soutenue par les laboratoires de recherche de grandes entreprises telles que MOTOROLA et SAMSUNG.

Le laboratoire d'accueil

Le laboratoire dans lequel s'est déroulée ma thèse est le « Laboratoire des Technologies et Composants sur Verre » (LTCV), un des laboratoires du CEA-LETI (Commissariat à

l'Energie Atomique - Laboratoire d'Electronique et des Technologies de l'Information) situé à Grenoble. Ce laboratoire a été dans les années 1980 le pionnier d'une technologie d'écrans plats innovantes : les écrans FED à base de micropointes. Pendant 20 ans, le laboratoire a soutenu et fait progresser cette technologie en partenariat avec le monde industriel : la start-up PIXTEC a vu le jour en 1990 pour produire les écrans développés au laboratoire LTCV. Cependant au début des années 2000, cette technologie s'est trouvée dans une impasse : les écrans étaient trop coûteux à produire et leur durée de vie n'était pas suffisante. Face à ce constat une rupture technologique a été envisagée au laboratoire pour tenter de dépasser les limites de la première génération de FED. Cette rupture consiste à remplacer les micropointes métalliques émettrices d'électrons par un nouveau matériau dont la synthèse et l'intégration font appel aux nanotechnologies : les nanotubes de carbone. Dans cette optique, des travaux ont été initiés au laboratoire dans le cadre du projet européen CANADIS en collaboration avec plusieurs autres laboratoires et l'entreprise MOTOROLA. Mon projet de thèse s'intègre dans la prolongation de ce travail préliminaire. Le laboratoire LTCV est aussi engagé dans un projet multipartenaire de Recherche Technologique de Base (RTB) dont certaines thématiques rejoignent celle de mon projet de thèse.

L'entreprise partenaire

La société PLASSYS S.A. conçoit et réalise depuis 1990 des équipements de dépôt et de gravure de matériaux pour les laboratoires de recherche. Le laboratoire LTCV du CEA-LETI en est l'un des clients. En particulier les premiers essais de synthèse et d'intégration de couches carbonées pour les écrans FED ont été réalisés dans un réacteur PLASSYS. Consciente du rapide développement des nanotechnologies et souhaitant bénéficier d'un retour d'expérience sur les conditions de synthèse des nanotubes de carbone, la société PLASSYS s'est impliquée directement dans mon projet de thèse en le soutenant financièrement au travers d'une convention CIFRE d'une durée de 3 ans.

1.3. Ma place dans ce contexte

Mon stage de DEA en Nanosciences et de fin d'études d'ingénieur INSA en Physique des Matériaux s'est déroulé en 2002 au laboratoire LTCV du CEA-LETI. J'ai participé pendant ce stage à une pré-étude de la viabilité des nanotubes de carbone pour l'intégration aux écrans FED. Mes motivations étaient alors de découvrir le monde de la recherche appliquée et d'approcher un nanomatériau présenté alors comme révolutionnaire. Ce stage s'étant très bien déroulé, j'ai souhaité poursuivre ce projet sous la forme d'une thèse de doctorat avec pour objectif professionnel d'exercer une activité de recherche proche des applications industrielles. Pour concrétiser ce souhait, partagé par le laboratoire LTCV, il a fallu trouver un financement et un partenaire académique. Le premier a été obtenu auprès de la société PLASSYS sous la forme d'une convention CIFRE et le second en la personne de Patrice GADELLE, Maître de Conférence à l'Université Joseph Fourier. Ces partenariats ont naturellement découlé des relations initiées au cours de mon travail de stage.

2. DEROULEMENT, GESTION ET COUTS DU PROJET DE THESE

2.1. Préparation et cadrage du projet

Définition des objectifs

A la fin de mon stage de DEA et de fin d'études d'ingénieur (Juillet - Août 2002), le financement et les partenaires pour le lancement de la thèse ayant été identifiés, la

définition du projet a été affinée par Jean DIJON, encadrant la thèse au laboratoire LTCV. En particulier, les objectifs du projet ont été précisés :

- Comprendre les mécanismes qui relient les paramètres d'élaboration des films de nanotubes de carbone et leur propriétés d'émission de champ.
- Définir un procédé d'élaboration de film émissif optimal compatible avec les contraintes d'intégration propres aux écrans plats FED.

Analyse de risques

Tout projet de recherche comporte, par essence, un risque d'échec par rapport aux objectifs initiaux. Dans le cas de ma thèse, le risque principal identifié en début de projet était lié au manque de recul sur le choix d'une croissance *in situ* pour l'intégration des nanotubes aux écrans FED, la plupart des concurrents ayant axés leurs recherches sur une approche différente. Pour la définition d'un procédé de croissance optimal, ce choix technologique était une source de contraintes dont les solutions étaient mal maîtrisées. Cependant, l'expérience du laboratoire sur la technologie FED et les résultats encourageant du projet européen CANADIS constituaient des facteurs de succès du projet. Les défaillances possibles du réacteur utilisé constituaient aussi un risque identifié en début de thèse. Ce risque a été maîtrisé en s'appuyant sur le soutien technique et la disponibilité de la société PLASSYS.

Ressources mises à disposition du projet

RESSOURCES HUMAINES	FONCTION	TAUX D'AFFECTATION			PRISE EN CHARGE	RESSOURCES MATERIELLES	TAUX D'UTILISATION			PRISE EN CHARGE
Doctorant	Pilotage, conception, réalisation...	100%	sur	3 ans	PLASSYS (50%) ANRT (50%)	Réacteur PLASSYS	50%	sur	3 ans	CEA
Directeur de Thèse	Encadrement, pilotage scientifique	5%	sur	3 ans	UJF	Techno. Salle Blanche	10%	sur	3 ans	CEA
Encadrant	Encadrement, pilotage scientifique	10%	sur	3 ans	CEA	Microscopes électroniques à balayage	30%	sur	3 ans	CEA
Encadrant	Financement, support technique	2%	sur	3 ans	PLASSYS					
Technicien Conception	Support technique	5%	sur	3 ans	CEA	Carac. émission de champ diode	90%	sur	3 ans	CEA
Technicien Techno. Salle Blanche	Support technique	5%	sur	3 ans	CEA	Carac. émission de champ triode	10%	sur	1 an	CEA
Microscopiste	Support technique	5%	sur	2 ans	CEA	Informatique, logistique, infrastructures, fournitures, énergie...	100%	sur	3 ans	CEA
Ingénieur Brevet	Conseil	5%	sur	1 an	CEA					
Ingénieur Procédés	Support technique	5%	sur	2 ans	CEA					
Ingénieur Catalyse	Support technique	5%	sur	1 an	CEA					

RESSOURCES DE PRESTATIONS EXTERNES		QUANTITE	PRISE EN CHARGE
Microscopie électronique à transmission		10	CEA
Dépôts d'agrégats catalytiques		10	CEA
Documentaton scientifique hors abonnements		39	CEA
Brevets	Cabinet	3	CEA
	Dépôt	3	CEA
Formations	Préparation et valorisation de la thèse	1	CEA
	Ecole thématique "Nanotubes"	1	CEA + UJF
	Plans d'expérience	1	UJF
	Méthodes de modelisation	1	UJF
	Technologies d'affichage	1	CEA
	Gestion de projet	1	UJF
Séminaires	Nouveau Chapitre de la Thèse	1	UJF + ABG
	GDR 2002	1	/
	GDR 2003	1	CEA
	GDR 2004 + NanoteC'04	1	CEA
Missions		3	CEA

Cigles

ANRT : Association Nationale de la Recherche Technique

CIFRE : Convention Industrielle de Formation par la Recherche

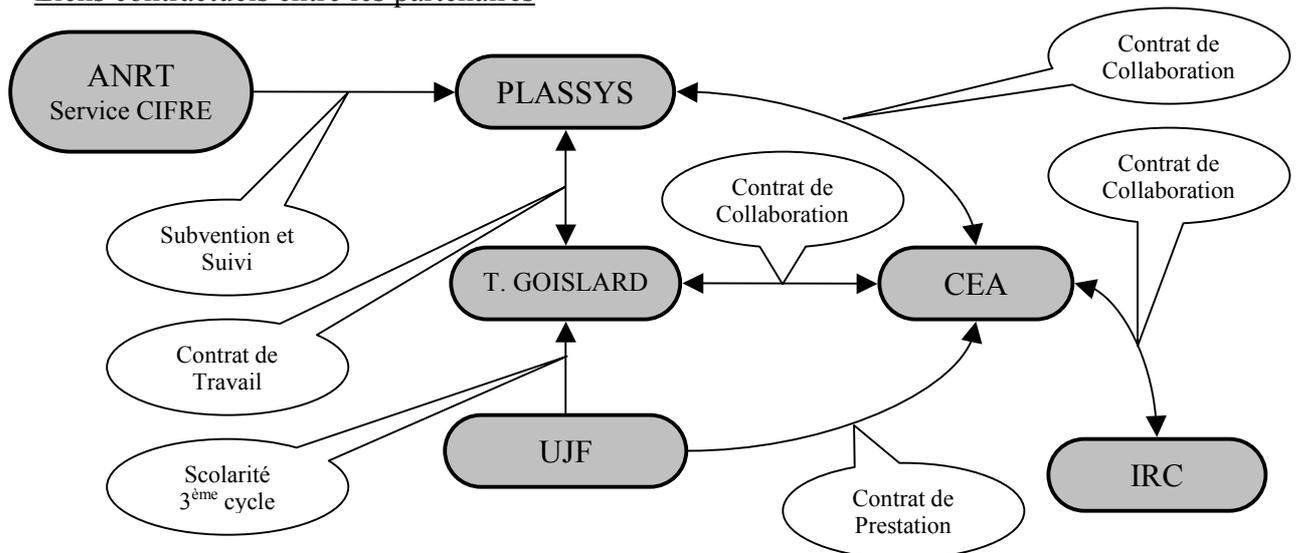
CEA : Commissariat à l'Energie Atomique

UJF : Université Joseph Fourier

IRC : Institut de Recherche sur la Catalyse

ABG : Association Bernard Gregory

Liens contractuels entre les partenaires



Confidentialité

Les résultats de la thèse ne sont soumis à aucune clause de confidentialité particulière en dehors des aspects liés à la propriété industrielle et intellectuelle. Toutefois, le CEA et la société PLASSYS s'engagent à ne pas divulguer de résultats sans accord mutuel.

Propriété industrielle et intellectuelle

Le contrat de collaboration établi entre la société PLASSYS et le CEA attribue au CEA la propriété des résultats acquis dans le cadre du projet de thèse.

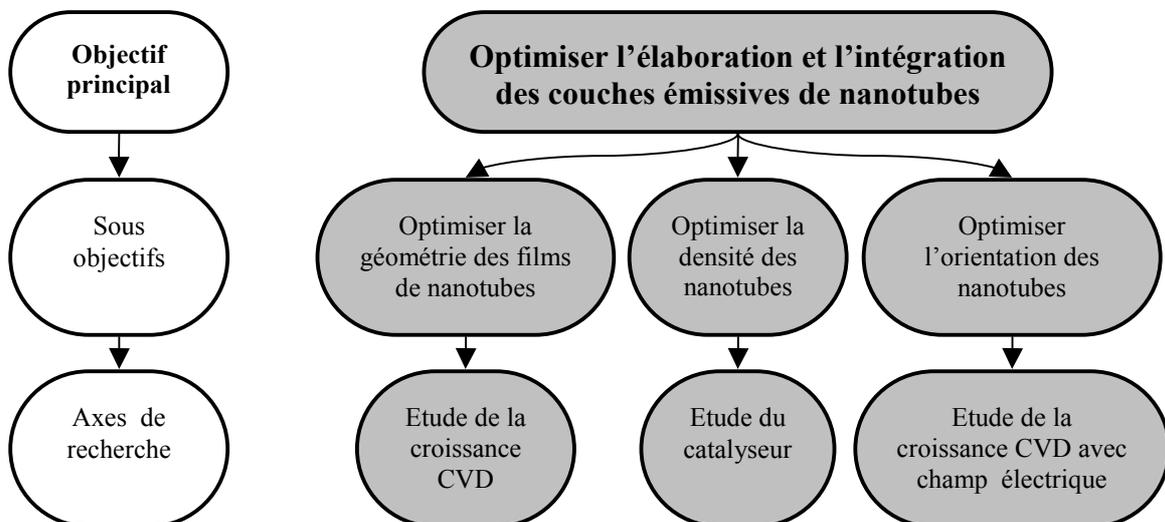
Ethique

Aucune directive liée à l'éthique n'a été définie.

2.2. Conduite du projet

Décomposition structurelle du projet

Après une première tentative infructueuse de décomposition fonctionnelle de l'objectif principal en sous objectifs, c'est une décomposition structurelle qui a été adoptée pour structurer et planifier le projet :



Planification initiale

La planification initiale du projet supposait que les trois axes de recherche était parfaitement distincts et correspondait chacun à une phase :

Année	2003	2004	2005
Etude de la croissance CVD	-----		
Etude du catalyseur		-----	
Etude de la croissance CVD avec champ électrique			-----
Rédaction du mémoire			-----

Planification effective

En pratique, des conditions de croissance jugées satisfaisantes pour l'émission de champ, ont rapidement été identifiées. Sans savoir si ces conditions étaient optimales, les autres axes de recherche ont été adressés dès la première année, avec un effort particulier sur l'étude du catalyseur. Ce choix repose sur le fait que la définition de conditions de croissance optimales présuppose d'avoir défini au préalable un système catalytique.

