



HAL
open science

Synthèse in-situ et caractérisation de nanotubes de carbone individuels sous émission de champ

Mickaël Marchand

► **To cite this version:**

Mickaël Marchand. Synthèse in-situ et caractérisation de nanotubes de carbone individuels sous émission de champ. Autre [cond-mat.other]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2009. Français. NNT : 2009LYO10198 . tel-00466604v2

HAL Id: tel-00466604

<https://theses.hal.science/tel-00466604v2>

Submitted on 29 Mar 2012

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.

N° d'ordre : 198-2009

Année 2009

THESE DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Délivrée par

Université Claude Bernard  Lyon 1

Ecole doctorale "Physique et Astrophysique"

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

soutenue publiquement le **Lundi 16 Novembre 2009**

SYNTHÈSE IN-SITU ET CARACTÉRISATION DE NANOTUBES DE CARBONE INDIVIDUELS SOUS ÉMISSION DE CHAMP

Par : **Mickaël MARCHAND**

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures

Directeur de thèse : Stephen Purcell
Co-directeur de thèse : Catherine Journet

Membres du jury :

- PRÉSIDENT DU JURY : Lydéric Bocquet
- RAPPORTEUR EXTERNE : Emmanuel Flahaut
- RAPPORTEUR EXTERNE : Jean Dijon
- EXAMINATEUR : Annick Loiseau
- EXAMINATEUR : Pierre Petit
- EXAMINATEUR : Pierre Legagneux

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire LPMCN au sein de l'équipe Physique des Nanostructures et Emission de Champ. C'est pourquoi je voudrais tout d'abord remercier successivement Alain Perez et Jean-Louis Barrat de m'avoir accueilli dans ce laboratoire depuis mes stages de Master jusqu'à la fin de mes études.

Je remercie Lydéric Bocquet de m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse et de s'être intéressé, même de loin, à l'avancée de mes travaux au cours de ces trois dernières années. Je tiens à remercier Emmanuel Flahaut et Jean Dijon d'avoir accepté d'être les deux rapporteurs de ce manuscrit mais également les autres membres du Jury, Annick Loiseau, Pierre Legagneux et Pierre Petit. Merci pour leurs remarques et leurs conseils judicieux et un merci spécial à Annick Loiseau, pour son intérêt constant sur cette thèse et pour nous avoir donné la possibilité de présenter l'ensemble de ces travaux prochainement au MRS devant la communauté internationale.

A l'image d'une thèse qui débute où le jeune doctorant est un peu perdu dans l'immensité des tâches à définir et à accomplir, je ne sais pas exactement par quelles personnes continuer. Plusieurs personnes me viennent à l'esprit, chacune ayant apporté une contribution significative dans le déroulement de cette thèse.

Puisqu'il en faut une première, je tiens d'une part à remercier mon chef d'équipe et "directeur officiel" de thèse Steve Purcell pour m'avoir laissé une grande autonomie au cours de ce projet "à risque". Je le remercie notamment pour s'être impliqué dans l'écriture et l'analyse de nos résultats principaux mais aussi sa diffusion auprès de la communauté internationale des nanotubes. Je suis particulièrement fier d'avoir contribué à lui faire obtenir " les plus beaux résultats de sa carrière scientifique à l'heure actuelle. "

Je remercie aussi mes autres collaborateurs de l'équipe qui ont participé à ce projet et notamment Jean-Michel Benoit pour le soutien qu'il a apporté à mon sujet de recherche et son aide précieuse dans l'analyse de mes résultats. En particulier, je le remercie pour les nombreuses heures qu'il a consacrées à synthétiser puis à coller des nanotubes au début de ma troisième année de thèse et qui ont contribué grandement aux résultats présentés dans les deux derniers chapitres de mon manuscrit. Enfin, je le remercie aussi pour l'aide apportée avec mes enseignements de monitorat lorsque la surcharge de travail me guettait mais aussi pour les discussions très générales échangées autour d'un verre notamment en conférences.

Et comment ne pas remercier Catherine Journet, ma " directrice officieuse " sans qui tout simplement cette thèse n'aurait pas pu voir le jour. Je lui dois énormément notamment dès les premières minutes où elle m'a accepté en tant que stagiaire de Master. Elle a su me redonner l'envie d'étudier et de découvrir le monde de la recherche à un

moment crucial de mon avenir. Puis au cours de ces cinq années de collaboration, elle a toujours été à l'écoute et a toujours témoigné une précieuse attention dans ce que je faisais au quotidien. J'ai toujours eu cette impression d'avoir en permanence une personne pour me défendre et me soutenir dans cette aventure longue et périlleuse même dans les moments les plus délicats. C'est pourquoi je souhaiterais sincèrement lui exprimer tout ma gratitude à son égard. Merci pour tout le travail qu'elle a du accomplir notamment au cours de cette dernière année. La fin de cette thèse nous oblige forcément à nous éloigner mais j'espère profondément avoir cette chance de pouvoir retravailler un jour avec elle car je ne retiens que des choses positives. Donc Cathy à mon tour, merci pour tout et très bonne continuation à toi pour la suite !

Je remercie aussi tous mes collègues de bureau, thésards et post-docs et particulièrement Vincent pour les nombreuses discussions qui sortaient du cadre de la physique pure et qui nous ont permis de garder un pied avec la réalité dans nos passions communes. Je te remercie aussi de m'avoir relevé ce jour-là où je t'ai provoqué une grosse frayeur sans le vouloir.

J'exprime aussi tous mes remerciements à Dominique Guillot, l'un des éléments moteurs de notre équipe, sans qui mon dispositif expérimental n'aurait pu être conçu dans les meilleurs délais. Merci pour sa disponibilité dès que j'avais vraiment besoin de ses mains expertes pour la conception de pièces mécaniques délicates. Et puis encore merci pour ce baptême de plongée même si l'obscurité du lieu nous avait rattrapé ce jour là.

Merci aussi à tout le personnel du laboratoire : secrétaires, techniciens, ingénieurs, électroniciens, femmes de ménages, indispensables au laboratoire et que l'on ne remercie jamais assez. Je tenais à leur dire que j'ai été très sensible à leur gentillesse mais aussi à leur grande disponibilité tout au long de cette thèse.

Et puis un grand merci à tous les enseignants chercheurs avec qui j'ai pu collaborer au cours de mon monitorat. J'ai passé d'excellents moments en leur compagnie notamment lors de nombreuses séances de travaux pratiques.

Il est maintenant venu le temps de remercier l'ensemble de mes proches. Je voudrais remercier mes parents qui m'ont toujours encouragé et soutenu moralement (mais aussi financièrement !) tout au long de ces longues études. Je remercie aussi mon frère Manu mais aussi ma sœur Mélanie qui a toujours témoigné un très grand intérêt pour mes études et qui a toujours su me prodiguer de précieux conseils à des moments très importants de mon parcours universitaire. Je lui souhaite plein de bonnes choses dans sa future carrière de chercheur en biologie qu'elle poursuit à l'heure actuelle avec cette expérience enrichissante à l'étranger. Et puis n'oublions pas qu'à nous 3 réunis, notre "bac+21" doit certainement rendre heureux et fiers nos parents donc profitons-en pour leur remercier une fois de plus de nous avoir permis à chacun la possibilité de faire ces différentes études.

Je remercie aussi tous les autres membres de ma famille, restés dans les Vosges, et qui se sont toujours intéressés à l'avancée de mes travaux malgré la distance qui nous séparerait. Merci aussi à la belle famille, Sandrine, David, Jean-Louis, Nadine, grands-parents, oncles, tantes (et tous les autres que j'oublie involontairement) rencontrés pour la plupart juste avant le début de cette thèse. Merci pour votre gentillesse, votre intérêt et votre soutien tout au long de ces trois dernières années.

Et puis un infini merci à toi Chloé, qui a réussi à transformer ces trois années de thèse en pure bonheur. Merci pour toute l'attention que tu m'as portée, à moi et à mon travail depuis que nos chemins se sont croisés. Je te remercie infiniment pour ton soutien constant et aussi, par exemple, pour tous ces bons petits plats que tu préparais spécialement pour moi lorsque je rentrais tard le soir après une longue journée de travail ! Merci pour l'ensemble de ces petites choses que tu apportes à chaque instant de ma vie et qui me la fait apprécier doublement depuis.

Merci aussi à tous mes amis, anciens collègues de banc d'amphi qui ont suivi régulièrement mon travail sur "ces nanoteubes qui poussent" et les bons moments passés ensemble autour d'un verre à la main.

Enfin, bien que le meilleur moyen soit l'indifférence ou l'ignorance, je tenais à ... ne pas remercier les personnes qui, de près comme de loin, ont empêché le bon déroulement de cette thèse et je leur répondrai simplement : "C'est parce que la vitesse de la lumière est supérieure à celle du son que tant de gens nous paraissent brillants avant d'avoir l'air con."

TABLE DES MATIÈRES

1	Le monde des nanotubes de carbone	1
1.1	Présentation générale	2
1.1.1	Avant-propos	2
1.1.2	De la découverte des fullerènes aux nanotubes de carbone	4
1.1.3	Les nanotubes de carbone monofeuillets (SWNT)	5
1.1.4	Les nanotubes de carbone multifeuillets (MWNT)	8
1.2	Comment synthétiser les nanotubes de carbone ?	9
1.2.1	Un procédé haute température : l'arc électrique	10
1.2.2	La CVD : voie de synthèse optimale pour contrôler et sélectionner des nanotubes	11
1.3	Expertise locale en synthèse orientée de nanotubes	17
1.3.1	Croissance suspendue de SWNT en CVD	17
1.3.2	PECVD : croissance orientée de MWNT sur substrat plan	20
1.3.3	HFCVD : croissance orientée de nanotubes localisés sur pointes métalliques	29
1.4	Des mécanismes de nucléation et de croissance encore ouverts à discussion	34
1.4.1	Différents modèles proposés	34
1.4.2	Avancées récentes en visualisation de croissances <i>in situ</i>	36
1.4.3	L'apport de l'émission de champ pour la compréhension des mécanismes de croissance	40
1.5	Conclusion	41
2	L'émission de champ de nanotubes	43
2.1	Introduction historique	44
2.2	Bases Théoriques	45
2.2.1	Comment extraire les électrons d'un solide métallique ?	45
2.2.2	Un régime intermédiaire entre l'émission de champ et l'émission thermoélectronique : la zone de transition	47
2.2.3	Le modèle de Fowler-Nordheim	49
2.2.4	Déformation de la barrière de potentiel sous l'influence d'un champ	49
2.2.5	L'approximation Wentzel, Kramers, Brillouin (WKB)	51
2.2.6	Densité de courant d'émission de champ : l'équation de Fowler-Nordheim	54
2.2.7	La distribution énergétique des électrons émis	57
2.2.8	La force électrostatique en émission de champ	59
2.2.9	Le facteur d'amplification du champ	60
2.3	Simulations apportées	62
2.3.1	Présentation du logiciel CPO	62
2.3.2	L'intérêt des nanotubes pour le facteur d'amplification de champ	63