Année	2003	2004	2005
Etude de la croissance CVD	----		----
Etude du catalyseur	-----	-----	
Etude de la croissance CVD avec champ électrique	-----		-----
Etude d'une technique d'intégration innovante		----	----
Rédaction mémoire			-----

Un axe de recherche non prévu initialement a été abordé en début de 3^{ème} année : l'étude du catalyseur a permis de mettre en évidence et de comprendre certaines limitations de la technique d'intégration des nanotubes dans les écrans FED. Une technique alternative a donc été imaginée et brevetée.

Suivi du déroulement et coordination des activités

Des réunions d'avancement ont été organisées régulièrement entre J. DIJON, P. GADELLE et moi-même. La fréquence de ces réunions est passée d'une tout les deux mois pour la première moitié de la thèse à une toutes les deux à trois semaines pour l'autre moitié. L'objet de ces réunions était de faire un point sur les derniers résultats et de définir l'orientation des recherches à court terme. La plupart de ces réunions ce sont déroulées au laboratoire LTCV sur le site du CEA de Grenoble.

Des réunions annuelles de suivi ont été organisées au même endroit avec P.SMUTEK.

J'ai assuré la gestion et la diffusion des documents de travail sous forme électronique et/ou papier.

Collaboration avec l'IRC

La collaboration avec l'Institut de Recherche sur la Catalyse de Villeurbanne s'inscrit dans le cadre particulier d'un projet transverse de Recherche Technologique de Base (RTB) en cours au laboratoire LTCV. Initialement, ce projet ne prévoyait pas de recouvrement avec mon projet de thèse. Cependant, en court de thèse (début de deuxième année), il s'est avéré que l'une des thématiques abordée avec l'IRC (la croissance de nanotubes sur nano agrégats catalytiques) s'intégrait parfaitement à l'étude du catalyseur abordée dans mon projet de thèse. En accord avec le chef de ce projet (P. PANTIGNY), je me suis donc associé à ce groupe de travail (4 personnes IRC + 3 personnes CEA). Les réunions d'avancement, organisées par le chef de projet, se sont échelonnées tout les deux

à trois mois, alternativement à Villeurbanne, à Grenoble et sous forme de réunions téléphoniques. La gestion et la diffusion des documents de travail a été réalisée par le chef de projet au moyen d'un serveur informatique dédié.

Principal problème rencontré et solution apportée

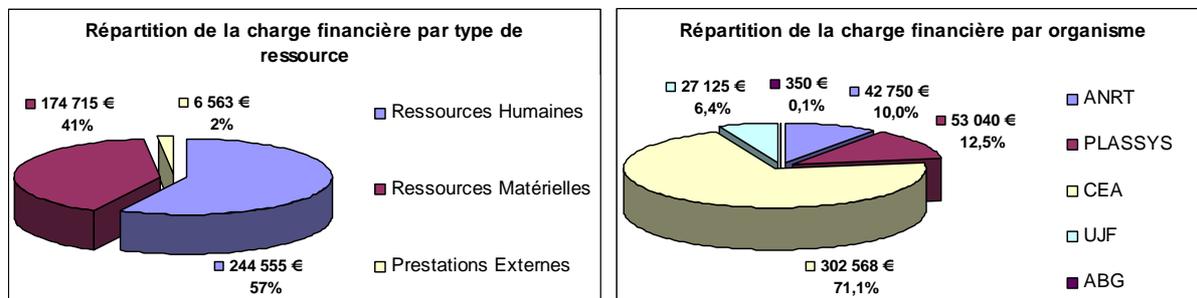
Un des problèmes rencontrés a été la difficulté d'interpréter les résultats expérimentaux liés à l'étude de la densité de nanotubes. Les arguments évoqués habituellement dans la littérature ne permettaient pas d'expliquer les observations. Un modèle théorique plus complet a donc été développé mais le temps passé à cette activité a engendré un retard important sur le planning du projet. Afin de respecter la durée totale de la thèse, il a été décidé de focaliser le travail sur la compréhension générale des liens entre la morphologie et les propriétés d'émission de champ des couches de nanotubes de carbone, au détriment d'une étude exhaustive des paramètres de croissance.

2.3. Evaluation et répartition des coûts

L'évaluation des coûts ci-dessous repose sur l'inventaire des ressources et de leur taux d'utilisation présentés au paragraphe 2.1. Les grilles tarifaires utilisées sont celles du CEA, y compris pour les ressources externes au CEA (coût équivalent CEA, sauf rémunération du doctorant). Les charges sociales liées aux ressources humaines ont été prises en compte. Le taux d'amortissement en vigueur au CEA de 10% par an pour les équipements dont la valeur est supérieure à 15 000 € a été appliqué.

Coût total du projet de thèse : **425 833 €**

Répartition de la charge financière :



3. COMPETENCES MISES EN ŒUVRE AU COURS DU PROJET DE THESE

3.1. Domaines scientifiques et techniques

Domaines d'expertises

- Nanotubes de carbone, émission de champ et écrans FED : c'est le cœur de mon sujet de thèse !

Savoir faire techniques

- Microcopie électronique à balayage, mesures d'émission de champ, dépôts de matériaux par CVD et PECVD, traitement d'images numériques, méthodes statistiques d'analyse des données, spectrométrie de masse, simulations électrostatiques : ce sont les techniques que j'ai mises en œuvre pour mon projet de thèse.

Autres aptitudes

- Capacité à l'innovation : sur l'exemple et les encouragements de l'un de mes encadrants, j'ai développé pendant ma thèse un esprit critique qui m'a amené à considérer des solutions techniques non conventionnelles ; trois d'entre elles ont donné lieu au dépôt d'un brevet.
- Sensibilité aux aspects économiques : du fait du caractère très concurrentiel du marché des écrans plats, la viabilité économique a été un paramètre omniprésent dans le choix des solutions techniques développées au cours de ma thèse.
- Culture technologique multidisciplinaire et multi échelle : la participation au développement d'une filière technologique complète, entièrement mise en œuvre au laboratoire, depuis la matière première jusqu'à l'objet fonctionnel (démonstrateur vidéo) m'a permis d'approcher des savoirs faire variés (nanotechnologie, technologie 'classique' de la microélectronique, mise en forme du verre, circuits d'adressage...) et d'acquérir une vision globale des contraintes et des possibilités liées à chaque échelle (du nanomètre au mètre).

3.2. Méthodologie et organisation

Savoir faire administratifs

- Approvisionnement en matériel : j'ai été amené pendant ma thèse à passer 9 commandes de matériel représentant un budget de 10 700 €. Toutes ces commandes ont nécessité la demande d'au moins un devis au fournisseur et certaines ont demandé la réalisation d'un plan spécifique.
- Propriété intellectuelle : j'ai rédigé et accompagné le dépôt de l'un des trois brevets déposés suite à mes travaux de thèse.

Qualités méthodologiques et organisationnelles

- Capacité à structurer, ordonner, hiérarchiser l'information pour la rendre disponible et exploitable : j'ai mis en place un fond bibliographique sur les nanotubes de carbone d'environ 600 documents organisés en une trentaine de dossiers et sous dossiers thématiques.
- Autonomie : les modifications du réacteur de croissance, les conditions expérimentales des essais réalisés, les formations que j'ai suivies, ma participation à la collaboration avec l'IRC sont des initiatives que j'ai prises au cours de mon projet de thèse.

Compétences en gestion de projet

- Expérience du mode de travail par projets : tous les travaux en cours au laboratoire LTCV sont organisés sous forme de projets (objectifs, réunions, suivi, pilotage, budget, calendrier...).
- Connaissances des méthodes de gestion de projet : j'ai suivi une formation de 20h à la gestion de projet.
- Pratique de la gestion de projet : le pilotage de ma thèse, bien que partagé avec mes encadrants, a constitué une expérience pratique de gestion d'un projet.

3.3. Communication et relations humaines

Langues étrangères

- Anglais : j'ai lu la bibliographie, écrit des articles et communiqué à l'oral sur mes travaux en anglais pendant ma thèse.

Techniques de communication

- Communications écrites : j'ai rédigé des articles et des posters scientifiques, des rapports techniques et des compte rendus de réunion pendant ma thèse.
- Communications orales : j'ai présenté mes résultats et ceux du laboratoire à l'oral lors de réunions d'avancement de projet, de réunions de laboratoire, d'assemblées générales de département et de conférences scientifiques.

Qualités humaines et relationnelles

- Capacité d'adaptation : pendant ma thèse CIFRE, j'ai collaboré avec des acteurs appartenant à des milieux différents (recherche appliquée, université, industrie), ayant des objectifs et des façons de travailler différents mais qu'il a fallu concilier.
- Capacité à mobiliser les ressources : au cours de ma thèse, j'ai été amené à sous-traiter des tâches pour lesquelles je n'étais pas qualifié (conception de pièces mécaniques, élaboration d'échantillons, caractérisations spécifiques...). J'ai donc dû expliquer mes besoins et motiver les personnes compétentes en m'adaptant à leurs sensibilités pour qu'ils s'impliquent dans mon projet.
- Réseau de relations : en plus des relations liées à mon environnement immédiat (CEA, UJF, PLASSYS), j'ai eu, à travers ma participation à des colloques, l'occasion d'établir des liens privilégiés avec des acteurs nationaux et internationaux de la communauté scientifique des nanotubes de carbone.

4. RESULTATS ET IMPACTS DE LA THESE

Pour le laboratoire

Mes travaux ont permis au laboratoire de progresser dans la maîtrise des films de nanotubes de carbone et dans la compréhension de leurs propriétés d'émission de champ. De plus, le capital en brevets pour valoriser la technologie FED du laboratoire a été enrichi. Enfin mes communications écrites et orales ont contribué à une reconnaissance scientifique du laboratoire dans le milieu des nanotubes de carbone.

Pour l'entreprise partenaire

L'implication de la société PLASSYS dans ma thèse lui a permis de se positionner sur le marché des équipements pour la synthèse de nanotubes de carbone en justifiant d'une expérience dans ce domaine.

Pour moi

Cette thèse m'a donné l'occasion de développer de solides compétences en nanosciences tout en renforçant mon intérêt pour ce domaine. De plus, cela m'a permis de vivre pendant trois ans au cœur d'un projet de recherche appliquée, avec ses enjeux scientifiques et techniques mais aussi économiques et stratégiques, à la fois sources de pression et de motivation. Mais surtout, cette expérience a révélé chez moi un goût pour transformer la compréhension que l'on a d'un système et de ses défauts en propositions d'améliorations innovantes.

Ainsi, à l'issue de ma thèse, je pense être en mesure de justifier d'une qualification en physique des matériaux, nanosciences et microtechnologies, assortie d'une expérience non négligeable de la recherche technologique, du domaine des écrans plats, des méthodes de travail en équipe et par projets, de l'innovation et de la propriété intellectuelle.

Ce potentiel m'autorise à candidater pour des postes de chercheur ou d'ingénieur dans le domaine des matériaux et des technologies de l'information. Ce type de poste, à condition qu'il contienne une composante « recherche appliquée », correspond à mon projet professionnel et sera, après ma thèse, l'objet de mes démarches de recherche d'emploi.

QUELQUES PROPRIETES ET CARACTERISTIQUES DU CARBONE (GRAPHITE)

► **Structure cristalline**

Le graphite est la forme thermodynamiquement stable du carbone pur dans les conditions standards. L'état d'hybridation des atomes de carbone est de type sp^2 (trigonale planaire). Le graphite cristallise dans un système hexagonal et est composé de feuillets de graphène empilés. Ces plans de graphène sont constitués d'atomes de carbone liés entre eux par des liaisons covalentes fortes (5,39 eV/atome [1]) de type σ (localisées) et π (délocalisées). Les plans de graphène sont liés entre eux par des liaisons faibles ($\approx 0,1$ eV/atome [1]) de type Van-Der-Waals.