2.3.3	Comprendre l'apparition d'anneaux lors de l'émission de champ de nanotubes individuels	69
2.3.4	Variation du champ et de la densité de courant sur la partie hémisphérique du nanotube	76
2.4	L'émission de champ, un outil puissant pour caractériser un nanotube . . .	77
2.4.1	Une technique d'imagerie complémentaire au HRTEM	77
2.4.2	Obtention de nombreuses propriétés physiques d'un nanotube . . .	80
2.5	Conclusion	83
3	Le microscope à émission de champ	85
3.1	Objectif expérimental	86
3.2	Dispositif expérimental	87
3.2.1	Un système sous ultra-vide	87
3.2.2	Présentation du réacteur CVD	88
3.3	Préparation des échantillons	91
3.3.1	Principe de la taille électrolytique	91
3.3.2	Fabrication de pointes métalliques de Nickel	92
3.3.3	Fabrication de pointes métalliques de Tungstène	93
3.4	Protocole de synthèse	95
3.5	Conclusion	97
4	Synthèse in-situ sous émission de champ	99
4.1	Introduction	100
4.2	Premiers résultats avec des pointes de Nickel	100
4.2.1	Démarche expérimentale	100
4.2.2	Diagramme FEM (<i>Field Emission Microscope</i>) d'émission de champ d'une pointe de Ni sans traitement	100
4.2.3	Phénomène de reconstruction (Build-up)	101
4.2.4	Diagramme FEM d'une pointe de Ni propre après traitements thermiques	102
4.2.5	Difficultés rencontrées lors des croissances <i>in-situ</i> sur des pointes de Nickel	104
4.3	Bombardement électronique de pointes métalliques	106
4.4	Caractérisations détaillées d'une pointe de Tungstène	108
4.4.1	Reconstruction de surface d'une pointe Tungstène sous désorption thermique	108
4.4.2	Des diagrammes FEM comme outils de caractérisation cristallographique du substrat	109
4.4.3	Comment déposer le catalyseur ?	110
4.4.4	Carburisation d'une pointe Tungstène	111
4.4.5	Dépôt in-situ de nanoparticules catalytiques	114
4.5	Synthèse in-situ de nanotubes de carbone individuels	116
4.5.1	Premier exemple de croissance : une signature particulière du diagramme d'émission	116

4.5.2	Deuxième exemple de croissance : une forte diminution de la tension d'émission de champ	119
4.5.3	Troisième exemple de croissance : un mouvement rotationnel	122
4.5.4	Autres types de croissances observées	129
4.5.5	Une synthèse difficile à contrôler	134
4.6	Conclusion	137
5	Elaboration de substrats adaptés à l'émission de champ	139
5.1	Une approche différente pour un objectif commun	140
5.2	Techniques expérimentales développées	140
5.2.1	Collage de MWNT sous microscopie optique	140
5.2.2	Collage de <i>B</i> -SWNT sous microscopie électronique	142
5.2.3	Désorption de champ de <i>B</i> -SWNT	145
5.2.4	Difficultés rencontrées	147
5.3	Caractéristiques de l'échantillon retenu	149
5.4	Conclusion	150
6	Caractérisation détaillée d'un MWNT individuel sous émission de champ	153
6.1	Introduction	154
6.2	Dispositif expérimental	154
6.3	A la découverte du nanotube	156
6.4	Diagrammes FEM du nanotube après désorption thermique	157
6.5	Vibration du nanotube sous émission de champ	158
6.6	Le nanotube a-t-il disparu?	160
6.7	Comportement Fowler Nordheim du nanotube : mesure de courbes I-V	161
6.8	Déviations de la courbe Fowler-Nordheim à très faibles courants I_{FE} avec la température	163
6.8.1	Description du channeltron	163
6.8.2	Continuité de la courbe Fowler-Nordheim à courants I_{FE} très faibles	164
6.8.3	Analyse des résultats	165
6.9	Mesures de distribution d'énergie	166
6.9.1	Un moyen d'accès à plusieurs paramètres physiques du nanotube	166
6.9.2	Comparaison des spectres énergétiques entre un adsorbat et le nanotube	169
6.9.3	Distribution énergétique du nanotube dans son état propre	171
6.9.4	Mise en évidence de l'augmentation de la température à l'extrémité du nanotube pour un fort champ électrique	172
6.9.5	Etude des distributions énergétiques lors de chauffages thermiques contrôlés au niveau du substrat	175
6.10	Etudes préliminaires de photoémission de champ	179
6.11	Conclusion	183
	Sources bibliographiques	189

Sic Parvis Magna

Sir Francis Drake, XVI^e Siècle

INTRODUCTION

Bienvenue dans le monde de la nanoscience et plus particulièrement dans le domaine des nanotubes de carbone.

Découverts officiellement en 1991, les nanotubes de carbone peuvent être définis comme un cylindre de diamètre nanométrique formé d'hexagones d'atomes de carbone et fermé à ses deux extrémités par l'insertion de plusieurs pentagones. Devenu le symbole phare de la nanotechnologie, le nanotube fascine encore la communauté scientifique internationale qui lui promet un grand avenir de par ses fascinantes et nombreuses propriétés électroniques, mécaniques et chimiques.

Parmi les différentes propriétés électroniques du nanotube, il en est une qui est particulièrement étudiée par notre équipe "Physique des Nanostructures et Emission de Champ" : c'est l'émission de champ d'un nanotube individuel. Cette technique consiste à extraire et à étudier les électrons localisés à l'extrémité de la surface d'un nanotube lorsqu'un fort champ électrique est créé au niveau de sa zone émettrice. Les nanotubes sont considérés comme des émetteurs de champ parfaits en raison de leurs géométries cylindriques et de leurs propriétés électroniques de transport, elles-mêmes liées à leurs structures carbonées et surtout à leurs chiralités et leurs diamètres.

Depuis maintenant plus de 18 ans, les recherches développées autour de ce nanomatériau ont considérablement progressé et ont permis d'augmenter le volume de production des nanotubes. Parmi les différentes méthodes de synthèse, l'une s'est particulièrement imposée : la décomposition d'un gaz hydrocarboné sous température modérée, à la surface d'un catalyseur actif. Cette technique, appelée communément CVD (Chemical Vapor Deposition), est en effet la seule à pouvoir synthétiser des nanotubes avec un contrôle sélectif de leurs alignements et de leurs diamètres sur un substrat solide et à des températures beaucoup plus faibles que les autres voies de synthèse existantes (arc électrique, ablation laser, etc). Ceci est primordial pour fabriquer et intégrer des nanotubes dans des circuits intégrés électroniques. La croissance assistée par CVD constitue aussi l'un des axes principaux de recherche de notre équipe. Notamment les déclinaisons qui lui sont associées, la PECVD (CVD assistée par plasma) a abouti à la réalisation de forêts de nanotubes superhydrophobes pour des applications en microfluidique et la HFCVD (CVD assistée

sous filament chaud à haute température) a permis la conception de substrats coniques terminés par quelques nanotubes adaptés à l'émission de champ.

On peut alors se demander pourquoi toutes ces applications ne se répercutent pas à grande échelle et pourquoi si peu d'entreprises intègrent des nanotubes de carbone à l'état brut pour diverses utilisations ? Un élément d'explication provient du fait qu'à l'heure actuelle, nous sommes incapables de produire en masse des nanotubes de carbone avec une chiralité et un diamètre parfaitement contrôlés. La connaissance de cette chiralité est essentielle car c'est elle qui détermine la nature semi-conductrice ou métallique des nanotubes en vue de leur intégration future dans des dispositifs électroniques. En conséquence, un défi de taille demeure à résoudre : réussir à contrôler et à sélectionner la chiralité des nanotubes au cours de leurs différentes synthèses. Ce challenge excitant ne peut être résolu qu'avec une connaissance approfondie des mécanismes de nucléation et de croissance des nanotubes au cours de leur synthèse.

C'est dans ce contexte spécifique que se situe le travail de ce manuscrit. Le but était de combiner les thématiques fortes de notre équipe - la croissance des nanotubes de carbone et la caractérisation de leurs propriétés physiques sous émission de champ - afin d'apporter de nouvelles informations complémentaires sur les mécanismes de croissance des nanotubes. Ce manuscrit traite donc à la fois des études fondamentales et appliquées menées sur les propriétés d'émission de champ de nanotubes de carbone individuels mais aussi de l'expertise acquise par notre équipe sur la croissance orientée de nanotubes par voie CVD. Notamment, le principal travail de cette thèse a été de concevoir puis d'élaborer un nouveau microscope à émission de champ couplé à un réacteur CVD nous permettant d'observer la synthèse *in-situ* de nanotubes individuels sous émission de champ à des pressions extrêmement faibles. L'observation et l'analyse de ces croissances permettront notamment de voir l'insertion d'atomes carbonés formant la structure d'un nanotube et feront apparaître un nouveau mécanisme de croissance basé sur la 'dislocation de vis'.

Il sera donc proposé, dans un premier chapitre, une présentation générale des nanotubes de carbone, avec une attention particulière portée aux techniques de synthèse par voie CVD et ses différentes variantes que nous avons développées au sein de notre équipe. Puis nous nous intéresserons aux différents modèles de croissance CVD existants et à l'apport de l'émission de champ sur les récents progrès de visualisation de croissances *in-situ* en microscopie électronique en transmission environnementale.

Dans un second chapitre, nous détaillerons le concept théorique de l'émission de champ

et des différents régimes d'émission électronique qui s'adaptent au cas de l'émission d'un nanotube individuel. Nous présenterons les résultats de simulations effectuées sur un nanotube individuel soumis au processus d'émission de champ. En particulier, ces simulations caractériseront le comportement des trajectoires électroniques pour diverses configurations géométriques de l'émetteur et étudieront l'évolution du facteur d'amplification de champ au cours de la croissance progressive du nanotube.

Les troisième et quatrième chapitres seront dédiés à une description détaillée et aux résultats obtenus lors de l'utilisation du microscope à émission de champ CVD que nous avons élaboré. Nous décrirons notamment la mise en place d'un protocole spécifique et la caractérisation des différentes manipulations expérimentales qui lui seront associées menant à la formation de nanotubes individuels et à la mise en évidence d'un nouveau mécanisme de croissance.

Enfin, les deux derniers chapitres seront consacrés à la réalisation et à la caractérisation détaillée sous émission de champ d'un nanotube individuel de paramètres géométriques déterminés. Dans le cinquième chapitre, nous présenterons les différentes techniques expérimentales développées sous microscopie optique et électronique à balayage pour fabriquer un émetteur de champ idéal, composé d'un nanotube de carbone individuel fixé à l'extrémité d'une pointe métallique. Dans le sixième et dernier chapitre, nous exposerons les propriétés émettrices d'un tel nanotube sous émission de champ avec l'évolution de son diagramme FEM (Field Emission Microscope), son comportement courant-tension avec sa représentation de Fowler-Nordheim et sa dépendance en température à très faibles courants. Nous étudierons ensuite quelques-unes de ces distributions énergétiques pour différentes températures et montrerons l'apparition d'un phénomène de chauffage induit par effet Joule à l'extrémité du nanotube. Enfin, des premières expérimentations de photoémission de champ seront également présentées.

LE MONDE DES NANOTUBES DE CARBONE

Sommaire

1.1	Présentation générale	2
1.1.1	Avant-propos	2
1.1.2	De la découverte des fullerènes aux nanotubes de carbone . . .	4
1.1.3	Les nanotubes de carbone monofeuillets (SWNT)	5
1.1.4	Les nanotubes de carbone multifeuillets (MWNT)	8
1.2	Comment synthétiser les nanotubes de carbone ?	9
1.2.1	Un procédé haute température : l'arc électrique	10
1.2.2	La CVD : voie de synthèse optimale pour contrôler et sélectionner des nanotubes	11
1.3	Expertise locale en synthèse orientée de nanotubes	17
1.3.1	Croissance suspendue de SWNT en CVD	17
1.3.2	PECVD : croissance orientée de MWNT sur substrat plan . . .	20
1.3.3	HFCVD : croissance orientée de nanotubes localisés sur pointes métalliques	29
1.4	Des mécanismes de nucléation et de croissance encore ouverts à discussion	34
1.4.1	Différents modèles proposés	34
1.4.2	Avancées récentes en visualisation de croissances <i>in situ</i>	36
1.4.3	L'apport de l'émission de champ pour la compréhension des mécanismes de croissance	40
1.5	Conclusion	41

1.1 Présentation générale

1.1.1 Avant-propos

La découverte officielle des nanotubes de carbone a été attribuée en 1991 à Sumio Iijima de la société japonaise NEC [1]. En observant par microscopie électronique en transmission (TEM) les résidus présents sur la cathode de son système expérimental d'arc électrique, il révéla la présence dans le dépôt carboné de structures graphitiques tubulaires appelées par la suite nanotubes de carbone. Toutefois, même si l'intérêt pour les nanotubes n'a fait que s'accroître depuis cette date dans la communauté scientifique, la première synthèse de ce nanomatériau remonte très probablement à bien plus longtemps.

En 2006, Marc Monthieux et Vladimir Kuznetsov ont publié dans la revue *Carbon* un article qui décrit l'intéressante et pourtant méconnue origine des nanotubes de carbone [2]. C'est très probablement notre ancêtre, il y a quelques 500 000 ans qui le premier, en aurait produit d'infimes quantités dans les feux qu'il allumait pour y cuire ses aliments et protéger ses cavernes. En effet, fractionnées par l'effet de la chaleur, les molécules de carbone voient leurs atomes se recombinaient dans la suie carbonée. Certains donnent naissance à de minuscules gouttes amorphes, d'autres forment des nanostructures géodésiques [3].

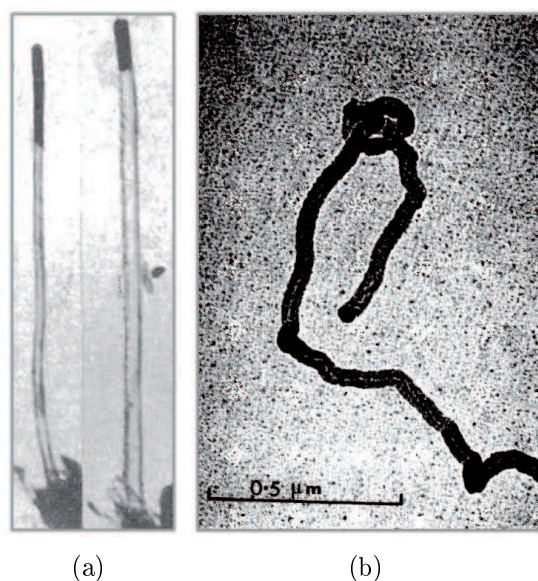


Figure 1.1 – **a)** Image par microscopie électronique en transmission d'une "fibre tubulaire carbonée" observée par Radushkevich et al. en 1952 [4]. **b)** Image d'un "filament carboné" obtenu par Baker et al. en 1976 en décomposant de l'acétylène dans un microscope électronique en transmission [5].

En 1952, Radushkevich et Lukyanovich ont publié des images claires de tubes de carbone d'environ 50 nanomètres de diamètre (Figure 1.1(a)) dans le *Journal of Physical Chemistry* (soviétique) [4]. Cette découverte ne s'est pas répandue, l'article étant publié en russe en pleine période de guerre froide, les scientifiques de l'Ouest ayant alors un accès plus que restreint aux publications soviétiques. On peut assurément penser que des nanotubes de carbone furent produits bien avant 1952, mais c'est seulement à partir de cette date que l'invention du microscope électronique en transmission permit une visualisation directe de ces structures à cette échelle.

En 1973, Baker et al [5] ont même développé un des premiers microscope électronique à transmission (TEM) environnemental pour synthétiser *in-situ* des filaments carbonés par décomposition catalytique d'acétylène (Figure 1.1(b)). Un article de Oberlin, Endo et Koyama publié en 1976, montre clairement des fibres de carbone creuses (hollow carbon fibres) de taille nanométrique, obtenues à partir de méthodes CVD [6]. De plus, les auteurs montrent une image TEM d'un nanotube constitué d'un seul feuillet de graphène. Plus tard, Endo a considéré que cette image était celle d'un nanotube monofeuillet.

En outre, en 1979, John Abrahamson présenta des preuves de l'existence des nanotubes de carbone à la 14^e Conférence biennale du Carbone de l'université d'état de Pennsylvanie. Lors de la conférence, les nanotubes de carbone furent décrits comme des fibres de carbone produites sur une anode de carbone après formation d'un arc électrique. Les caractéristiques de ces fibres ont été données ainsi que des hypothèses sur leur croissance en milieu azoté à basse pression [7].

En 1981 un groupe de scientifiques soviétiques publia les résultats de la caractérisation chimique et structurale de nanoparticules de carbone produites par dismutation thermocatalytique de monoxyde de carbone [8]. En utilisant des images TEM et des rayons X, les auteurs suggérèrent que leurs "cristaux tubulaires multi-couche de carbone" furent formés par enroulement de couches de graphène en cylindres. De plus, ils supposèrent que durant l'enroulement de la couche de graphène en cylindre, plusieurs dispositions du réseau hexagonal du graphène étaient possibles. Ils envisagèrent deux possibilités : une disposition circulaire (nanotubes de type chaise) et une disposition en spirale (nanotube type chiral).

Malgré ces faits, on attribua officiellement la découverte des nanotubes de carbone à Iijima, découverte qui faisait suite à l'apparition d'une nouvelle famille de formes carbonées en 1985 : les fullerènes.

1.1.2 De la découverte des fullerènes aux nanotubes de carbone

Jusqu'en 1985, les seules formes connues du carbone cristallin étaient le graphite et le diamant. Puis une extraordinaire découverte révolutionna le monde du carbone et mit à jour une nouvelle famille de structures carbonées.

Au début des années 80, de nombreux chercheurs ont tenté de savoir quelles espèces carbonées se trouvaient dans l'espace interstellaire. En 1985, H.Kroto de l'Université de Sussex (G.B.), R.Smalley et R.Curl de l'Université Rice à Houston (Texas, USA) essayèrent de simuler les conditions de formation d'amas de carbone à l'intérieur d'étoiles géantes [9]. Pour cela, à l'aide d'un faisceau laser pulsé, ils vaporisèrent du graphite dans un plasma chaud puis analysèrent, par spectrométrie de masse, les fragments carbonés obtenus après refroidissement du plasma. C'est alors qu'ils observèrent, mises à part des molécules contenant un très petit nombre d'atomes de carbone, une grande quantité de fragments de carbone faits de quelques dizaines à quelques centaines d'atomes.

Plus particulièrement, un amas formé de 60 atomes de carbone prédominait. Ils postulèrent rapidement que cet amas était une cage moléculaire fermée constituée uniquement de carbone : C_{60} . Cette molécule C_{60} parfaitement symétrique, possède la forme d'un icosaèdre tronqué dont les 60 sommets sont occupés par des atomes de carbone (Figure 1.2). Elle est constituée de 12 faces pentagonales et 20 faces hexagonales, en accord avec la loi d'Euler¹. Les 60 atomes de carbone, tous chimiquement équivalents, sont localisés à la surface d'une sphère. Chaque atome possède trois voisins.

Dans le C_{60} , les atomes de carbone sont hybridés sp^2 avec un léger caractère sp^3 . Les liaisons C-C reliant deux hexagones sont courtes et riches en électrons en raison du caractère de double liaison alors que les liaisons reliant un pentagone à un hexagone sont plus longues avec une densité électronique plus faible. Cette molécule, parfaitement symétrique, fût dénommée Buckminsterfullerène en hommage à R.Buckminster Fuller, architecte bien connu pour ses dômes géodésiques. Elle fût également appelée footballène, en raison de sa géométrie rappelant parfaitement celle du ballon rond. La forme de cette molécule allait être confirmée quelques années plus tard par la production en masse de fullerènes par arc électrique [10] et leur analyse par rayons X. Actuellement, on la nomme

1. Euler a prouvé, au XVIII^e siècle, qu'un polyèdre constitué seulement d'hexagones et de pentagones doit toujours contenir douze pentagones mais peut avoir n'importe quel nombre d'hexagones supérieur à deux. En effet, un pentagone adjacent à un hexagone introduit une déclinaison positive de 60°, aussi douze pentagones vont entraîner une déclinaison totale de 720°, c'est à dire une sphère fermée. A l'inverse, un heptagone crée une déclinaison négative de 60°, annulant ainsi l'effet géométrique du pentagone sur la fermeture de la structure.

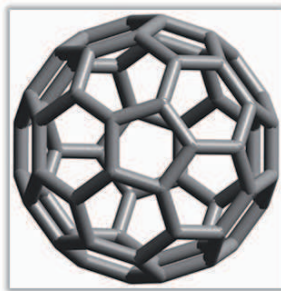


Figure 1.2 – *Représentation schématique de la molécule de fullerène C_{60} imaginée par Kroto et al [9]. On peut noter la parfaite symétrie de cette molécule ainsi que la présence des 12 pentagones pour fermer la structure.*

plus communément fullerène ou tout simplement C_{60} . Le nom de fullerène est aussi utilisé pour dénommer toute la famille de molécules cages à base de carbone : C_{60} , C_{70} , C_{80} ...

La famille des fullerènes représente donc la troisième forme allotropique du carbone après le graphite et le diamant. Bien d'autres molécules cages carbonées existent, toutes constituées d'un nombre pair d'atomes de carbone. Elles n'ont plus une forme de sphère mais obéissent toutes à la règle des 12 pentagones. Si l'on continue à faire grossir ces objets, on conçoit que la forme quasi-sphérique ne soit plus mécaniquement stable. Il faut alors introduire la notion de tubes de carbone, constitués par une partie quasi-cylindrique (diamètre variant entre quelques dizaines et quelques centaines d'Angströms, longueur quelques microns), formée par un plan de graphite enroulé sur lui-même et fermée à ses deux extrémités par deux demi fullerènes possédant chacun 6 pentagones (figure (1.3)) : on appelle ces structures des nanotubes de carbone.

1.1.3 Les nanotubes de carbone monofeuillets (SWNT)

Les nanotubes de carbone monofeuillets (SWNT)

Les premiers nanotubes monofeuillets ont été découverts en 1993 simultanément par Iijima et Bethune [11, 12]. Défini comme un feuillet de graphène enroulé et refermé sur lui-même, le nanotube monofeuillet possède un diamètre de l'ordre de quelques nanomètres alors que sa longueur atteint facilement quelques micromètres (Figure 1.4(b)). Sa forme correspond à celle d'un cylindre creux exclusivement constitué de carbone. Comme la molécule de fullerène dont il dérive, le nanotube obéit à la règle d'Euler. Ainsi, le cylindre du tube est formé d'un très grand nombre d'hexagones mais chacune de ses extrémités est constituée uniquement d'une portion de sphère contenant 6 pentagones.