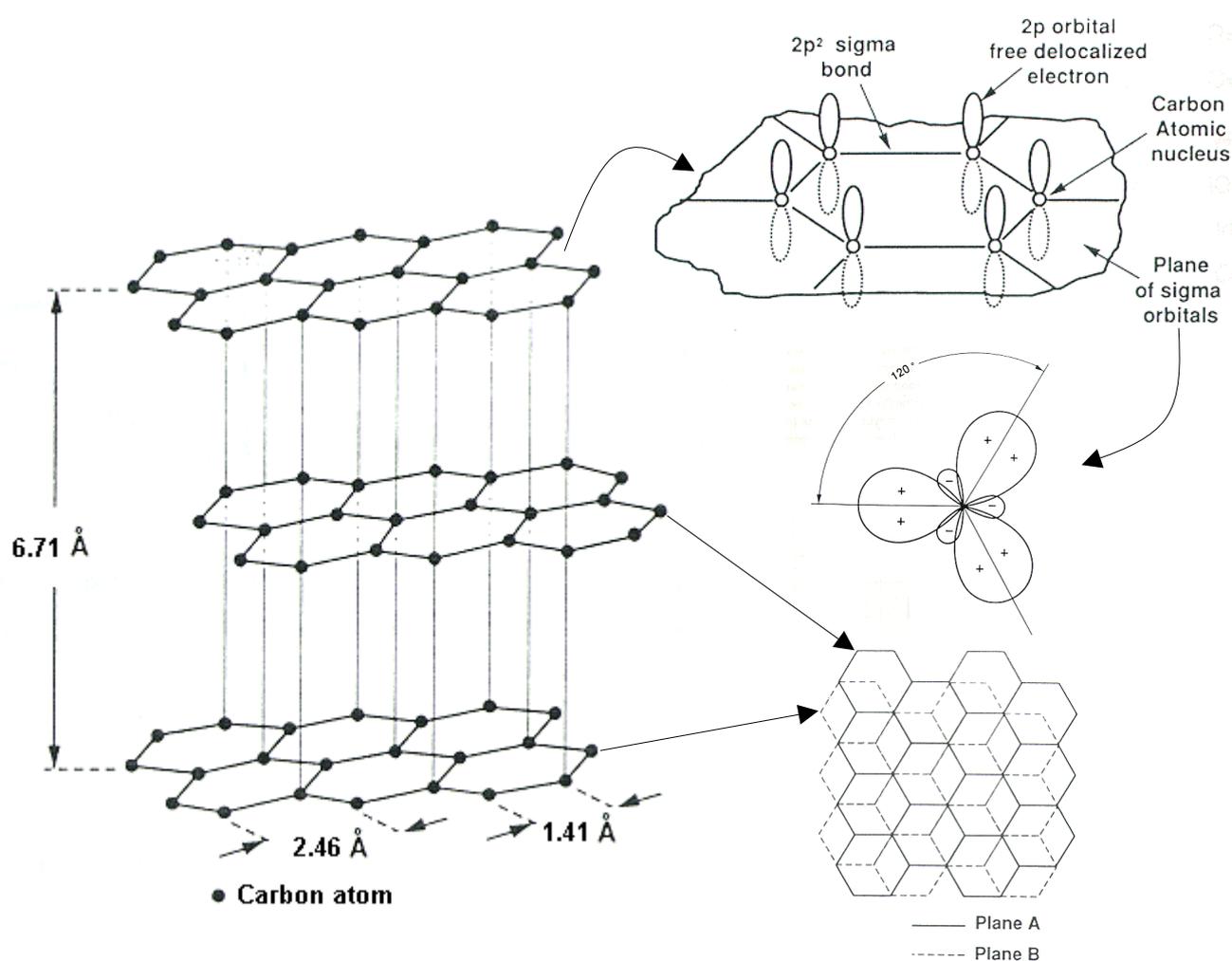


Figure A2-1 Structure cristalline du graphite (schémas issus de [2]).

Il est à noter que les matériaux graphitiques synthétisés à relativement basse température (inférieure à 800°C) ont généralement une structure cristalline très déficiente (lacunes, hétéro atomes, défauts d'empilements, courbure des plans de graphène...) par rapport à la structure modèle du graphite présentée ci-dessus. La distance inter réticulaire de ces carbonnes ,dit turbostratiques, est toujours supérieure à celle du graphite.

► Structure électronique

Le numéro atomique de l'élément Carbone est $Z=6$ ce qui lui procure la configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^2$. L'hybridation sp^2 des orbitales moléculaires du graphite lui confère une structure électronique de semi-métal : les bandes de conduction et de valence se recouvrent légèrement, la première étant quasiment vide et la seconde quasiment pleine.

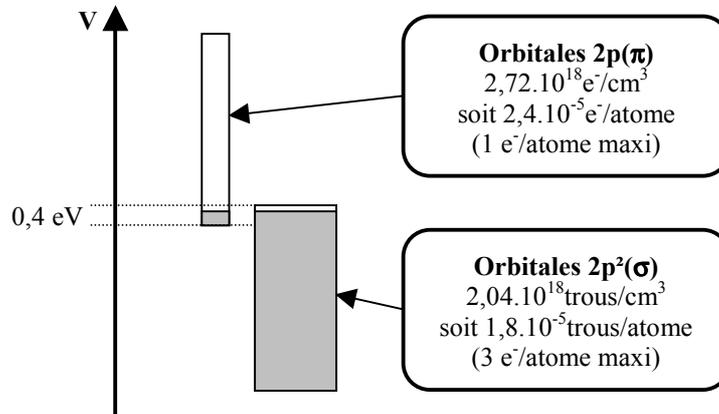


Figure A2-2 Schéma illustrant le remplissage des niveaux électroniques externes du graphite en fonction de l'énergie potentielle des électrons V , au zéro absolu (données numériques d'après [2] et [3]).

► Propriétés macroscopiques

Masse volumique [2]	T° de fusion [3]	Capa. Calorifique [4]	Tension de surface	Résistivité électrique [1]		Travail de sortie [4]
				//	⊥	
2260 kg/m ³	3727 °C	700 J/kg.K	0,1 J/m ²	$4 \cdot 10^{-5}$ Ω.cm	$4 \cdot 10^{-2}$ Ω.cm	5,0eV

[1] H. Le Poche, Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux 1 (2003) n°2657

[2] J. Baylet, Thèse de Doctorat de l'Université Joseph Fourier –Grenoble 1 (2000)

[3] C. Kittel, Physique de l'Etat Solide (1998) Dunod.

[4] W. Benenson *et al.*, Handbook of Physics (2002) Springer

ANNEXE 3

QUELQUES PROPRIETES ET CARACTERISTIQUES DU NICKEL ET DES SYSTEMES Ni-C ET Ni-Pd

► Structure cristalline du nickel

Le nickel cristallise dans un système cubique à faces centrées de type Cu. Son paramètre de maille est $a=3,52 \text{ \AA}$ et la distance entre plus proches voisins est de $2,49 \text{ \AA}$. L'énergie de cohésion du cristal est de $4,44 \text{ eV/atome}$ [1].

► Structure électronique du nickel

Le numéro atomique de l'élément Ni est $Z=28$. Sa configuration électronique est donc : $[\text{Ar}]-3d^8-4s^2$. Il s'agit d'un élément de transition : la bande 4s est partiellement remplie tandis que la bande 3d ne l'est pas complètement.

Le nickel est ferromagnétique à température ambiante : sous l'effet de l'interaction d'échange, la sous bande 3d des électrons de spin haut est pleine, au dépend du remplissage de la sous bande 3d des électrons de spin bas. Ce déséquilibre de peuplement des sous bandes 3d engendre un moment magnétique permanent de $0,54\mu_B/\text{atome}$ (à 0°K) [1]. La température de Curie du nickel est de 354°C .

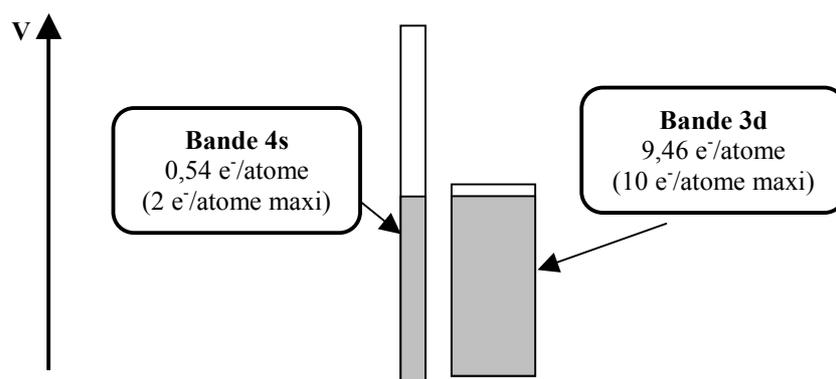


Figure A3-1 Schéma illustrant le remplissage des niveaux électroniques externes du nickel en fonction de l'énergie potentielle des électrons V , lorsque la température est supérieure à la température de Curie du nickel (354°C).

La densité d'états électroniques du nickel au niveau de Fermi est de $3,6 \text{ eV}^{-1} \cdot \text{atome}^{-1}$ [2].

► Propriétés macroscopiques du nickel et du système Ni-C

Masse volumique [3]		T° de fusion [2]	Tension de surface		Solubilité du C [3] à 1453°C	Coeff. de diff. vol. du C [3] à 1000°C	Résistivité électrique [2]	T° de Curie [1]	Aimantation spontanée [1] à 25°C	Travail de sortie [4]
à 20°C	à l'état liquide		à 20°C	à 2000°C						
8902 kg/m ³	7780 kg/m ³	1453 °C	1,86[3] à 2,4[5] J/m ²	1,57[3] J/m ²	10,7 at. %	$2 \cdot 10^{-11}$ m ² /sec	$6,87 \cdot 10^{-6}$ Ω.cm	354 °C	485 Gauss	5,04 à 5,35eV

► Diagramme de phase du système nickel - carbone

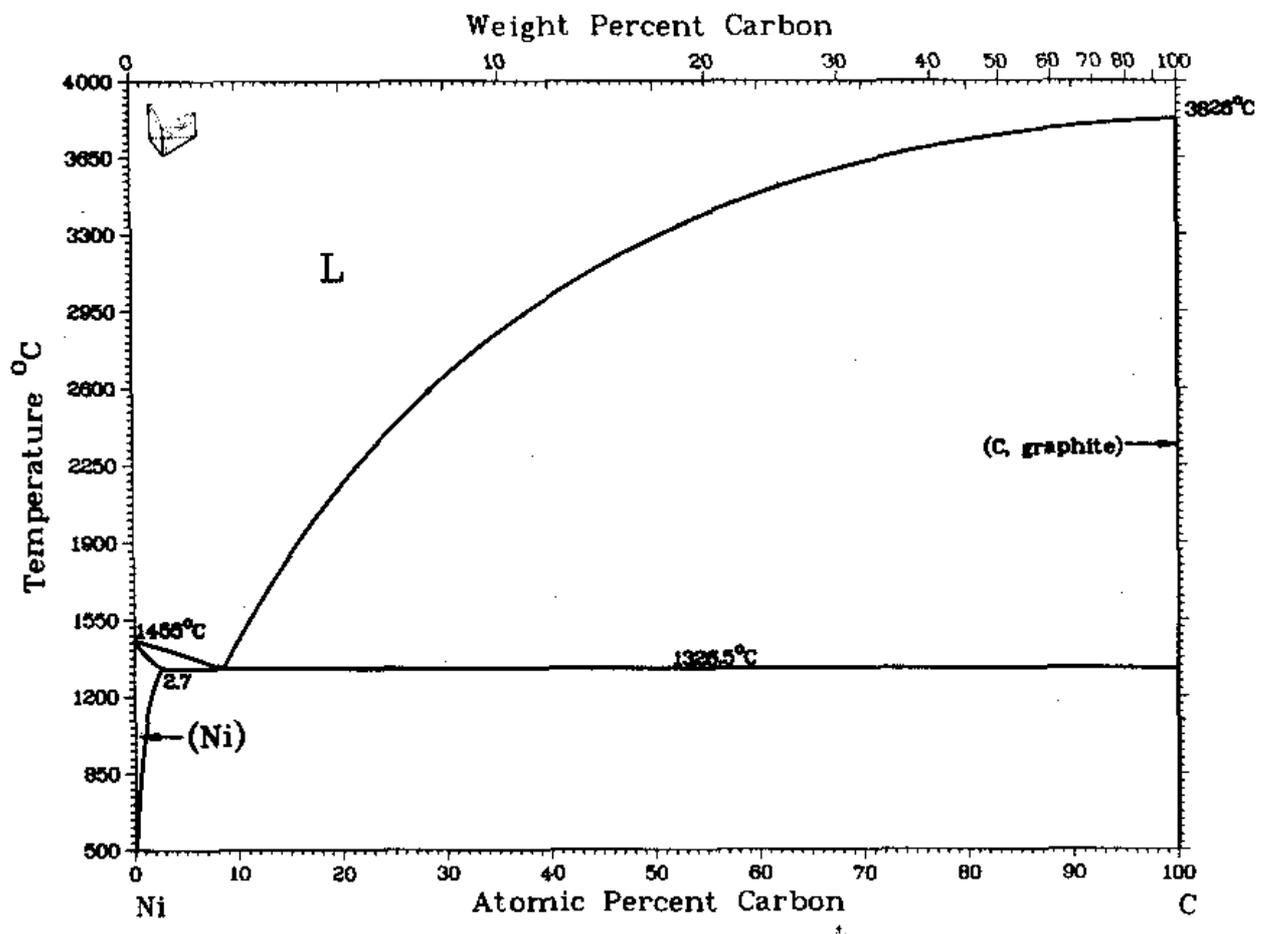


Figure A3-2 Diagramme de phase de l'alliage binaire nickel – carbone (d'après [6])

Le système nickel – carbone (graphite) se caractérise par une faible solubilité du carbone dans le nickel (2,7 at. % pouvant être étendue à 7,4 at. % et même 10,7 at. % d'après [3]), une solubilité du nickel dans le carbone quasi nulle et l'absence de carbure de nickel stable. Un carbure Ni₃C métastable peut toutefois être produit par trempe d'un alliage Ni – C en fusion.

► Effets d'une réduction de taille de particule

Les valeurs macroscopiques de **température de fusion** du nickel et de **solubilité du carbone** dans le nickel ne sont plus valables pour des particules de taille nanométrique. Dans ce cas, ces paramètres (notés T_f et S respectivement) sont décrits, d'après [7] et [3], par les équations ci-dessous :

$$T_f = T_{0f} - \frac{2T_{0f}}{\Delta H_{\text{fusion}} \rho_S r} \left[\gamma_{SL} + \left(1 - \frac{\rho_S}{\rho_L} \right) \gamma_L \right]$$

$$S = S_0 \exp\left(\frac{2\gamma V}{kTr}\right)$$

avec r le rayon de la particule, T_{0f} et S_0 respectivement la température de fusion et la solubilité du carbone pour le matériau massif, ΔH_{fusion} la chaleur latente de fusion, ρ_S la densité volumique à l'état solide, ρ_L la densité volumique à l'état liquide, γ_{SL} la tension d'interface liquide-solide, γ_L la tension de surface du liquide, γ la tension de surface à la température T , k la constante de boltzman, et V le volume atomique.

Les paramètres T_f et S en fonction du rayon de particule sont représentés ci dessous pour le nickel et d'autres métaux.

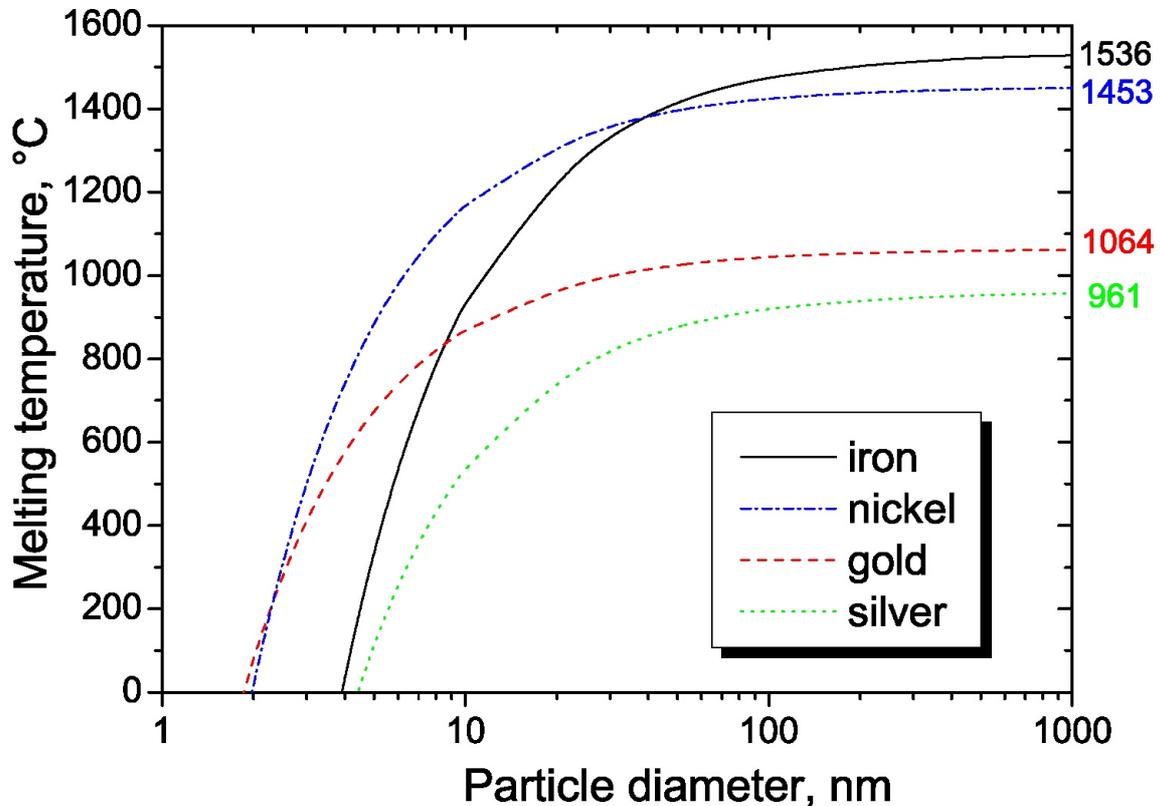


Figure A3-3 Température de fusion de divers métaux en fonction du diamètre de particule (d'après [3]).

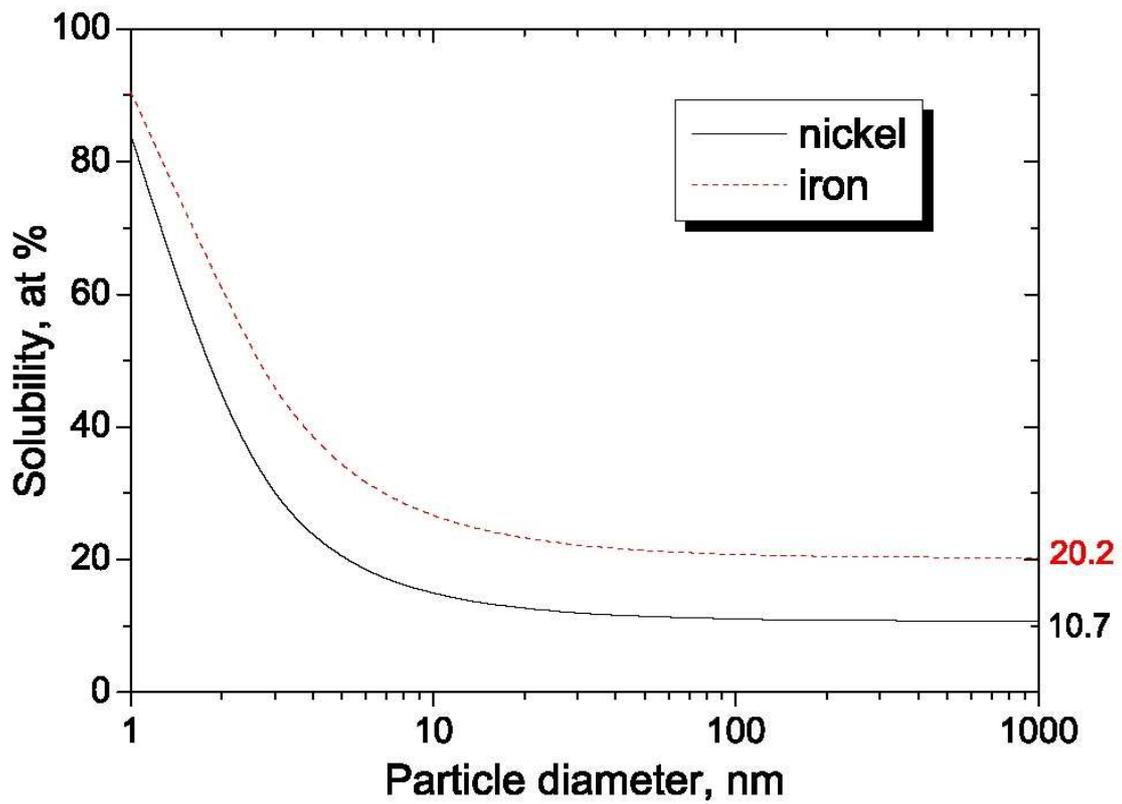


Figure A3-4 Solubilité du carbone dans une particule de nickel et de fer en fonction de leur diamètre (d'après [3]).

► Diagramme de phase du système nickel – palladium

Le système nickel – palladium se caractérise par une solubilité totale des deux éléments, dans le système cubique à face centrée.

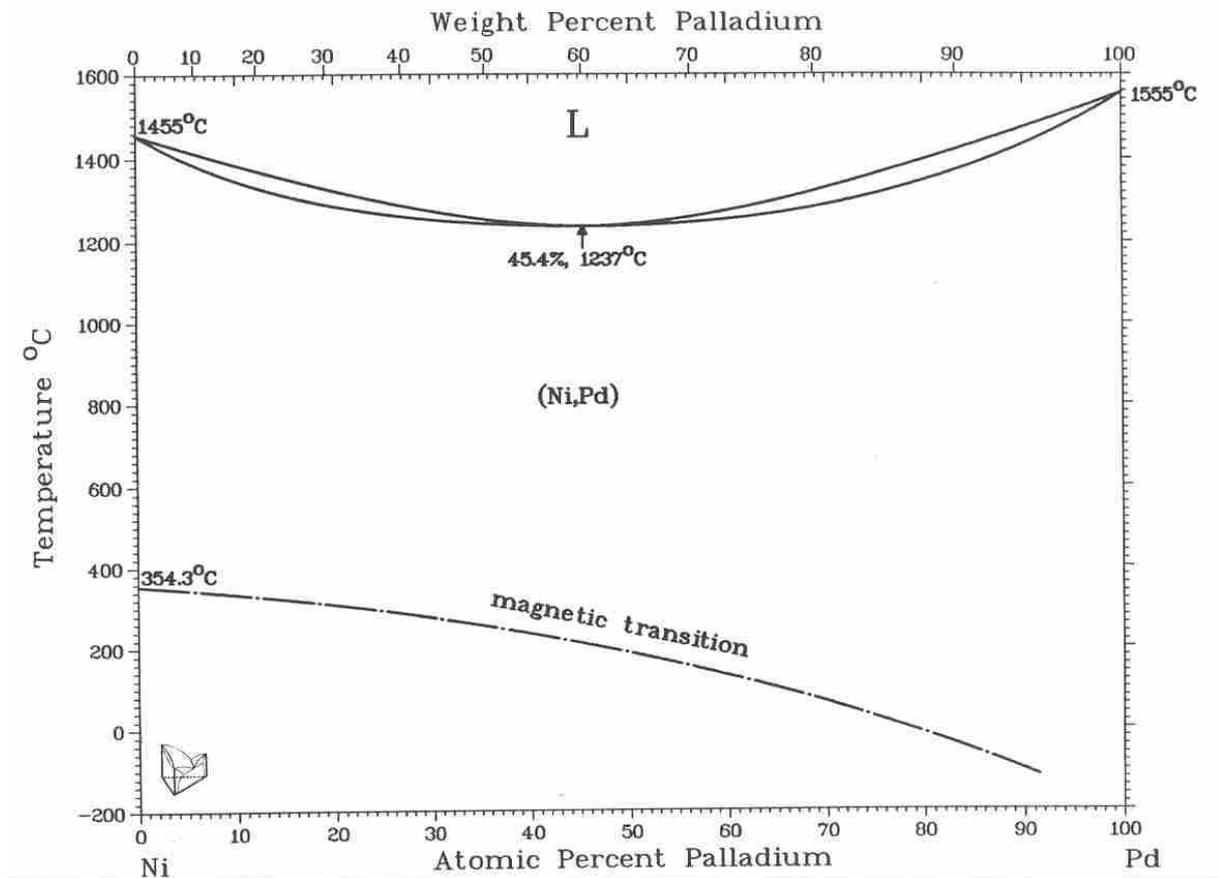


Figure A3-5 Diagramme de phase de l'alliage binaire nickel – palladium (d'après [6]).

-
- [1] C. Kittel, Physique de l'Etat Solide (1998) Dunod.
 - [2] J.R. Anderson, Structure of Metallic Catalyst (1975) Academic Press
 - [3] A. Moysala *et al.*, J. Phys. : Condensed Matter 15 (2003) S3011-35
 - [4] W. Benenson *et al.*, Handbook of Physics (2002) Springer
 - [5] Zhou *et al.*, JAP 94 (2003) 4841
 - [6] Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Ed.(1990) American Soc. for Metals International
 - [7] P Buffat *et al.*, Phys. Rev. A 3 (1976) 2287

ANNEXE 4

QUELQUES PROPRIETES ET CARACTERISTIQUES DU NITRURE DE TITANE

► Structure cristalline

Le nitrure de titane (TiN) cristallise dans un système cubique à faces centrées (cfc) de type NaCl : les atomes de titane forment un réseau cfc et ceux d'azote sont localisés sur les sites interstitiels octaédriques.

Le paramètre de maille de cette structure est $a=4,241 \text{ \AA}$.

L'énergie de la liaison Ti-N est de 13,24eV [1].

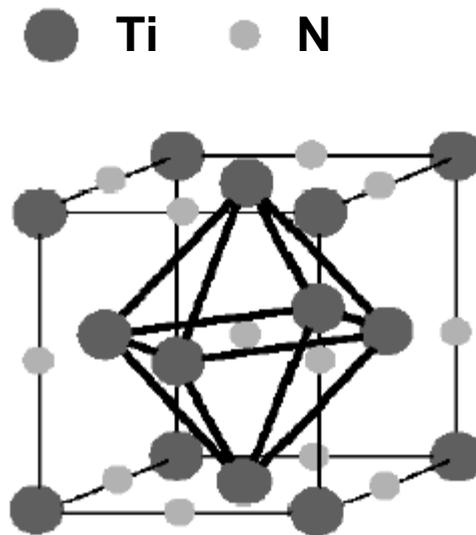


Figure A4-1 Schéma d'une maille de nitrure de titane (4 atomes de titane et 4 atomes d'azote par maille). Schéma issu de [1].

► Structure électronique

Le numéro atomique des éléments Ti et N sont respectivement $Z=22$ et $Z=7$. Leur configuration électronique sont donc respectivement : $[\text{Ar}]-3d^2-4s^2$ et $[\text{He}]-2s^2-2p^3$.

Le caractère métallique du titane (élément de transition) se retrouve dans la structure électronique générale du TiN avec toutefois un caractère covalent (dû à l'interaction des orbitales 3d du titane et 2p de l'azote ainsi qu'à l'interaction des orbitales 3d du titane entre elles) et ionique (dû à un transfert électronique de Ti vers N, résultant d'une électronégativité de 1,5 pour Ti contre 3,0 pour N [1]).

► Propriétés macroscopiques du TiN

Le nitrure de titane est réputé pour présenter une dureté élevée, une faible énergie d'interface avec les métaux (bonne adhérence sur substrat métallique), une faible énergie de surface libre (antiadhésif), une stabilité thermique élevée (réfractaire), une résistance à l'oxydation élevée (oxydation possible à partir de 800°C à l'air) ainsi qu'à la corrosion (légère attaque par les solutions acides). Il constitue de plus une couche barrière efficace contre la diffusion des métaux. Il est cependant fragile.