Trois paramètres définissent la structure d'un nanotube : le rayon r du cylindre, sa longueur L et l'angle d'enroulement θ par rapport à la feuille de graphène. En effet, si on

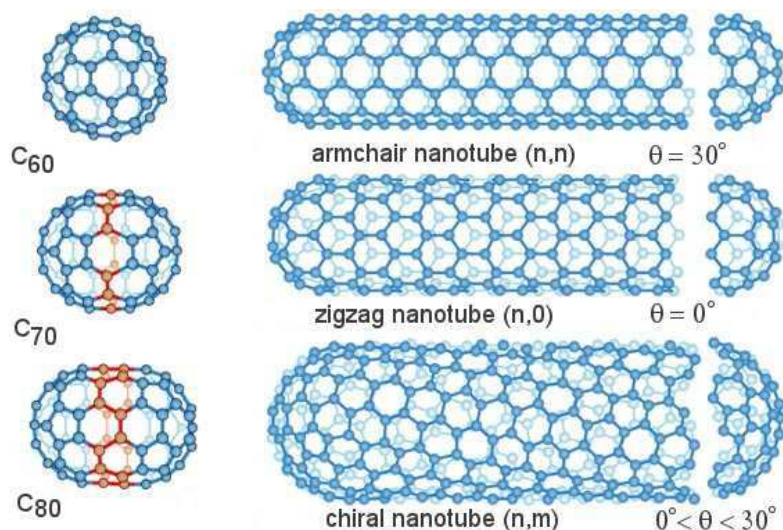


Figure 1.3 – Représentation schématique de plusieurs molécules de fullerènes et leurs déclinaisons en nanotubes lorsque l'on rajoute un nombre fixé d'hexagones aux divers fullerènes.

définit l'angle d'enroulement θ comme l'angle entre l'axe du nanotube et une direction qui s'appuie sur un côté d'un hexagone du feuillet de graphène (Figure 1.4(a)), on obtient un angle, appelé angle d'hélicité, qui varie de 0 à 30°. Compte tenu de la symétrie du réseau hexagonal, cet angle permet de classer toutes les configurations possibles en trois catégories d'hélicité appelées 'chaise', 'zigzag' et 'chirale'.

La structure d'un nanotube peut aussi être caractérisée par deux nombres entiers (n,m) appelés indices de Hamada, du nom de celui qui les a introduits pour la première fois en 1992 [14]. Ces deux nombres déterminent à eux seuls le rayon r du nanotube et son angle de chiralité θ . Ils sont obtenus de la manière suivante : considérons la circonférence d'un nanotube commençant en un point A et se terminant en un point B cristallographiquement équivalent à A. Lorsqu'on déroule ce nanotube, on obtient le feuillet de graphène à plat (Figure 1.4(a)).

Le cercle AB devient une ligne droite reliant deux positions cristallographiquement équivalentes du feuillet de graphène. Le vecteur \overrightarrow{AB} , appelé vecteur de chiralité \overrightarrow{C}_h , est une combinaison linéaire des vecteurs unitaires \overrightarrow{a}_1 et \overrightarrow{a}_2 du réseau de Bravais du feuillet de graphène, telle que :

$$\overrightarrow{C}_h = n\overrightarrow{a}_1 + m\overrightarrow{a}_2 \quad (1.1)$$

où n et m sont les indices de Hamada. La norme de \overrightarrow{C}_h est égale à la circonférence du nanotube et l'angle entre \overrightarrow{C}_h et \overrightarrow{a}_1 vaut θ . Le rayon r et l'angle θ du nanotube peuvent

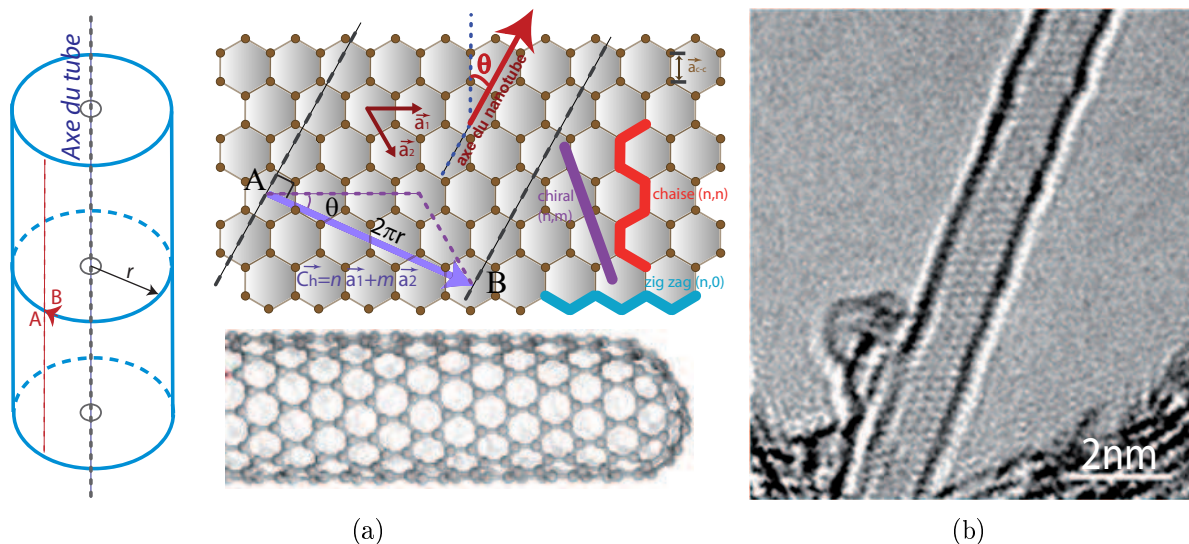


Figure 1.4 – a) Représentation schématique des relations entre le rayon r , l'angle d'hélicité θ et le vecteur chiral \vec{C}_h pour un nanotube de carbone monofeuillet. On enrôle le feuillet de manière à ce que le point A coïncide avec le point B, formant ainsi un nanotube dont les 3 types de chiralité sont indiquées sur la figure. **b)** Image HRTEM d'un nanotube de carbone monofeuillet obtenue par Hashimoto et al [13]. L'image fait apparaître la surface atomique du graphène composant le nanotube et sa chiralité (ici 'zigzag').

être calculés par les relations suivantes :

$$r = \frac{\sqrt{3}}{2\pi} a_{C-C} \sqrt{n^2 + nm + m^2} \quad (1.2)$$

$$\tan \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2n + m} \quad (1.3)$$

où a_{C-C} est la distance entre deux atomes de carbone voisins (égale à 1,421Å pour le graphène).

On peut ainsi définir tout un ensemble de vecteurs de chiralité sous la forme de couples d'entiers (n,m) . Chaque couple représente une manière différente d'enrouler le feuillet de graphène pour former un nanotube. Suivant l'angle de chiralité θ et le rayon r , donc suivant les couples d'entiers (n,m) , les propriétés des nanotubes de carbone varient.

Les nanotubes indicés $(n,0)$ correspondent à des nanotubes 'zigzag' et ceux indicés (n, n) à des nanotubes 'chaise'. Les nanotubes (n,n) et $(n,0)$ présentent une symétrie miroir plane normale à l'axe du nanotube. Quant aux nanotubes (n,m) avec $n \neq m \neq 0$, ils correspondent à des nanotubes chiraux.

Les fagots de nanotubes de carbone monofeuillets (*B*-SWNT)

Les nanotubes constitués d'un seul feuillet se rassemblent généralement en fagot, et s'organisent selon un arrangement triangulaire (Figures 1.5(a) et 1.5(b)). Les interactions entre deux nanotubes adjacents sont de type Van der Waals et la distance entre deux nanotubes (d_{vdw}) a été évaluée expérimentalement à 3.15Å par diffraction.

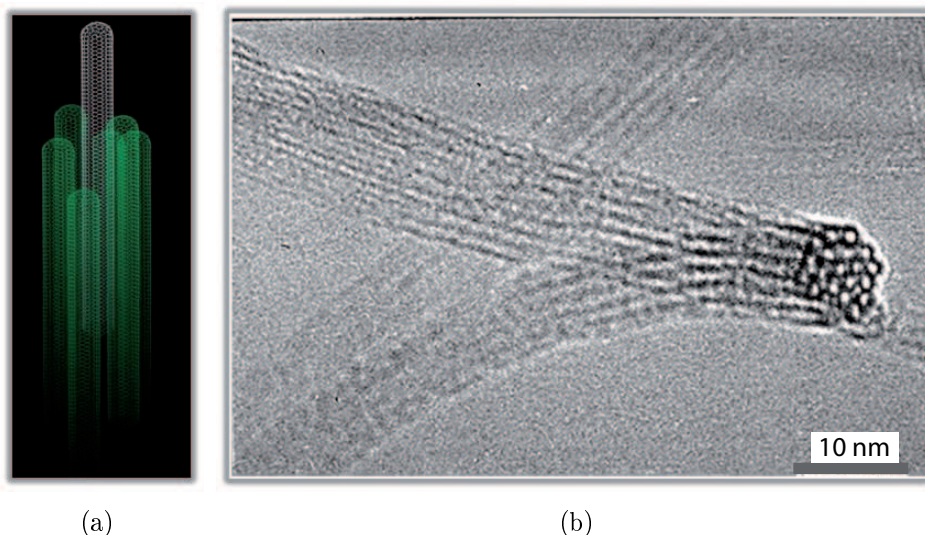


Figure 1.5 – *a)* Représentation schématique d'un fagot de nanotubes monofeuillets (*B*-SWNT). *b)* Image HRTEM d'une section d'un fagot de *B*-SWNT [15]. Le fagot est constitué d'environ 20 nanotubes monofeuillets.

1.1.4 Les nanotubes de carbone multifeuillets (MWNT)

Ce sont les premiers nanotubes observés par Iijima en 1991. Un nanotube multifeuillet parfait peut être considéré comme un arrangement concentrique de plusieurs nanotubes monofeuillets (Figures 1.6(a) et 1.6(b)). Le nanotube central détermine le diamètre interne du nanotube multifeuillet. Les nanotubes suivants s'arrangent autour du nanotube central, le diamètre externe du nanotube multifeuillet augmentant progressivement. La distance entre deux nanotubes adjacents correspond à la distance inter-plans du graphite. Elle a été déterminée expérimentalement par diffraction et vaut 3,4 Å. Par analogie avec le graphite hexagonal pur où la distance entre deux feuillets de graphène formant un empilement ABAB est de 0,335 nm, il pourrait sembler logique que, dans un nanotube multifeuillet, les différents nanotubes concentriques soient espacés de cette même distance. Cependant, à cause de la différence en nombre d'atomes de carbone entre nanotubes concentriques successifs, il est impossible de réaliser l'empilement ABAB dans les

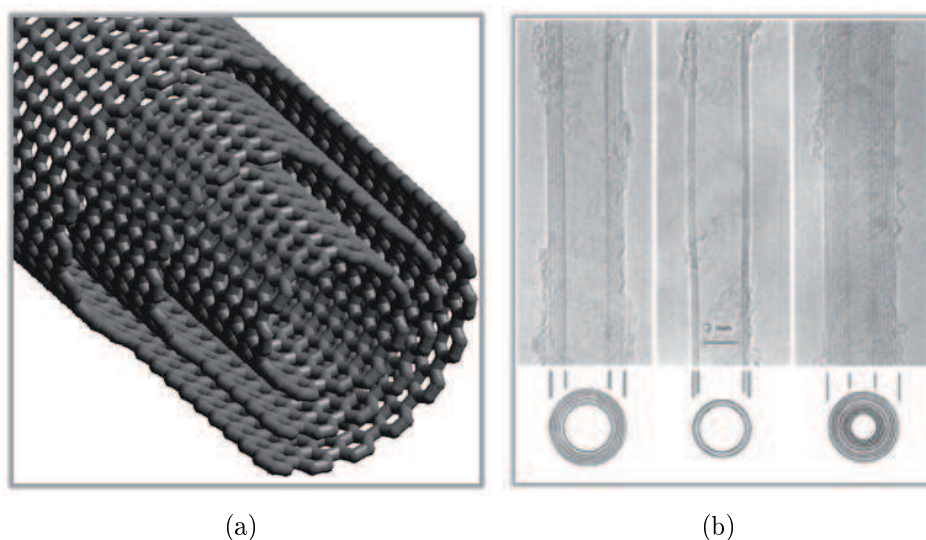


Figure 1.6 – *a)* Représentation schématique d'un nanotube de carbone multifeuillet (MWNT). *b)* Images HRTEM obtenues par Iijima et al [1] de nanotubes multifeuillets possédant respectivement cinq, deux puis sept feuillets.

nanotubes de carbone. Un nanotube multifeuillet sera donc typiquement composé d'un mélange de nanotubes cylindriques ayant des hélicités différentes.