Sa température de fusion est de 3290 °C (TiN stoechiométrique) et sa résistivité électrique de $2,5 \cdot 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ [2].

► Diagramme de phase du système Ti - N

Le domaine d'existence du TiN s'étale, pour les températures de l'ordre de 500 à 1000°C, d'environ 40 at.% d'azote à environ 60 at.% d'azote.

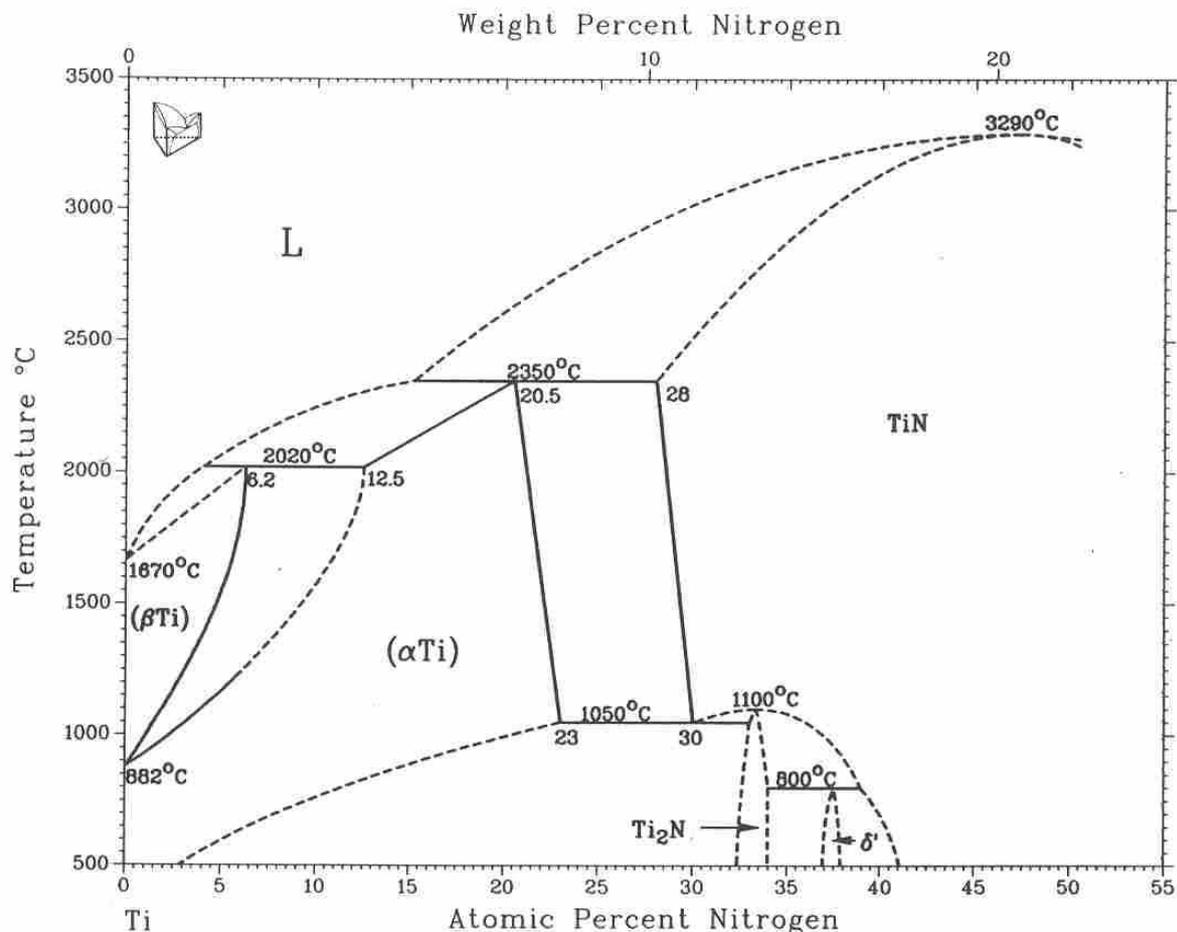


Figure A4-2 Diagramme de phase du système Ti-N (d'après [3])

[1] J.A. Montes de Oca Valero, Thèse de Doctorat de l'Université Bordeaux 1 (2002) n° 2582

[2] H Holleck, J. Vac. Sc. Technol. A 4 (1986) 2661

[3] Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Ed. (1990) American Soc. for Metals International

**EXEMPLE DE PROCEDURE COMPLETE
DE CARACTERISATION D'UNE POPULATION
DE PARTICULES CATALYTIQUES**

► **Image MEB initiale**

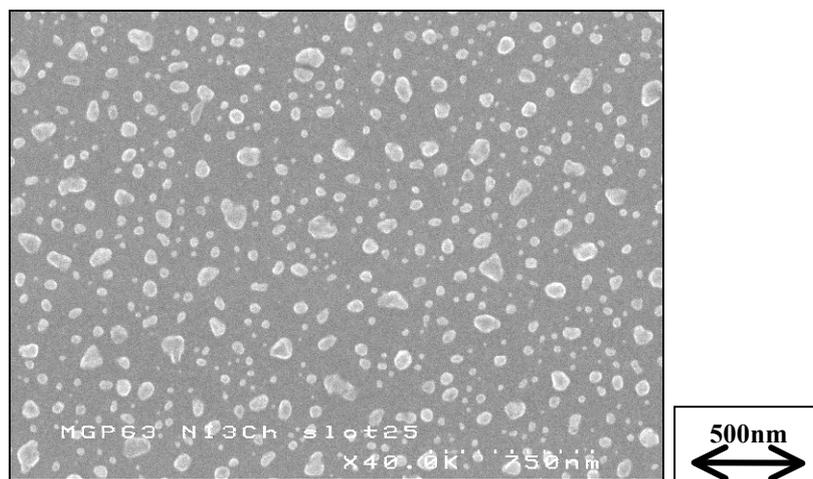


Figure A5-1 Image initiale (grandissement 40kx)

Conditions d'observation :

- Angle de tilt : 0°,
- Distance de travail : 7mm,
- Grandissement : 40kx (100kx pour les plus petites particules, 10kx pour les plus grosses).

Format numérique de l'image :

- Type de fichier : .tif,
- Définition : 676 x 490 pixels²,
- Résolution : 4,5 x 4,5 nm²/pixel pour un grandissement de 40kx (1,1 x 1,1 nm²/pixel pour un grandissement de 100kx et 11,9 x 11,9 nm²/pixel pour un grandissement de 10kx),
- Profondeur : 16bits (256 niveaux de gris).

► **Modification de la dynamique des niveaux de gris**

Cette opération consiste à ré attribuer les 256 niveaux de gris disponibles aux niveaux effectivement présents sur l'image. L'effet d'un tel traitement est une amélioration du contraste.

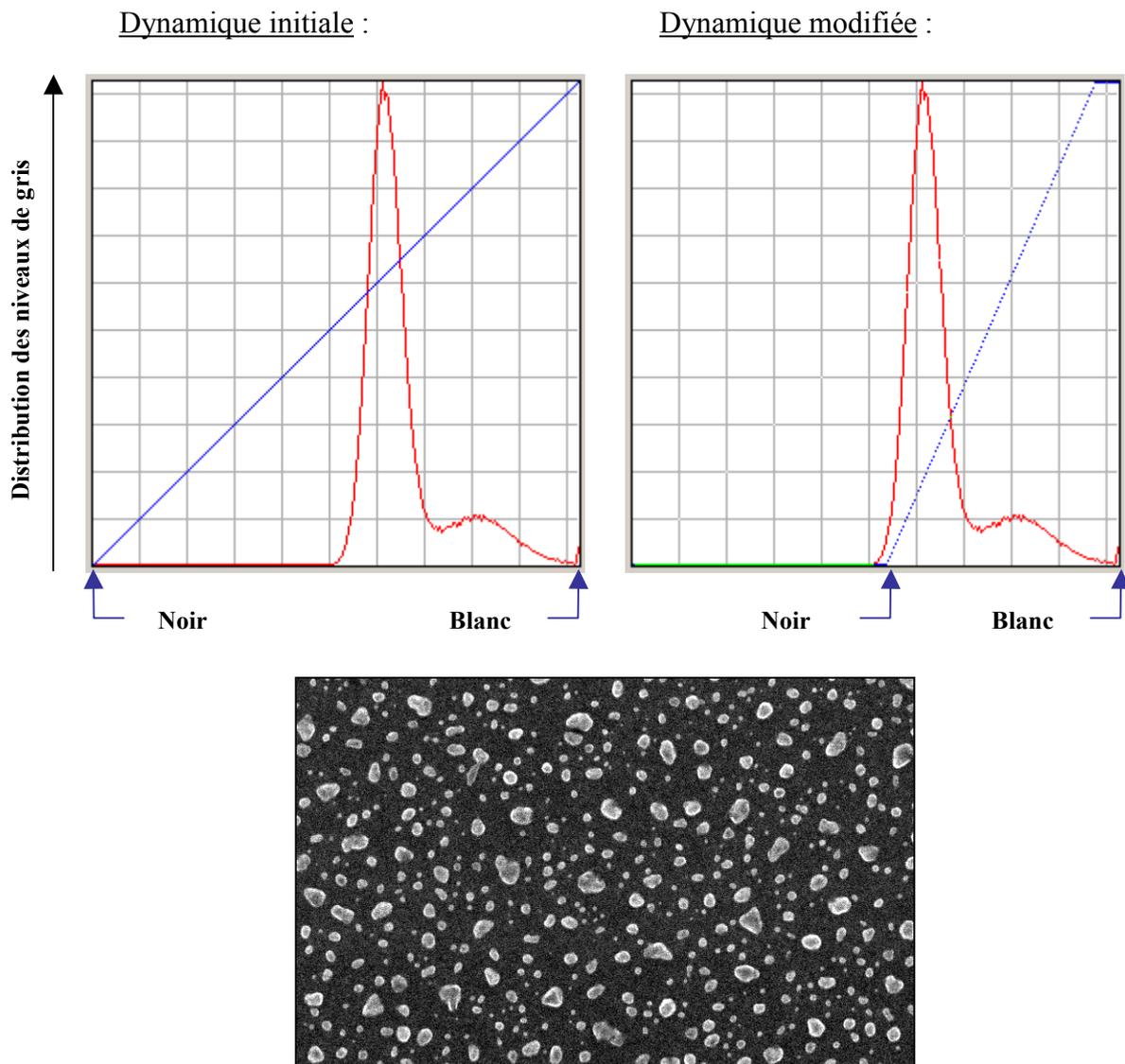


Figure A5-2 Dynamique des niveaux de gris avant et après modification et image après modification de la dynamique des niveaux de gris.

► Filtre médian

Le filtrage médian consiste à remplacer le niveau de gris de chaque pixel par la valeur médiane des niveaux de gris de son voisinage immédiat : les niveaux de gris du pixel central et des ses 8 plus proches pixels voisins (pixels adjacents) sont triés par ordre croissant et la cinquième valeur est la valeur médiane. Ce filtre permet d'améliorer le rapport signal/bruit par réduction du bruit impulsionnel.

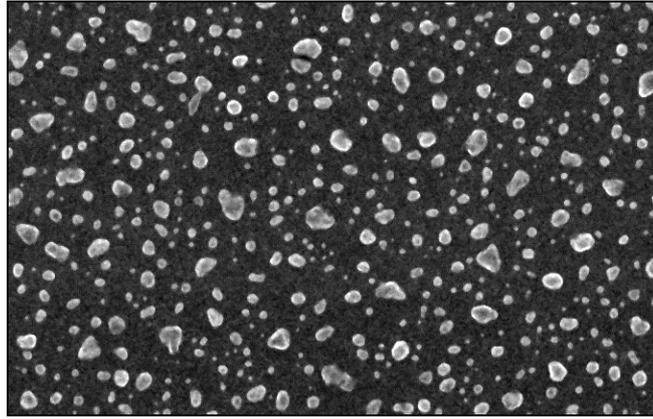


Figure A5-3 Image après application du filtre médian

► Définition du seuil de détection

Afin de distinguer le substrat et les particules à détecter, il est nécessaire de définir un seuil de niveau de gris en deçà duquel (pixels sombres) les pixels correspondent au substrat et au-delà duquel (pixels clairs) les pixels correspondent au particules. Ce seuil est défini manuellement à partir de l'histogramme des niveaux de gris et en comparant le résultat à l'image initiale.

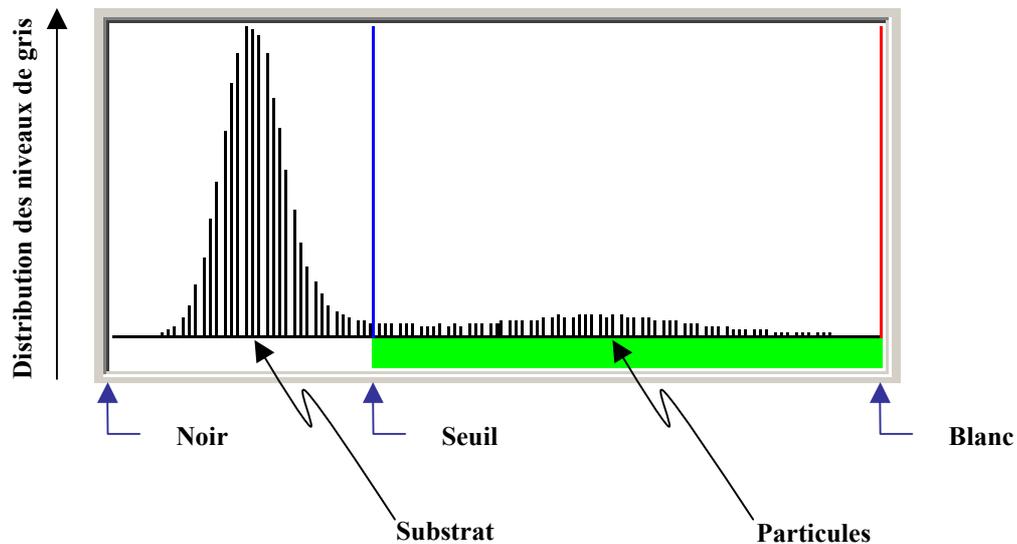


Figure A5-4 Positionnement du seuil de détection sur l'histogramme des niveaux de gris.