1.2 Comment synthétiser les nanotubes de carbone ?

Il existe désormais de nombreuses techniques pour la production de nanotubes, chacune possédant sa spécificité, ses avantages et ses inconvénients. Suivant la température nécessaire à la formation des nanotubes et la qualité des produits obtenus, on distingue principalement deux principales familles de procédés :

PROCÉDÉS "HAUTE TEMPÉRATURE" Cette première famille est basée sur la sublimation du carbone sous atmosphère inerte. On y trouve la méthode par arc électrique, l'ablation laser mais aussi la vaporisation solaire. Ces techniques nécessitent que la température de la cible soit d'au moins 3000°C pour que le carbone se vaporise, l'énergie étant fournie par effet Joule ou irradiation laser. Lorsqu'on utilise des catalyseurs métalliques, ceux-ci sont vaporisés en même temps que le carbone. Les nanoparticules se forment alors par condensation des atomes métalliques dans les zones de température plus faible.

PROCÉDÉS CATALYTIQUES "MOYENNE TEMPÉRATURE" Cette seconde famille regroupe les techniques dites chimiques ou douces. Ces procédés catalytiques moyenne température incluent toutes les techniques de décomposition d'un gaz carboné. Le carbone atomique est alors obtenu par décomposition du gaz sur les nanoparticules métalliques qui agissent comme catalyseur pour la formation des nanotubes de carbone.

Depuis maintenant 15 ans, de nombreux travaux ont été publiés montrant les résultats obtenus avec ces diverses techniques de synthèse. De même, plusieurs ouvrages [16, 17] présentent de manière détaillée les différentes techniques de synthèse des tubes. Nous nous intéresserons uniquement à deux types de fabrication pour la suite de ce chapitre : l'arc électrique dont la haute qualité structurale des nanotubes produits a été retenue pour le collage d'un nanotube individuel à l'extrémité d'un pointe métallique (Chapitre 5). Enfin, nous présenterons la voie de synthèse CVD (Chemical Vapor Deposition) d'un point de vue général ainsi que ses variantes utilisée au sein de l'équipe pour réaliser des échantillons de géométrie particulière.

1.2.1 Un procédé haute température : l'arc électrique

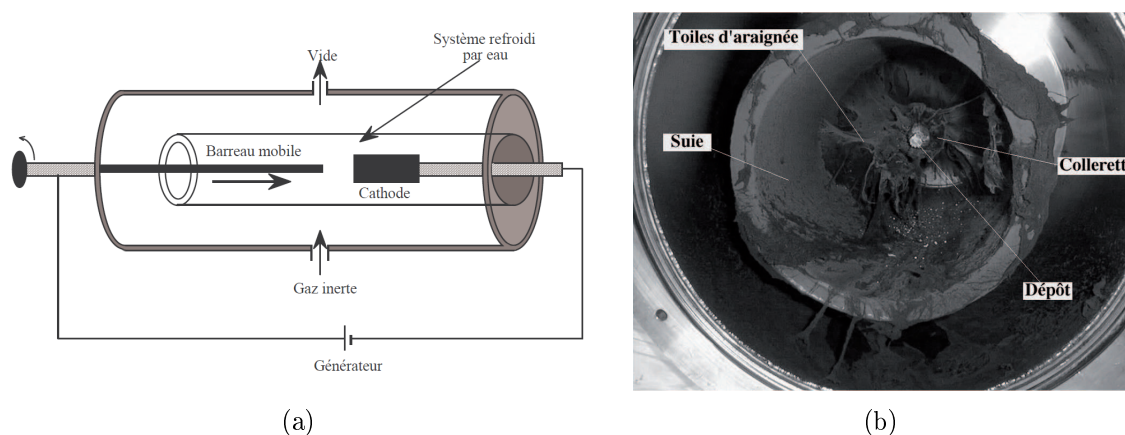


Figure 1.7 – a) Représentation schématique d'un réacteur arc électrique. **b)** Photo de l'intérieur d'un réacteur arc électrique après une synthèse effectuée à 660 mbar d'hélium avec un mélange Ni/Y/C (4,2/1/94,8% at.). [15]

La méthode de l'arc électrique fut introduite dès le début des années 60 pour produire des fibres de carbone et a été ensuite reprise pour la production des fullerènes, avant de permettre la synthèse de nanotubes de carbone. Elle consiste à établir une forte décharge électrique entre deux électrodes. Dans un réacteur, l'arc est généré sous atmosphère inerte d'hélium entre les deux électrodes [15]. La cathode est constituée d'un barreau de

graphite fixe refroidi à l'eau alors que l'anode, elle aussi constituée d'un barreau de graphite, est mobile sur un axe de translation (Figure 1.7(a)). L'arc est créé en approchant progressivement l'anode de la cathode jusqu'à ce que la distance entre les deux soit assez faible pour permettre la circulation d'un courant élevé de 100A. Une tension de 30V entre les électrodes est maintenue par la translation continue de l'anode vers la cathode de façon à garder une distance constante entre les deux pendant la synthèse. La température dans la zone inter-électrodes provoque la sublimation du carbone et l'électrode positive (l'anode) est consommée (Figure 1.7(b)). Les temps de synthèse sont typiquement de ~ 2 min.

L'arc électrique a comme atout principal d'être une technique simple et peu coûteuse pour la fabrication de fullerènes et de nanotubes mono et multifeuillets. Elle permet de produire des nanotubes de très bonne qualité structurale. Néanmoins, les très hautes températures engendrées pendant la synthèse empêchent toute possibilité de croissance directe sur des substrats type lithographiés pour des applications électroniques.

1.2.2 La CVD : voie de synthèse optimale pour contrôler et sélectionner des nanotubes

◇ UN PROCÉDÉ BASÉ SUR LA DÉCOMPOSITION CATALYTIQUE D'UN GAZ CARBONÉ

La formation de filaments de carbone par décomposition catalytique d'un gaz d'hydrocarbures (CVD) sur des surfaces métalliques est connue depuis de nombreuses années [18]. Cette technique a été adaptée pour synthétiser des nanotubes de carbone dans un four (Figure 1.8(a)). Elle consiste à décomposer un hydrocarbure sur un substrat chauffé et recouvert de catalyseur. La croissance du nanotube est initiée à l'endroit précis où est déposé le catalyseur (principalement Ni, Fe, Co). Le gaz d'hydrocarbures est passé pendant plusieurs heures sur le catalyseur à des températures allant de 500 à 1100°C. Généralement, cette méthode produit des nanotubes multifeuillets constitués de couches de graphite bien cristallisées. Ils peuvent adopter différentes formes : parfaitement droits, courbés ou encore hélicoïdaux. Ces nanotubes sont souvent recouverts de carbone amorphe sur leur couche externe et des particules métalliques sont parfois observées à leurs extrémités. Les paramètres influençant cette méthode de production sont essentiellement la nature du support, la taille des particules catalytiques ou le temps de réaction. Ainsi, le diamètre des nanotubes formés (le nombre de couches concentriques pour des MWNT) ou leur longueur peuvent être ajustés en changeant la nature des particules catalytiques ou le temps de réaction. Cette technique permet de produire des nanotubes de carbone

mono et multifeuillets.

◇ UN PROCÉDÉ FLEXIBLE PROPOSANT DE NOMBREUSES VARIANTES DE SYNTHÈSE.

Les premières croissances de nanotubes de carbone, réalisées dans un four CVD classique, ont abouti à la formation de nanotubes enchevêtrés les uns dans les autres, parfaitement désordonnés et non alignés. La figure 1.8(b) montre l'arrangement des nanotubes multifeuillets produits avec l'une de ces croissances lors d'une synthèse CVD en utilisant de l'acétylène comme gaz carboné sur un substrat plan de silicium sur lequel a été déposée une couche isolante de 5 nm de SiO_2 et 5 nm de Nickel comme catalyseur. Afin de contrôler l'orientation des nanotubes, un plasma (PECVD) et/ou un filament porté à haute température (HFCVD) peuvent être ajoutés au dispositif classique de la CVD. Elles présentent comme atout principal de fournir des nanotubes alignés perpendiculairement à la surface du substrat (type tapis de Fakir) indispensables pour l'intégration de nanotubes dans plusieurs dispositifs électroniques.

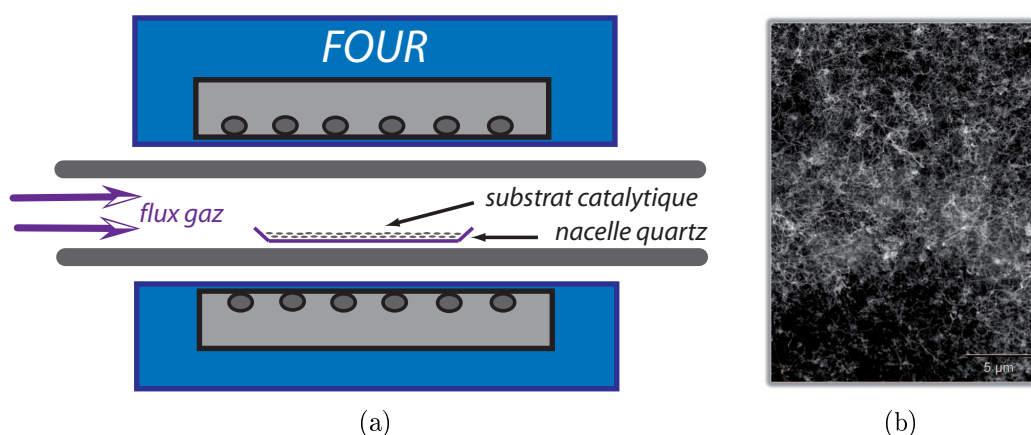


Figure 1.8 – *a) Représentation schématique d'un réacteur CVD. b) Nanotubes de carbone multifeuillets obtenus sur un substrat plan par CVD classique en utilisant de l'acétylène comme gaz carboné.*

- **Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)**

Comme la CVD dont elle dérive, c'est une technique de dépôt par voie sèche, c'est-à-dire à partir d'une phase gazeuse. Elle utilise des gaz précurseurs qui sont injectés dans une enceinte et le dépôt résulte de la décomposition de ces gaz par une réaction chimique. Dans la méthode PECVD, la réaction chimique est assistée par une décharge électrique

créée généralement par radiofréquence (Fréquence de l'ordre de 13 MHz) qui ionise les gaz et forme un plasma (c'est-à-dire un mélange gazeux globalement neutre constitué d'ions et d'électrons). Le plasma favorise la dissociation des gaz et active la réaction chimique en phase vapeur. Dans le cas des réacteurs ECR-PECVD (ECR pour "Electron Cyclotron Resonance"), une source micro-onde (de l'ordre de 2,4 GHz) est injectée dans la chambre de réaction. La résonance est obtenue lorsque la fréquence de cette source et la fréquence cyclotron des électrons sont égales. Le couplage énergétique entre les électrons du plasma et la source micro-onde est alors optimal, ce qui augmente le degré d'ionisation du plasma et permet de réaliser des dépôts en maintenant le substrat à des températures inférieures à 500°C.