► Détection

Une fois le seuil de détection défini, la détection automatique de particules est lancée. Les paramètres de détection sont :

- Exclusion des particules tronquées par les bords d'image,
- Remplissage des 'trous' dans les particules,
- Exclusions des 'particules' de taille inférieure à 4 pixels.

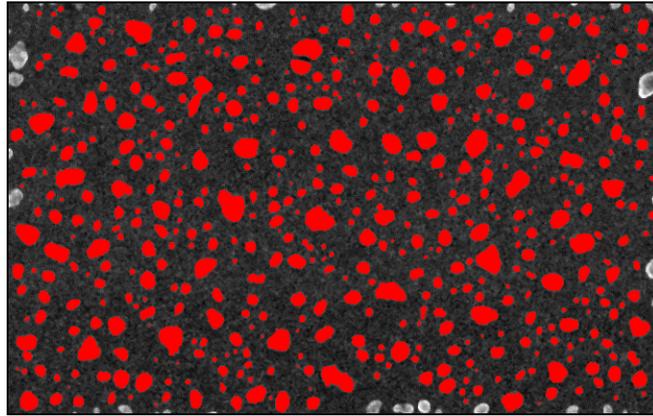


Figure A5-5 Image après application du filtre médian avec, en surimpression, les particules détectées.

Le diamètre moyen de chaque particule détectée et la densité surfacique de particules détectées sur l'image sont alors automatiquement mesurées.

► **Exploitation des mesures de diamètre de particules**

Afin de moyenniser les éventuelles variations de population de particules, la procédure qui vient d'être décrite est appliquée à quatre images de la surface de l'échantillon. Les mesures de diamètre de particules sont alors représentées dans un diagramme de probabilité normale : les données expérimentales sont ordonnées et tracées en fonction de l'inverse de la fonction de probabilité cumulée normale centrée réduite ($F^{-1}(N(0,1))$). Lorsque le graphe ainsi obtenu est correctement ajusté par une droite, les données obéissent à une loi de probabilité normale (gaussienne). Lorsque, comme c'est le cas pour les particules catalytiques étudiées, c'est une fonction exponentielle qui permet d'ajuster correctement le graphe obtenu, c'est une loi de probabilité log-normale qui décrit la distribution des données.

L'équation de l'ajustement exponentiel ($y = \mu \exp(\sigma x)$) fournit les paramètres de la distribution log-normale des données : valeur moyenne (μ) et écart type (σ).

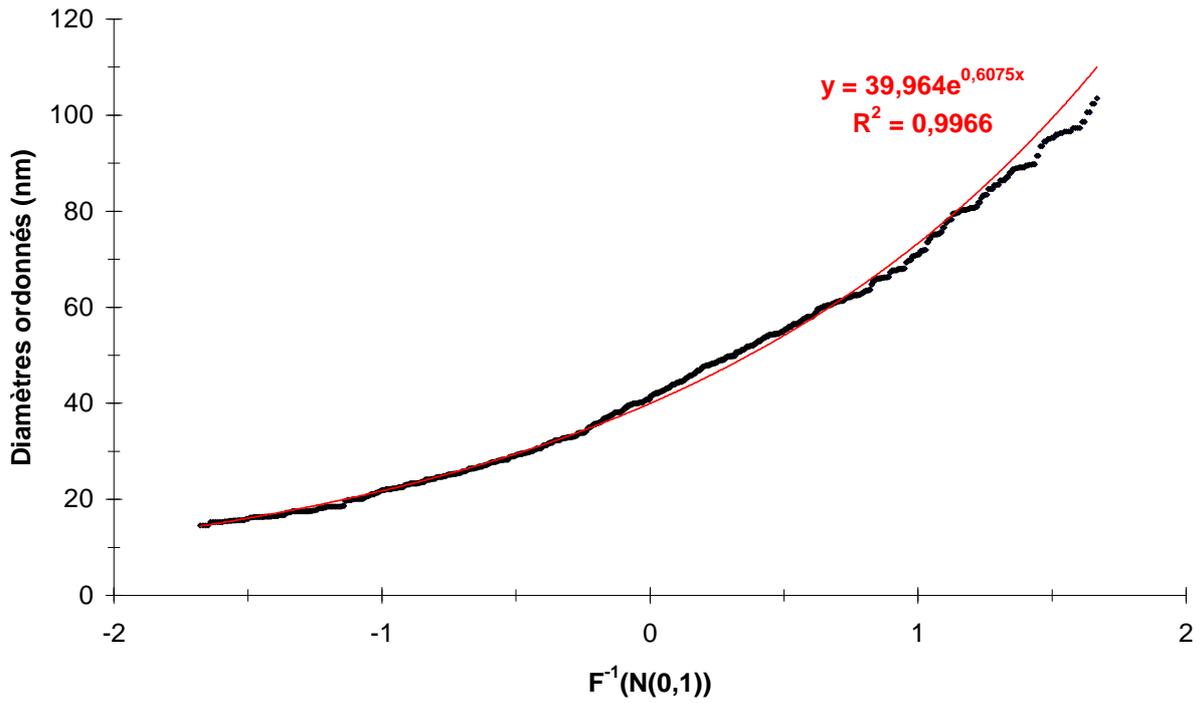


Figure A5-6 Diagramme de probabilité normale des mesures de diamètre de particule et ajustement exponentiel associé.

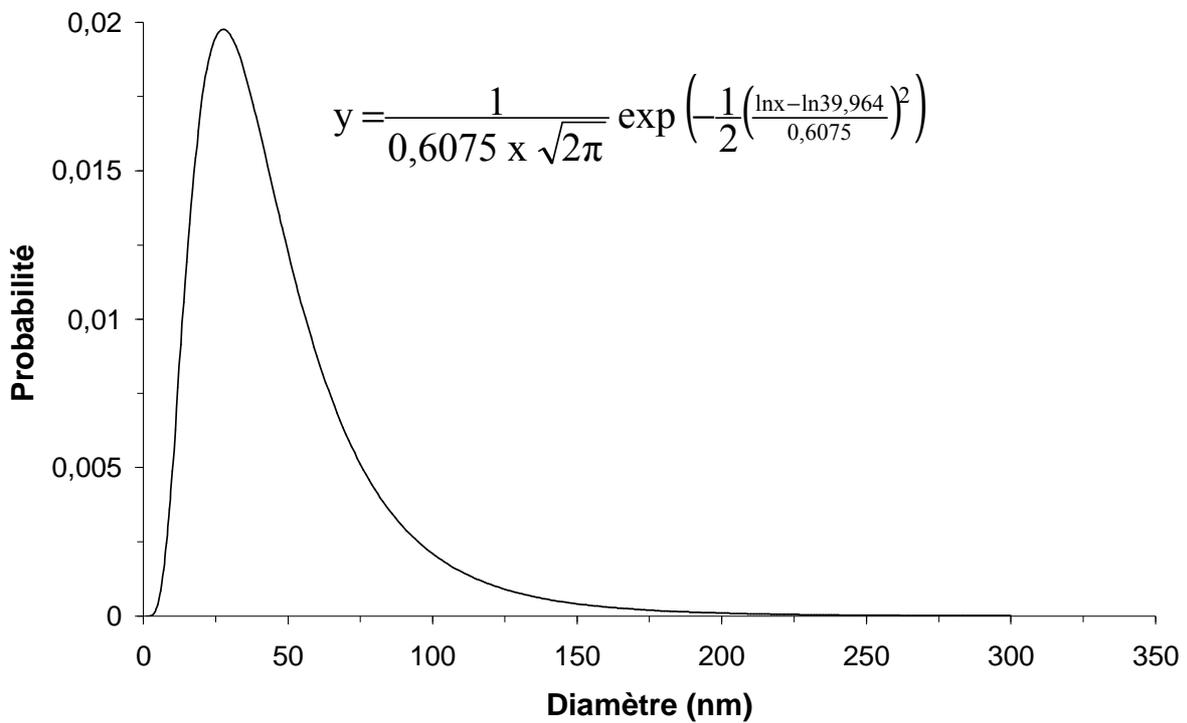


Figure A5-7 Distribution log-normale (normalisée) des diamètres de particules mesurés.

► Validation de la méthode

N.B. : Cette rubrique a été ajoutée suite à une remarque émise dans l'un des rapports de thèse.

Une comparaison de l'histogramme des diamètres de particules mesurés (pour des classes de diamètres de largeur 1nm) avec la distribution log-normale obtenue (non normalisée) permet de s'assurer de la validité de cette méthode d'exploitation des données.

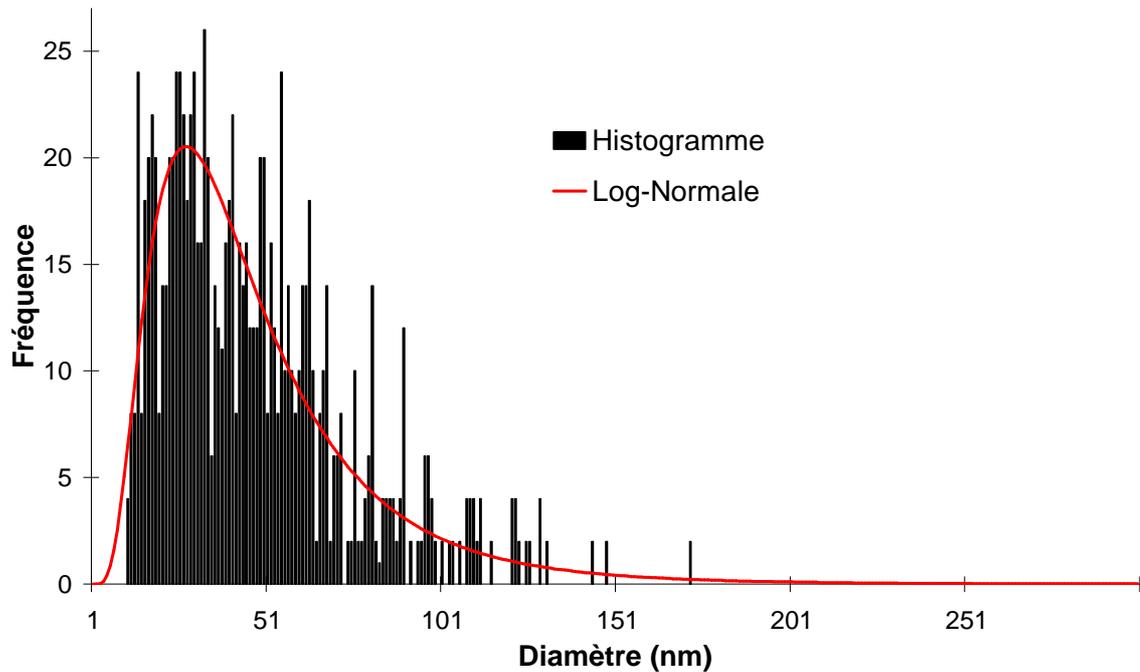


Figure A5-8 Histogramme des diamètres de particules mesurés et distribution log-normale retenue pour caractériser la population de particules.

ANNEXE 6

DETAIL DES CALCULS DU CHAPITRE 2 POUR UNE PARTICULE SUPPORTEE A L'EQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

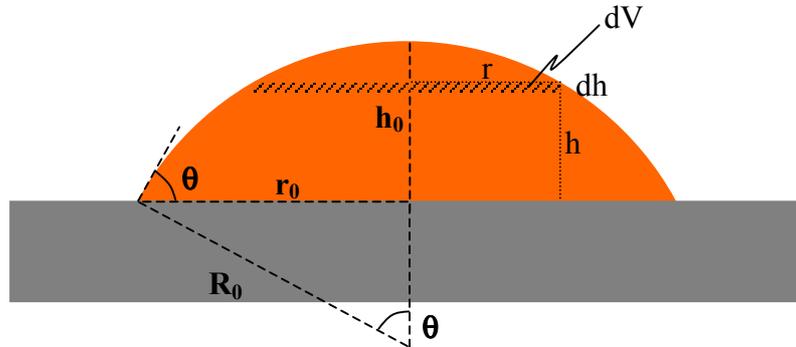


Figure A6-1 Schéma d'une particule supportée à l'équilibre thermodynamique, caractérisée par un angle de mouillage θ , un rayon r_0 et une surface hémisphérique.

► Calcul du volume de particule

Avec les notations de la figure ci-dessus, un élément de volume s'écrit :

$$dV = \pi r^2 dh$$

D'autre part on a :

$$R_0^2 = r^2 + (R_0 - h)^2 \quad (1)$$

En différenciant cette relation on obtient :

$$0 = 2rdr - 2(R_0 - h)dh$$

d'où :

$$dh = \frac{2rdr}{2(R_0 - h)}$$

et en utilisant à nouveau l'expression (1) :

$$dh = \frac{rdr}{\sqrt{R_0^2 - r^2}}$$

On a donc :

$$dV = \frac{\pi r^2}{\sqrt{R_0^2 - r^2}} r dr$$

que l'on peut écrire :

$$dV = \frac{\pi}{2} \frac{r^2}{\sqrt{R_0^2 - r^2}} dr^2$$

ou encore :

$$dV = \frac{\pi}{2} R_0^3 \frac{(r/R_0)^2}{\sqrt{1 - (r/R_0)^2}} d(r/R_0)^2$$

On en déduit que le volume recherché s'écrit :

$$V = \frac{\pi}{2} R_0^3 \int_0^{(r_0/R_0)^2} \frac{u}{\sqrt{1-u}} du$$

que l'on peut exprimer :

$$V = \frac{\pi}{2} R_0^3 \left(\int_0^{(r_0/R_0)^2} \frac{u-1}{\sqrt{1-u}} du + \int_0^{(r_0/R_0)^2} \frac{1}{\sqrt{1-u}} du \right) \quad (2)$$

La première intégrale apparaissant dans l'expression (2) peut être calculée comme suit :

$$\begin{aligned} A &= \int_0^{(r_0/R_0)^2} \frac{u-1}{\sqrt{1-u}} du \\ A &= \int_0^{(r_0/R_0)^2} \frac{1-u}{\sqrt{1-u}} d(1-u) \\ A &= \int_0^{(r_0/R_0)^2} \frac{1-u}{\sqrt{1-u}} d(1-u) \\ A &= \int_1^{1-(r_0/R_0)^2} x^{1/2} dx \\ A &= \left[\frac{2}{3} x^{3/2} \right]_1^{1-(r_0/R_0)^2} \end{aligned}$$

De même on peut calculer la deuxième intégrale de l'expression (2) de la façon suivante :

$$B = \int_0^{(r_0/R_0)^2} \frac{1}{\sqrt{1-u}} du$$

$$B = - \int_0^{(r_0/R_0)^2} \frac{1}{\sqrt{1-u}} d(1-u)$$

$$B = - \int_1^{1-(r_0/R_0)^2} y^{-1/2} dy$$

$$B = [2y^{1/2}]_{1-(r_0/R_0)^2}^1$$

On obtient donc l'expression suivante du volume de la particule :

$$V = \frac{\pi}{2} R_0^3 \left(\frac{2}{3} \left(1 - (r_0/R_0)^2 \right)^{3/2} - \frac{2}{3} + 2 - 2\sqrt{1 - (r_0/R_0)^2} \right)$$

Or on a :

$$R_0^2 = r_0^2 + (R_0 - h_0)^2$$

d'où :

$$\left(\frac{r_0}{R_0} \right)^2 = 1 - \left(\frac{R_0 - h_0}{R_0} \right)^2$$

et, d'autre part :

$$R_0 \cos \theta = R_0 - h_0$$

On en déduit :

$$\left(\frac{r_0}{R_0} \right)^2 = 1 - \cos^2 \theta$$

et l'expression du volume devient donc :

$$V = \pi R_0^3 \left(\frac{1}{3} \cos^3 \theta + \frac{2}{3} - \cos \theta \right)$$

Enfin, on a aussi :

$$R_0 \sin \theta = r_0$$

ce qui permet finalement d'obtenir l'expression :

$$V = \frac{\pi r_0^3}{\sin^3 \theta} \left(\frac{1}{3} \cos^3 \theta + \frac{2}{3} - \cos \theta \right)$$

► **Calcul de la distance minimale de diffusion de surface pour obtenir une particule à l'équilibre**

D'après la figure 2-2-3 du chapitre 2 et la figure A6-1 ci-dessus, la distance l_{\min} que l'on cherche à exprimer vérifie :

$$l_{\min} = \sqrt{R^2 + h_0^2}$$

Or on a :

$$R_0 \cos \theta = R_0 - h_0$$

c'est à dire :

$$h_0 = R_0(1 - \cos \theta)$$

Par ailleurs, on a aussi :

$$R_0 \sin \theta = r_0$$

On obtient donc :

$$h_0 = \frac{r_0}{\sin \theta} (1 - \cos \theta)$$

d'où finalement :

$$l_{\min} = \sqrt{R^2 + \left(r_0 \frac{1 - \cos \theta}{\sin \theta} \right)^2}$$

ANNEXE 7

BIBLIOGRAPHIE SUR L' ALIGNEMENT DE NANOTUBES DE CARBONE PAR UN CHAMP ELECTRIQUE

► Croissance CVD de nanotubes en présence d'un champ électrique

Réf.	Conditions de croissance	Type de structure carbonée	Intensité et fréquence du champ	Sens du champ	Résultat	Remarques
[1]	900°C CH ₄ + H ₂ 4min	SWNT Ø≈2nm L≈10-20µm	0 à 3V/µm DC	Latéral	Alignement latéral dès 0.13V/µm	Augmentation de l'alignement jusqu'à 0.5V/µm puis stabilisation
			0.25V/µm p. to p. 30MHz		Alignement latéral	Alignement identique au mode DC
[2]	800°C CH ₄ +Ar 300Torr 15min Co 5nm	MWNT Ø≈80nm L≈400nm	0.03V/µm DC	Haut	Alignement vertical	Pas de croissance sans polarisation (enrobage)
				Bas	Pas d'alignement	
[3]	900°C CH ₄ +H ₂ +C ₂ H ₄ 2min Al ₂ O ₃ +Fe+Mo	SWNT	0 à 2V/µm DC	Latéral	Alignement latéral dès 0.3V/µm	Augmentation de l'alignement jusqu'à 1V/µm puis stabilisation
[4]	800°C C ₂ H ₄ +H ₂ +Ar 10min Fe ou Fe _x O _y	SWNT Ø≈3-5nm L≈1-2µm	4V/µm DC	Latéral	Alignement latéral	Alignement systématique des tubes de longueur >1µm mais pas des tubes de longueur <1µm
[5]	750°C C ₂ H ₂ +? 50Torr Co 100nm	MWNT Ø≈20nm	0 à 5V/µm DC	Latéral	Alignement latéral dès 2.5V/µm	Le contact avec le substrat empêche l'alignement
[6]	900°C CH ₄ 4min Fe 1nm	SWNT	0.5V/µm DC	Latéral	Alignement latéral	

► **Alignement de nanotubes par un champ électrique post-croissance**

Réf.	Type de structure carbonée	Type de support	Intensité et fréquence du champ	Sens du champ	Résultat	Remarques
[7]	MWNT Arc Ø≈5-20nm L≈1-5µm	Suspension dans isopropanol	? V/µm DC	Latéral	Alignement latéral	Agrégation sur la cathode
[8]	MWNT Arc Ø≈5-20nm L≈1-5µm	Suspension dans isopropanol	0.22 V/µm rms 10Hz	Latéral	Alignement latéral	Agrégation sur la cathode Alignement amélioré pour les MWNT les plus longs
			0.22 V/µm rms 10MHz		Alignement latéral amélioré	
[9]	SWNT Ø≈ ? L≈ ?	Suspension dans éthanol	0.4V/µm p. to p. 5MHz	Latéral	Alignement latéral	Alignement dégradé pour fréquences ou intensités inférieures
			0.4V/µm DC	Latéral	Pas d'alignement	Agrégation sur la cathode
[10]	Bundles SWNT HiPCO Ø≈6-20nm L≈1-20µm	Suspension dans ODCB+ CHCl ₃	2V/µm p. to p. 4MHz	Latéral	Alignement latéral	Les SWNT en interaction avec l'ODCB sont chargés (+) Peu d'influence de la fréquence dans la gamme 10 ⁴ -10 ⁶ Hz
[11]	MWNT CVD Ø≈35nm L=1.75µm	MWNT individuel sur support plan	7V/µm DC	Haut ou Bas	Alignement réversible I=0	Polarisation d'une pointe en W au dessus du MWNT dans Meb
	Ø≈35nm L=0.5µm		40V/µm DC	Bas	Alignement irréversible I=400nA	
[12]	Bundles SWNT Arc Ø≈10-15nm L≈2-4µm	Suspension dans éthanol ou DMF	0.25V/µm DC	Latéral	Alignement latéral	Alignement amélioré pour champs plus intenses Agrégation sur l'anode
[13]	Bundles SWNT Arc Ø≈10-15nm L≈3-5µm	Suspension dans solvant	? AC et DC	Latéral	Alignement	Alignement amélioré en mode AC
[14]	Bundles SWNT Ø≈25-30nm L≈2-5µm	Suspension dans éthanol Pas de catalyseur	15V/µm p. to p ; 2MHz	Latéral	Alignement	Conditions de champ non critiques pour alignement tant que f>100kHz et E>5Vµm

► Références

-
- [1] Y.G. Zhang *et al.*, APL 79 (2001) 3155
 - [2] Y. Avigal *et al.*, APL 78 (2001) 2291
 - [3] Y. Ural *et al.*, APL 81 (2002) 3464
 - [4] E. Joselevich *et al.*, Nano Letter 2 (2002) 1137
 - [5] Y.T. Jang *et al.*, Solid State Comm. 126 (2003) 305
 - [6] H.B. Peng *et al.*, APL 83 (2003) 4238
-
- [7] K. Yamamoto *et al.*, Jap. J. of Applied Physics 35 (1996) L-917
 - [8] K. Yamamoto *et al.*, J. of Physics D : Applied Physics 31 (1988) L-34
 - [9] X.Q. Chen *et al.*, APL 78 (2001) 3714
 - [10] M. Diehl *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 41 (2002) 353
 - [11] Y. Wei *et al.*, APL 79 (2001) 4527
 - [12] M. Senthil Kumar *et al.*, Solid State Electronics 47 (2003) 2075
 - [13] M. Senthil Kumar *et al.*, Chem. Phys. Lett. 383 (2004) 235
 - [14] Z. Chen *et al.*, JVST B 22 (2004) 776