Enfin la décharge électrique peut être initiée en couplant le réacteur CVD avec une tension continue DC appliquée entre la surface de l'échantillon et une contre électrode, ce qui aboutit à un plasma planaire. Les nanotubes sont orientés à l'aide de la direction préférentielle imposée par le plasma et l'on produit ainsi de façon reproductible des tubes droits, de longueurs variables et perpendiculaires à la surface. Le réacteur PECVD utilisé par notre équipe est de ce type et sera développé en détail dans la section 1.3.2.

• Hot Filament Chemical Vapor Deposition (HFCVD)

La CVD assistée par filament chaud est une variante de la CVD classique. Elle a été introduite et brevetée pour la première fois en 1979 sous le nom de CVD thermique [19]. Elle consiste à rajouter dans le four un filament métallique chauffé à très haute température (2000°C) qui va "craquer" l'hydrocarbure. Le gaz se décompose thermiquement au contact du filament chauffé résistivement avant de se déposer sur le substrat à température ambiante. Le succès de la HFCVD est dû au fait que les gaz sont très efficacement craqués en radicaux atomiques à la surface du filament chaud (tungstène ou tantale) si celui-ci est maintenu à une température supérieure à 1700°C.

La HFCVD est utilisée depuis de nombreuses années pour produire des films de nanocristaux de diamant. Dans le cas de la croissance de nanotubes de carbone, un mélange de méthane (CH_4) et de dihydrogène (H_2) est introduit dans le réacteur avec un rapport 80% H_2 et 20% CH_4 . Le but principal du filament chaud est de dissocier l'hydrogène moléculaire en hydrogène atomique. Cet hydrogène atomique réagit avec CH_4 et dépose du carbone solide sur le substrat.

◇ UN PROCÉDÉ DE PLUS EN PLUS MAÎTRISÉ

Les synthèses de nanotubes par voie CVD se sont considérablement développées ces dernières années et ont permis d'obtenir des nanotubes de très bonnes qualités structurales et en grandes quantités. En faisant varier plusieurs paramètres réactionnels (température de synthèse, nature et forme du catalyseur, type de gaz, etc) et en découvrant constamment de nouveaux processus de synthèse, la fiabilité de cette méthode s'est de plus en plus imposée pour fabriquer des échantillons parfaitement opérationnels en vue de leur intégration dans un procédé industriel et aussi étudier leurs nombreuses propriétés physiques.

● **Des températures de synthèse de plus en plus faibles**

Les premières synthèses CVD de nanotubes, caractérisées par une bonne cristallisation graphitique, ont été réalisées dans une gamme de température allant en moyenne de 750 à 1150°C. Si l'on veut intégrer des nanotubes dans des dispositifs électroniques à l'échelle industrielle, il est primordial de les synthétiser avec des températures les plus faibles possibles. Ainsi de nombreuses études ont été menées ces dernières années afin d'abaisser cette température de synthèse. Seidel et al. [20] ont synthétisé des SWNT à 600°C en utilisant du nickel comme catalyseur, 550°C pour Maruyama et al. [21] et même 450°C pour Min et al. [22] sous PECVD. Récemment, Cantoro et al. [23] de l'université de Cambridge ont montré qu'il était possible de croître des SWNT à 350°C sous certaines conditions. L'étude détaillée de quelques uns de ces travaux tend à montrer que l'abaissement de cette température de synthèse est dépendant du type de gaz utilisé. Plus particulièrement, il est souligné que l'ajout de nouvelles formes de gaz carboné comme le méthanol [21] ou l'utilisation de vapeur gazeuse d'eau dans le réacteur CVD [22] augmentent considérablement la pureté des nanotubes obtenus tout en abaissant la température de synthèse.

● **Des nouveaux mélanges gazeux**

L'utilisation de vapeur gazeuse d'eau en complément d'un gaz carboné comme le méthane permet donc d'obtenir des nanotubes avec une plus grande pureté cristalline. Kang et al. [24] ont même observé la croissance de MWNT sur une barre de graphite chauffée à haute température puis trempée dans de l'eau refroidie en n'utilisant aucun catalyseur. Par des analyses spectroscopiques et des images HRTEM de nanoparticules catalytiques, Hata et al. [25, 26] ont démontré que l'activité et le temps de vie du catalyseur étaient accélérés lors de la croissance de SWNT par CVD assistée avec de l'eau.

De nombreux gaz carbonés peuvent être utilisés pour synthétiser des nanotubes par voie CVD. Outre l'acétylène, Hafner et al. [27] ont synthétisé des SWNT en décomposant simultanément un mélange de monoxyde de carbone (CO) et d'éthylène (C_2H_4) sur des particules catalytiques de Fe et de Mo. Mayne-L'Hermite et al. [28] ont développé un réacteur CVD par voie d'aérosol pour synthétiser des MWNT avec un très haut rendement. Cette méthode est basée sur la décomposition catalytique d'un liquide hydrocarboné à partir de la pyrolyse d'un mélange d'aérosol composé d'une source hydrocarbonée (toluène) et d'un précurseur métallique (ferrocène) comme source catalytique.

Enfin, signalons aussi l'importance du gaz porteur notamment sur la phase de pré-traitement du catalyseur ; en réduisant le temps et la durée de l'exposition d'un substrat sous atmosphère d'hydrogène, Nessim et al. [29] ont observé par microscopie TEM que le nombre de feuillets constituant le MWNT diminuait après synthèse sous éthylène.

Une autre variante de la CVD classique est davantage développée ces derniers temps. Appelée "Alcohol CVD", elle utilise des vapeurs d'alcool pour décomposer les atomes de carbone à la surface du catalyseur et initier la croissance du nanotube. Ainsi, Maruyama et al. [30] ont utilisé l'éthanol pour synthétiser un tapis de SWNT uniforme aligné verticalement sur un substrat. Ding et al. [31] vont encore plus loin en parvenant à synthétiser sélectivement des SWNT semiconducteurs parfaitement alignés horizontalement les uns par rapport aux autres sur un substrat de quartz. Ils affirment pouvoir contrôler le caractère semiconducteur des SWNT synthétisés en ajoutant du méthanol à l'éthanol initialement présent dans leur réacteur combiné à l'interaction entre les SWNT et leur substrat en quartz.

• De nouveaux catalyseurs de mieux en mieux structurés

Les premières synthèses de nanotubes par CVD étaient caractérisées par l'utilisation de 3 types de catalyseurs : Fe, Ni et Co déposés généralement en fine épaisseur sous forme solide sur une couche d'oxyde reposant à la surface du substrat. Depuis, des nanotubes ont été synthétisés en utilisant ces catalyseurs sous forme liquide : croissance de SWNT de faibles diamètres avec une solution de sulfate de nickel ($NiSO_4, 6H_2O$) par Liu et al. [32], SWNT formés avec une solution d'acétate de cobalt (Maruyama et al. [30]) ou encore formation de nanotubes double parois par dissolution d'un mélange ($Fe(NO_3)_3, 9H_2O$) et ($NH_4, 2M_oO_4$) dans une solution d'éthanol (Lee et al. [33]).

D'autres synthèses ont été réalisées utilisant désormais de nouveaux catalyseurs de mieux en mieux structurés. Ainsi, Takagi et al. ont montré qu'il était possible de synthétiser des SWNT avec des particules catalytiques d'or de diamètre inférieur à 5 nm

[34]. D'autres croissances ont montré que l'ajout de molybdène (M_o) dans un réacteur CVD améliorerait la croissance des nanotubes en abaissant la température de synthèse et en remplaçant l'étape de prétraitement catalytique sous flux d'hydrogène [35, 36]. Enfin, Zhou et al. [37] ont étudié la croissance de SWNT avec des particules de cuivre (Cu) sous certaines conditions alors que Takagi et al. [38] et Yuan et al. [39] sont encore allés plus loin en réussissant la croissance de SWNT avec toute une gamme de nouveaux catalyseurs tels que Ag, Pt, Pd, Fe, Mn, Cr, Sn, Mg, et Al.

- **Toujours plus de nanotubes ...**

La CVD s'est donc considérablement développée ces dernières années. Désormais il est possible d'obtenir des tapis de nanotubes uniformes de plus en plus denses [40, 41, 42]. Li et al. et Zhu et al. [43, 44] sont parvenus à fabriquer une corde macroscopique de 20 cm de longueur constituée uniquement de fagots de SWNT. Par ailleurs, Hata et al. ont réussi à synthétiser une forêt de SWNT de 2,5 mm de hauteur avec une très grande pureté cristalline [25]. En utilisant la Water-Assisted CVD, ils montrent que les nanotubes synthétisés peuvent être très facilement décollés du substrat. Enfin, Ma et al. [45] ont fabriqué un film macroscopique de SWNT en annonçant une résistance à la traction supérieure à 360 Mpa.

- **... de mieux en mieux contrôlés**

En structurant le substrat ou encore le dépôt catalytique, il est possible de contrôler l'orientation et la densité des nanotubes. En utilisant un saphire comme substrat, Ishigami et al. [46] ont synthétisé des SWNT orientés unidirectionnellement suivant l'orientation des plans réticulaires atomiques du saphire. En fabriquant des nanopores catalytiques de diamètres parfaitement définis, Kim et al. [47] arrivent à sélectionner le type et le diamètre des nanotubes obtenus. La densité des nanotubes peut aussi être contrôlée à partir d'un dépôt catalytique par voie électrochimique [48]. Un autre moyen de contrôler la densité des nanotubes est d'utiliser un masque composé d'un polymère de particules nanosphériques [49, 50]. En déposant ce polymère sur le substrat avant l'évaporation du catalyseur par sputtering, la croissance des tubes s'initie à l'endroit où le catalyseur s'est déposé c'est-à-dire aux jonctions des nanosphères [51, 52]. En faisant varier la taille de ces particules nanosphériques, on contrôle ainsi la densité des nanotubes.

◇ UN PROCÉDÉ ADAPTÉ POUR RÉALISER DES ÉCHANTILLONS ADÉQUATS POUR L'ÉMISSION DE CHAMP.

Dans notre cas, nous avons choisi de synthétiser les nanotubes par voie CVD. D'une part, cette technique assure une bonne tenue mécanique du nanotube avec le substrat, ce qui est important en émission de champ du fait que le nanotube peut être soumis à des températures et à des forces très importantes lors des traitements ou de l'émission de champ. D'autre part, si la croissance se fait sur un métal, cela assure également un bon contact électrique avec le support. Les techniques de production par arc électrique ou ablation laser, qui ne permettent pas de croissance sur substrat, n'étaient pas adaptées à la réalisation de nos échantillons.

1.3 Expertise locale en synthèse orientée de nanotubes

1.3.1 Croissance suspendue de SWNT en CVD

Gaz	Débit (cm^3/min)
Argon (Ar)	729
Hydrogène (H_2)	500
Méthane (CH_4)	1200
Éthylène (C_2H_4)	26

Tableau 1.1 – Débits des différents gaz utilisés pour la synthèse de nanotubes monofeuillets par CVD. Conditions expérimentales établies par Dürkop et al. [53]

Au cours de mon doctorat, un réacteur CVD spécialement dédié à la croissance de SWNT a été mis en place. La figure 1.9(a) montre le dispositif expérimental composé d'un four classique comprenant un tube en quartz de diamètre interne de 2,5 cm ainsi que de quatre débitmètres électroniques reliés chacun à différents gaz neutres, porteurs et hydrocarbonés. A l'intérieur du tube se trouve une nacelle en quartz (Figure 1.9(b)) sur laquelle repose le substrat catalytique. Celui-ci est composé d'un substrat de Silicium oxydé en surface pour former une couche de SiO_2 de 300 nm environ. Le catalyseur est déposé sur le substrat en le plongeant pendant quelques secondes dans une solution aqueuse $Fe(NO_3)_3$ préalablement diluée dans de l'isopropanol. Des particules catalytiques de Fe de quelques nanomètres de diamètre précipitent sur la surface en plongeant l'échantillon dans une solution d'hexane [54]. Il est ensuite séché sous flux d'azote. La solution catalytique doit être agitée en permanence afin d'éviter l'agglomération des particules de

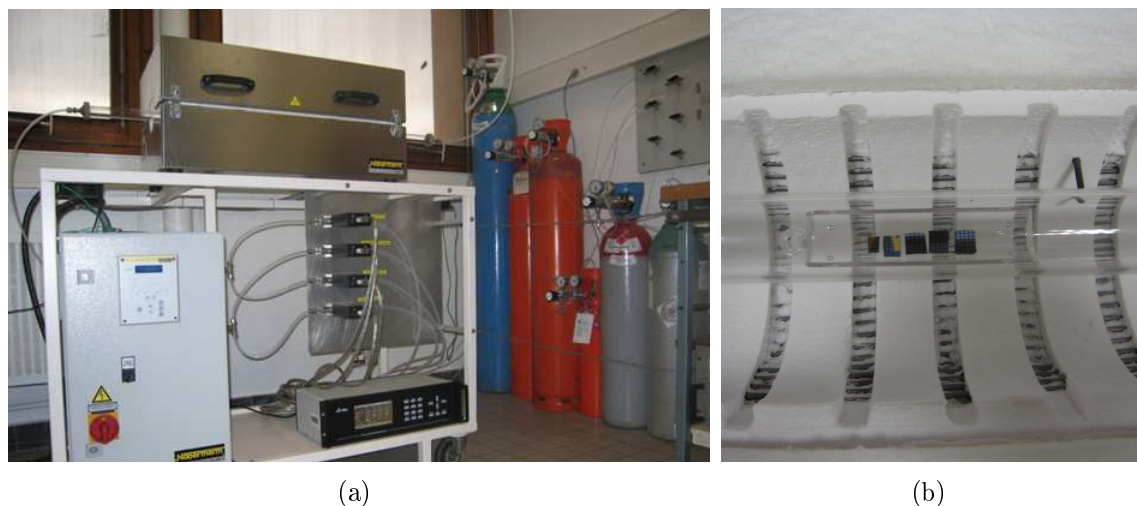


Figure 1.9 – *a) Dispositif expérimental dédié à la croissance de nanotubes monofeuillets par synthèse CVD. b) Photo de la nacelle en quartz placée à l'intérieur du four contenant des nanoparticules de Fe déposées sur la surface des substrats de silicium.*

Fe dans le mélange et augmenter leurs diamètres moyens ce qui favoriserait la croissance de fagots de SWNT au détriment de SWNT individuels.

En faisant varier la concentration de la solution catalytique, on peut contrôler la densité des particules catalytiques sur le substrat et ainsi contrôler la densité de nanotubes sur le substrat. L'échantillon est alors inséré à l'intérieur du réacteur CVD et, après avoir purgé le tube en quartz en faisant circuler un gaz d'argon, l'échantillon est porté à une température de 900°C . Le flux d'argon est alors stoppé et on introduit les différents gaz nécessaires à la croissance : un gaz porteur l'hydrogène H_2 et un mélange de deux gaz hydrocarbonés : l'éthylène C_2H_4 et le méthane CH_4 le tout pendant 10 minutes. Les différents débits des gaz utilisés sont répertoriés dans le tableau 1.1 . La croissance des nanotubes se déroule sous pression atmosphérique. A la fin de la synthèse, le flux d'argon est de nouveau rétabli pendant la descente en température du four.

Avec ces conditions expérimentales, on obtient des nanotubes de carbone monofeuillets. Le caractère monofeuillet des nanotubes a été observé par microscopie AFM qui a révélé la présence de tubes de diamètre minimal de l'ordre de 1 à 2 nm. Ces conditions de croissance ont été utilisées par Vincent Gouttenoire dans le cadre de sa thèse [55] pour synthétiser des nanotubes monofeuillets suspendus sur des substrats de silicium lithographiés (Figure 1.10).

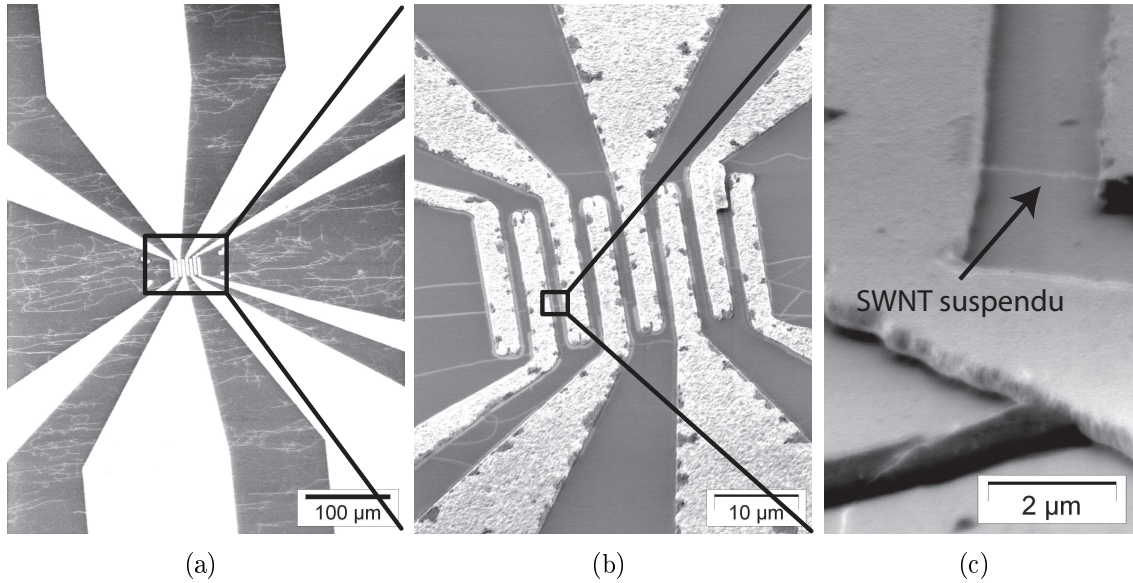


Figure 1.10 – Images MEB de croissances de nanotubes monofeuillets par voie CVD sur des substrats lithographiés. Sur les images **a)** et **b)**, on distingue les électrodes en or qui sont évaporées sur le substrat oxydé. Sur l'image **c)** est représenté un nanotube monofeuillet suspendu entre deux électrodes [55].

Gaz	Débit (cm^3/min)
Argon (Ar)	729
Hydrogène (H_2)	150
Méthane (CH_4)	75

Tableau 1.2 – Débits des différents gaz utilisés pour la synthèse de nanotubes monofeuillets ultra longs par CVD. La synthèse a lieu à une température $T=950^\circ C$ pendant $t=10$ mn.

Un autre protocole expérimental a été mis en place pour parvenir à l'obtention de nanotubes individuels localisés à l'extrémité d'une pointe métallique. Initié par Jean-Michel Benoit, il consiste à synthétiser des nanotubes individuels ultra longs suspendus entre deux substrats de silicium oxydés. Le protocole de synthèse est identique à celui décrit précédemment. En modifiant les conditions de croissance (Tableau 1.2), on réussit à synthétiser de longs nanotubes monofeuillets (*Longueur* $> 2mm$), individuels ou agglomérés sous forme de fagots pendant la phase de croissance. Ces nanotubes ont tendance à s'orienter (horizontalement) sur le substrat en suivant le sens du flux gazeux (Figure 1.11(a)). La figure montre aussi divers enroulements des SWNT lors de leurs croissances sur le substrat catalytique (Figure 1.11(b)). Ce phénomène peut probablement être expliqué en première approximation par la présence de micro rugosités surfaciques sur le substrat ainsi que de

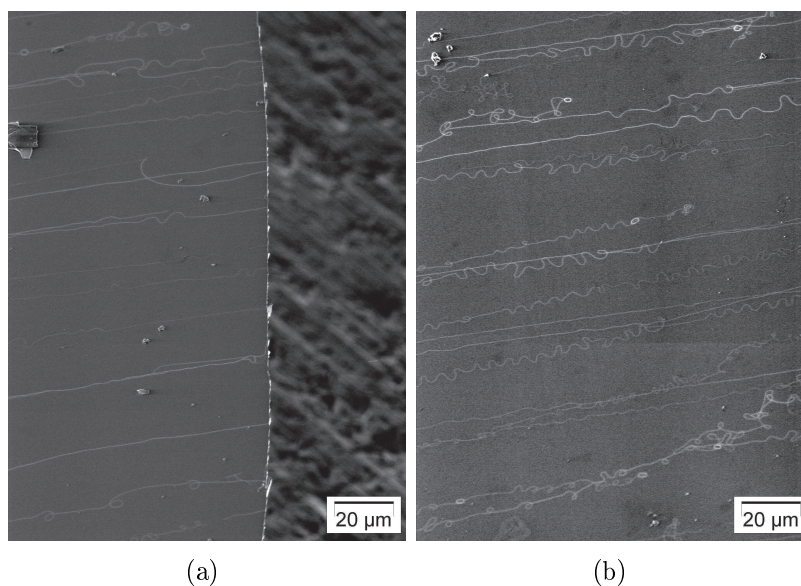


Figure 1.11 – *a)* Image MEB de SWNT ultra longs synthétisés par voie CVD. On distingue l'arête de l'un des deux substrats Si à partir de laquelle les nanotubes vont être suspendus. *b)* Image MEB obtenue en visualisant la surface du substrat à gauche de la tranche. Les SWNT s'alignent en suivant le sens du flux gazeux (de gauche à droite) en s'enroulant à certains endroits localisés sur le substrat catalytique.

phénomènes turbulents localisés pendant la phase de croissance avec le mélange gazeux porteur/hydrocarbures. Lorsque les nanotubes franchissent le gap défini par la frontière des deux substrats placés côte à côte, on obtient un échantillon manipulable in-situ dans un MEB à l'aide de mouvements piézo-électriques nanométriques. Ce type de dispositif nous permet alors de coller un SWNT ou un fagot de SWNT à l'extrémité d'une pointe métallique pour étudier ses propriétés physiques notamment en émission de champ. Cette partie sera développée en détail dans le chapitre 5.