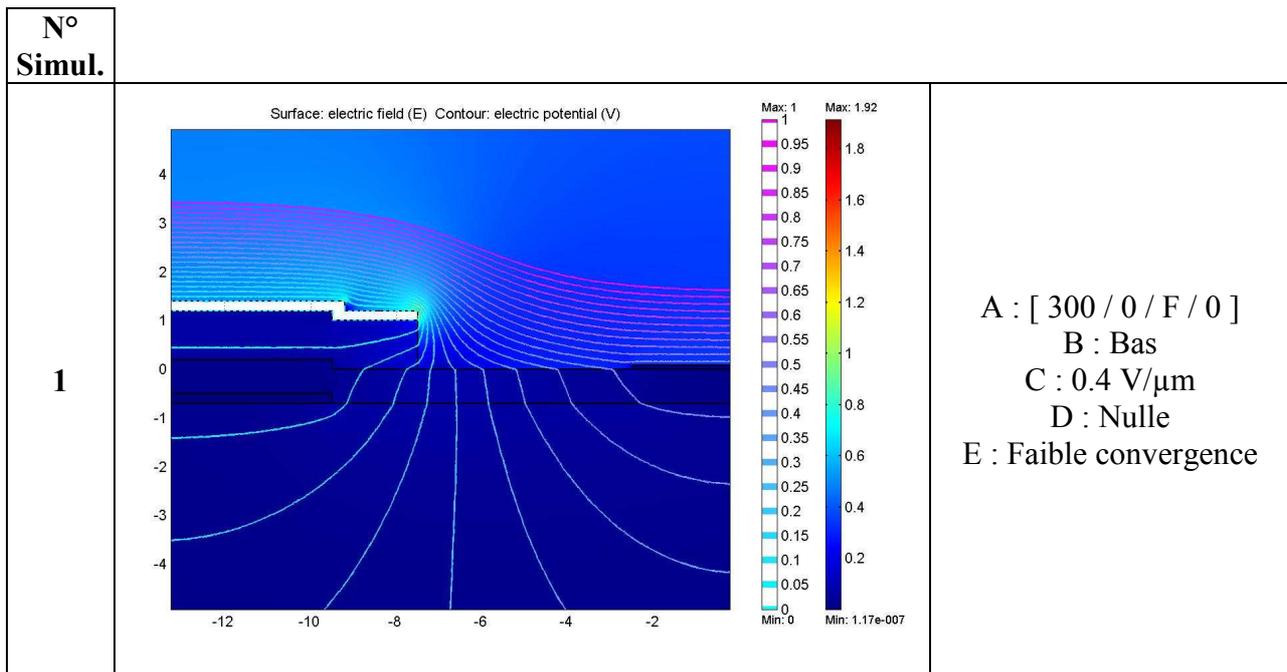
ANNEXE 8

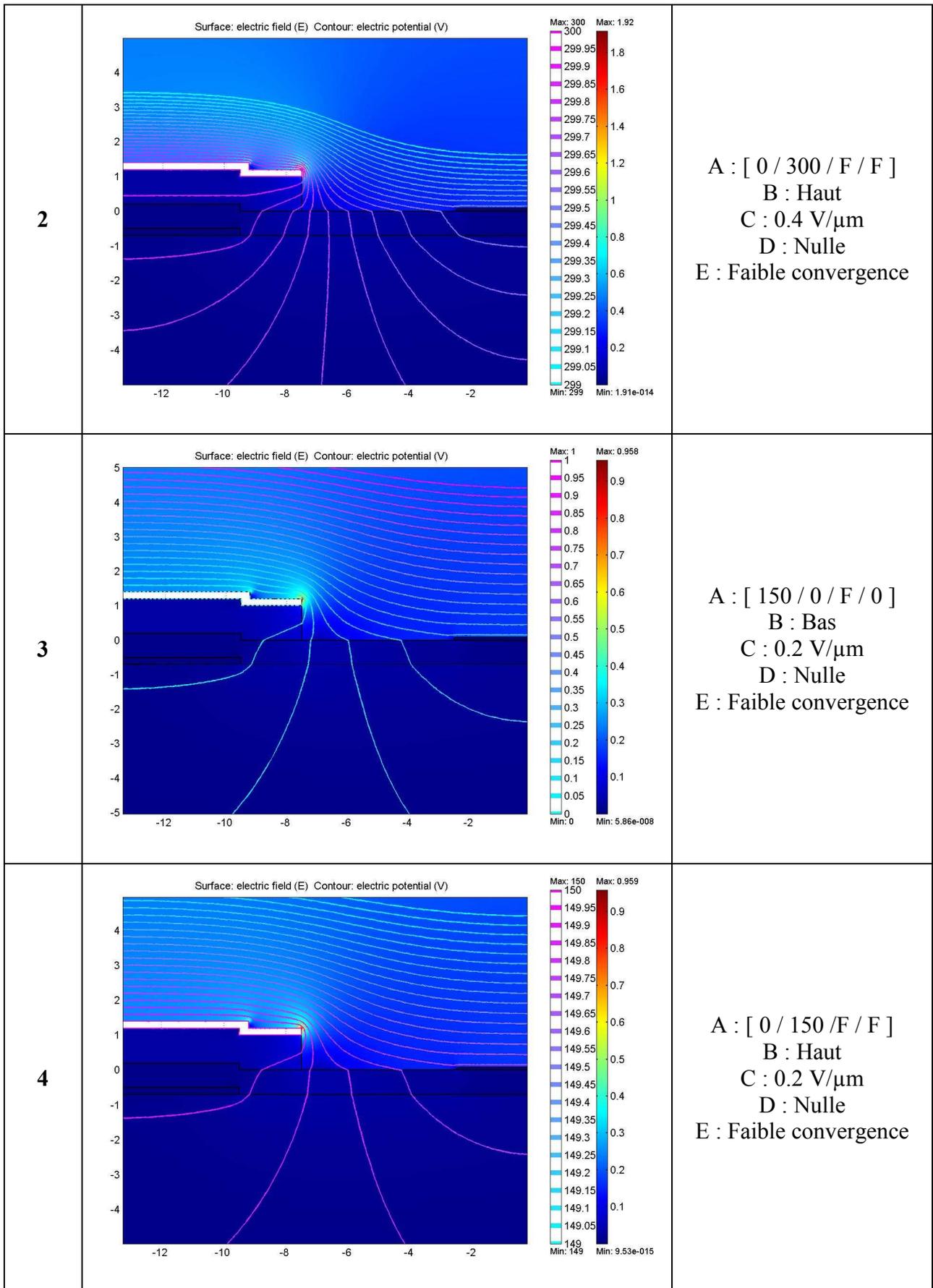
RESULTATS COMPLETS DES SIMULATIONS ELECTROSTATIQUES

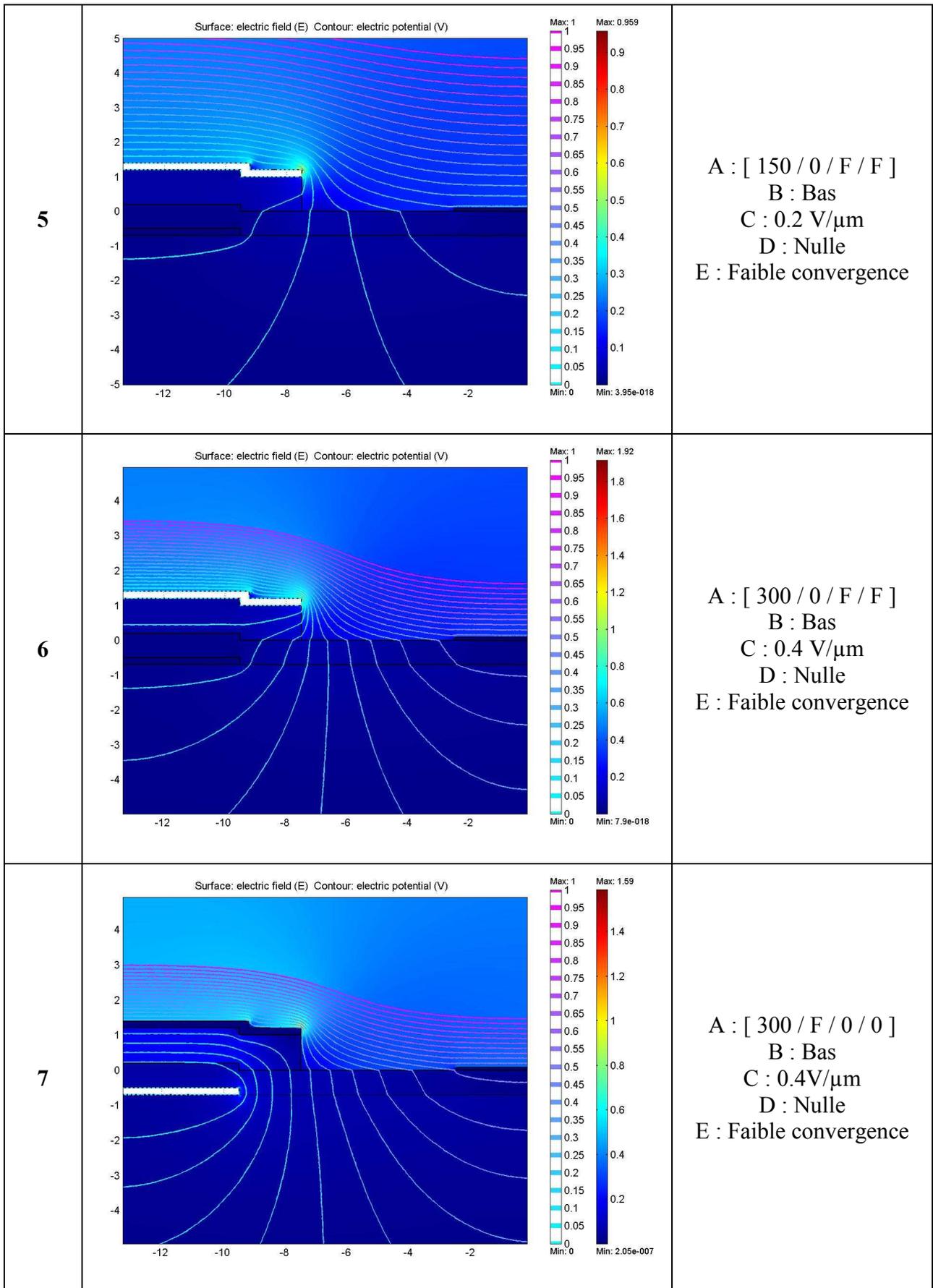
► Conventions de présentation des résultats

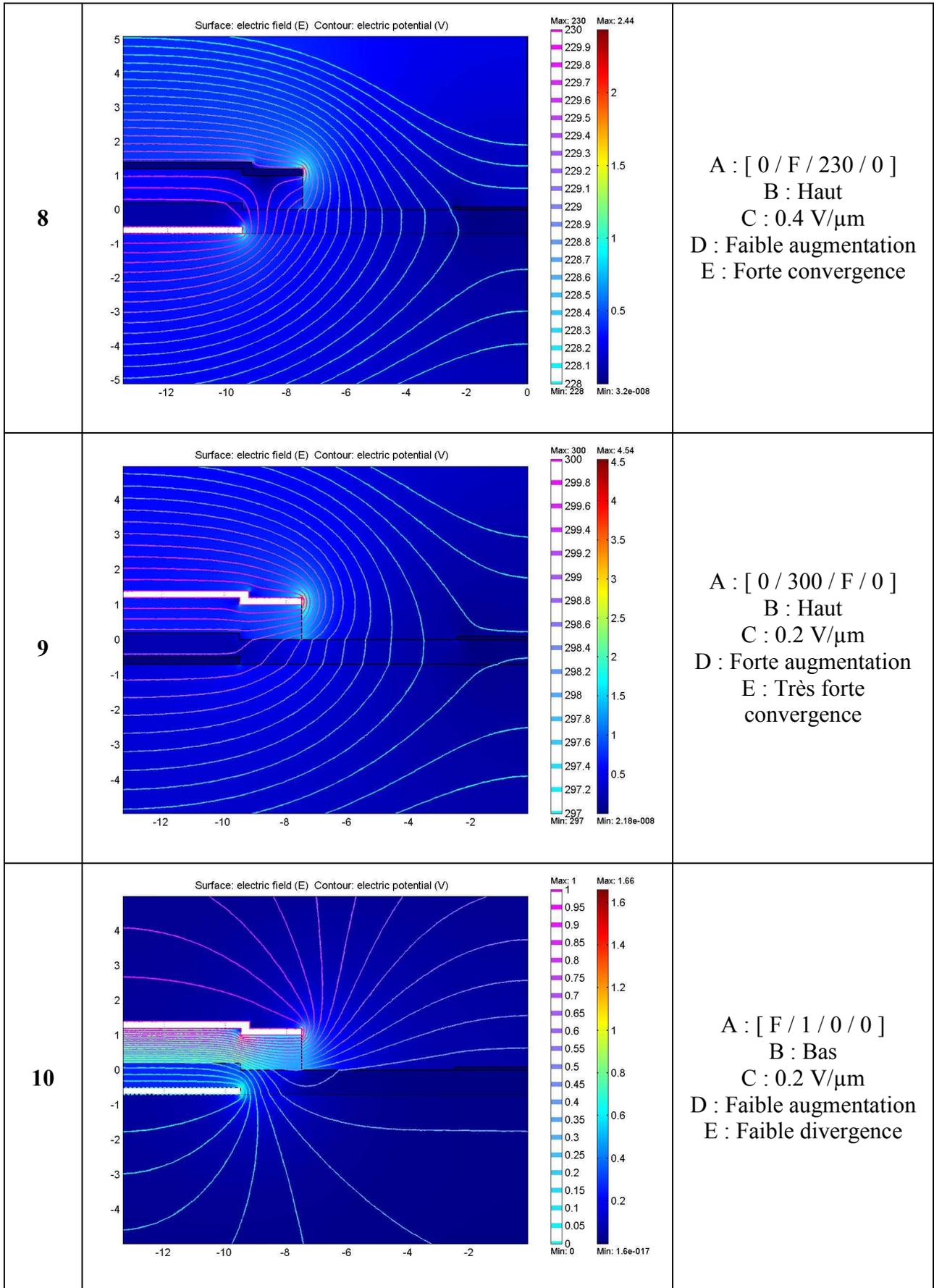
La couleur de fond représente l'intensité du champ électrique. Les lignes représentent les iso-potentiels. Les échelles de couleurs et de potentiels sont indiquées à droite des graphes. Les zones blanches sont associées aux conducteurs polarisés et sont des zones où le calcul n'a volontairement pas été effectué (champ nul dans les conducteurs). Les axes X et Y sont gradués en μm . Les paramètres A,B,C,D et E désignent : - A - la configuration de la polarisation [Grillage / Grille / Cathode / Sole] ; les potentiels sont exprimés en volts ; les conducteurs flottants sont désignés par la lettre F, - B - le sens du champ au niveau de la zone de croissance, - C - l'intensité du champ au niveau de la zone de croissance, - D - l'évolution de l'intensité du champ de part et d'autre de la zone de croissance, - E - l'évolution de la direction du champ de part et d'autre de la zone de croissance.

► Configuration de la polarisation et résultat de la simulation électrostatique correspondante

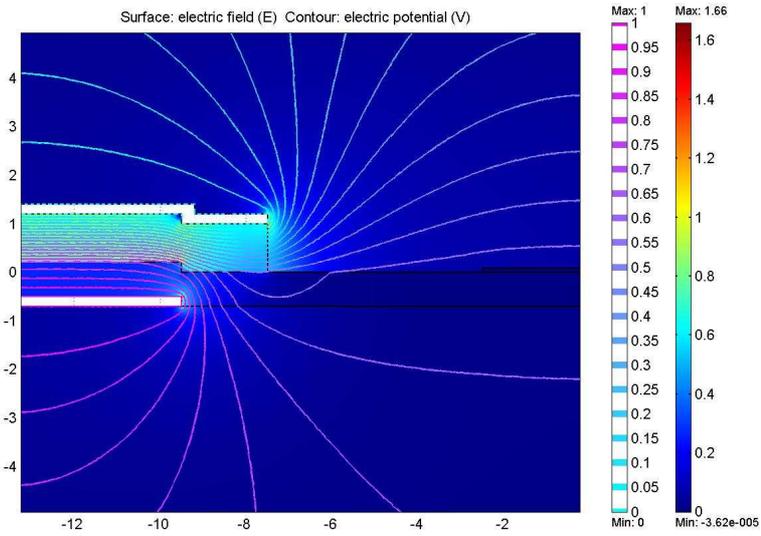








11



A : [F / 0 / 1 / 0]
B : Haut
C : 0.2 V/ μ m
D : Faible augmentation
E : Faible divergence

ANNEXE 9

‘Density control of carbon nanotubes and filaments films by wet etching of catalyst particles and effects on field emission properties’

Carbon 12 (2005) 2441-2452