1.3.2 PECVD : croissance orientée de MWNT sur substrat plan

La méthode PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) est une évolution de la technique classique de CVD. Elle consiste à appliquer un plasma au dessus de la surface du substrat (Figure 2.6). Ce plasma a été généré dans notre réacteur CVD en appliquant une différence de potentiel d'environ 650 V entre une plaque métallique servant d'anode et l'échantillon. Cette technique nous permet de synthétiser des nanotubes de carbone multifeuillets qui s'alignent perpendiculairement à la surface de l'échantillon [56].

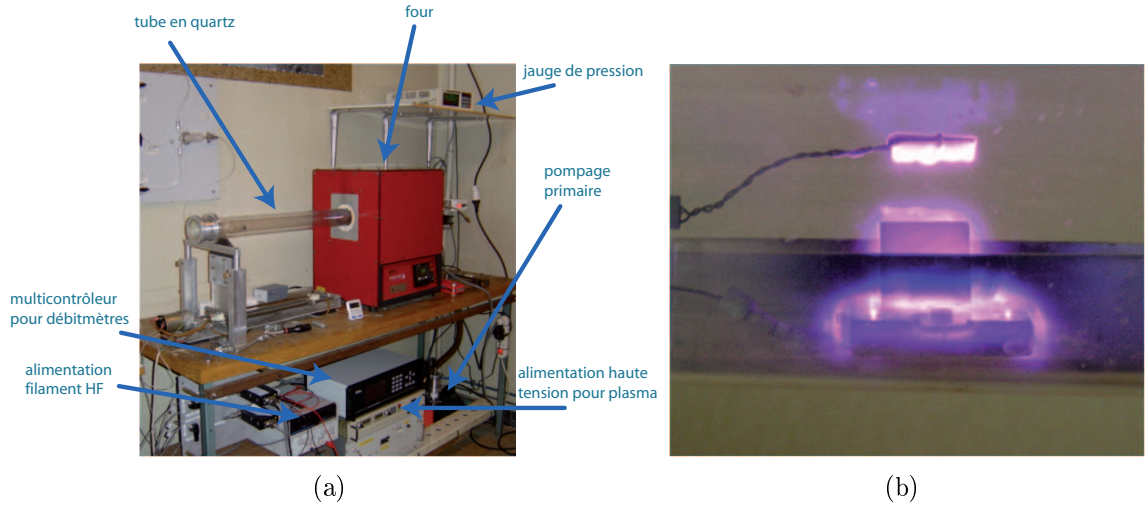


Figure 1.12 – *a) Dispositif de croissance des nanotubes par synthèse HF/PECVD. b) Plasma établi sur un échantillon de Si en appliquant une tension électrique de 650V entre une anode et le substrat.*

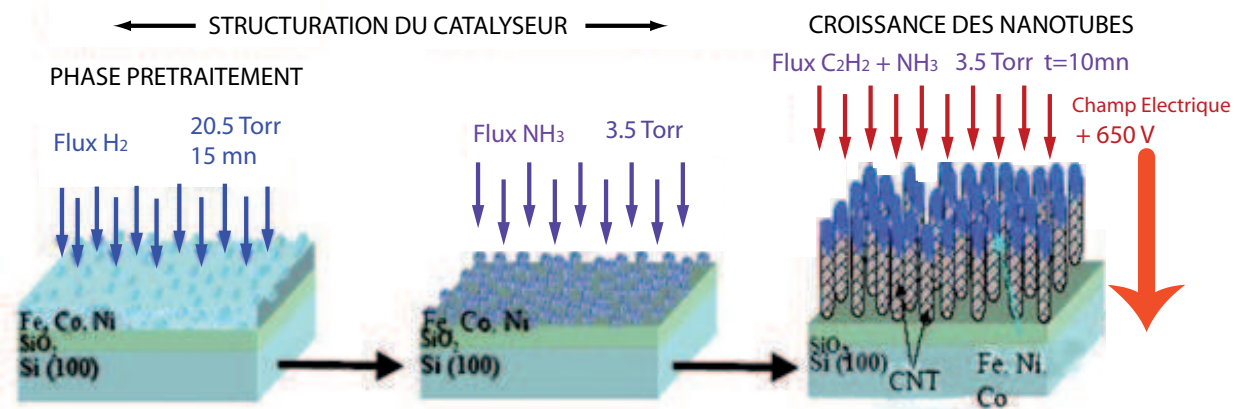


Figure 1.13 – *Etapes récapitulatives de croissance de nanotubes par méthode PECVD.*

◇ PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE.

L'échantillon sur lequel on veut produire des nanotubes alignés est en général un échantillon de silicium Si sur lequel on fait croître par oxydation à chaud une couche de SiO_2 de quelques nanomètres. On dépose ensuite par pulvérisation cathodique une épaisseur bien définie de Nickel (Ni) qui servira de catalyseur pour la croissance des nanotubes. A

noter que l'ajout de SiO_2 est indispensable pour éviter la formation de siliciure de nickel (NiSi) ce qui ferait disparaître totalement le catalyseur actif de la réaction.

Le dispositif utilisé au laboratoire pour la croissance des nanotubes par voie HF/PECVD est représenté à la figure (1.12(a)).

L'échantillon Si/ SiO_2 /Ni est placé ensuite dans une nacelle en quartz, elle-même introduite dans un tube en quartz. Après fermeture du tube, l'ensemble est pompé à 10^{-3} torr. Une fois le vide effectué et l'échantillon placé dans le four porté à une température de fonctionnement optimale de $750^\circ C$, on introduit de l'hydrogène H_2 (pression 20,5 torr) afin d'effectuer un prétraitement de la surface (durée 15mn). Ce prétraitement permet de structurer le dépôt de Ni sous la forme de plusieurs îlots nanométriques (Figure 1.13).

Le système est ensuite soumis à un mélange réactionnel contenant approximativement 10% d'hydrocarbure (acétylène C_2H_2) et 90% d'un gaz porteur (ammoniac NH_3), le tout en présence d'un plasma (Figure 1.12(b)). Ce dernier est créé en appliquant une différence de potentiel de 650 V entre une plaque métallique servant d'anode et l'échantillon.

Dans les conditions optimales de synthèse, le mélange réactionnel se déroule sous une pression de 3,5 torr pendant une durée de 10 minutes. La croissance des nanotubes est produite par la décomposition du gaz d'acétylène C_2H_2 à la surface du catalyseur Ni ; le carbone se dissout dans le catalyseur, diffuse à travers et se recombine en formant des liaisons C-C qui peu à peu forment le nanotube. La croissance du nanotube est initiée à l'endroit précis où est déposé le catalyseur et le diamètre du nanotube est déterminé par le diamètre de la particule de catalyseur. Aussi faut-il préalablement structurer le catalyseur afin de contrôler la taille des particules et donc des nanotubes : c'est le rôle de l'hydrogène H_2 . De même, la présence du gaz porteur (NH_3) permet d'éviter la production de carbone amorphe au cours de la synthèse : les atomes de carbone non nécessaires à la formation du nanotube et qui se déposent sous forme amorphe sont "capturés" par les atomes d'hydrogène de la molécule d'ammoniac ; on a dès lors formation d'un gaz d'hydrocarbure qui s'évacue à l'extérieur du mélange réactionnel.

Par cette méthode et en fonction des paramètres réactionnels, on obtient donc des nanotubes droits et perpendiculaires à la surface du silicium (Figure 1.14).

La méthode PECVD présente donc de nombreux avantages :

- Obtention de nombreux nanotubes sur une petite surface à un endroit prédéfini.
- Les nanotubes peuvent être alignés perpendiculairement à la surface.
- Synthèse facile à mettre en œuvre.
- Croissance des nanotubes sous température modérée par rapport aux autres méthodes de croissance.

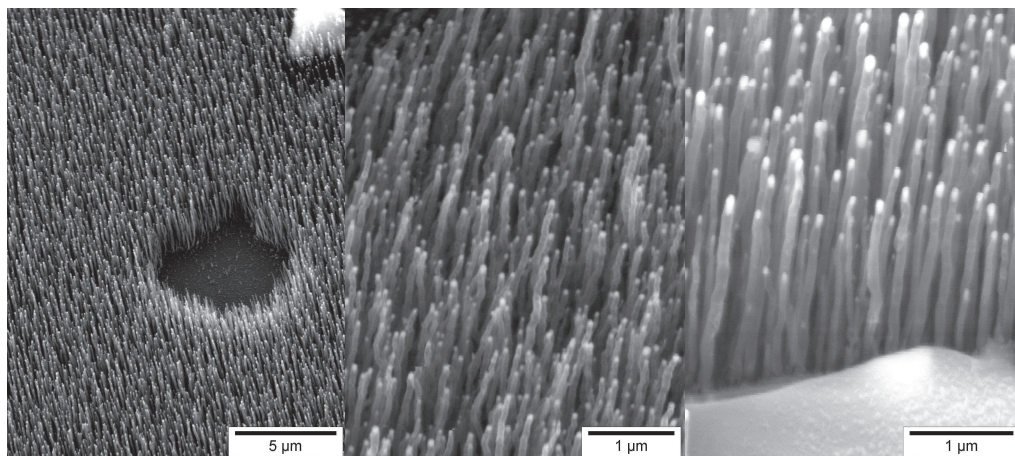


Figure 1.14 – Images MEB de MWNT obtenus par voie PECVD. La présence de la particule catalytique à l'extrémité des tubes souligne un mécanisme de croissance 'Tip Growth'.

- Fabrication d'échantillons parfaitement opérationnels pour l'étude des propriétés de mouillage.

En revanche, cette méthode dépend de nombreux paramètres réactionnels :

- nature et épaisseur de la couche de catalyseur.
- température du mélange réactionnel.
- temps de réaction pour la synthèse.
- Nature, pression et proportions des gaz utilisés.

De même, afin d'obtenir des nanotubes bien droits, il est primordial d'établir un plasma stable au cours du temps, sachant que celui-ci dépend essentiellement de la pression et de la tension utilisée lors de sa création ainsi que de la nature du gaz et de la localisation du catalyseur.

◇ OPTIMISATION DU PROCÉDÉ

Je me suis intéressé aux différents paramètres réactionnels intervenant dans la synthèse des nanotubes afin d'optimiser les résultats et maîtriser les différents paramètres de croissance des forêts de nanotubes. J'ai commencé par étudier le prétraitement de la surface du catalyseur sous hydrogène H_2 . J'ai donc observé par MEB plusieurs échantillons Si/ SiO_2 /Ni auxquels je n'ai fait subir qu'un traitement sous H_2 . Normalement l'observation de la surface de l'échantillon à ce stade de la réaction doit donner un ensemble d'îlots de Ni sur lesquels le dépôt du gaz d'hydrocarbure pourra avoir lieu et faire ainsi croître les nanotubes de carbone.

J'ai varié les paramètres suivants : épaisseur de la couche de Ni, température de synthèse, durée de la réaction. Pour chaque échantillon produit, une observation au MEB a été faite puis à l'aide d'un logiciel d'analyse d'image -Analysis-, j'ai pu déterminer le

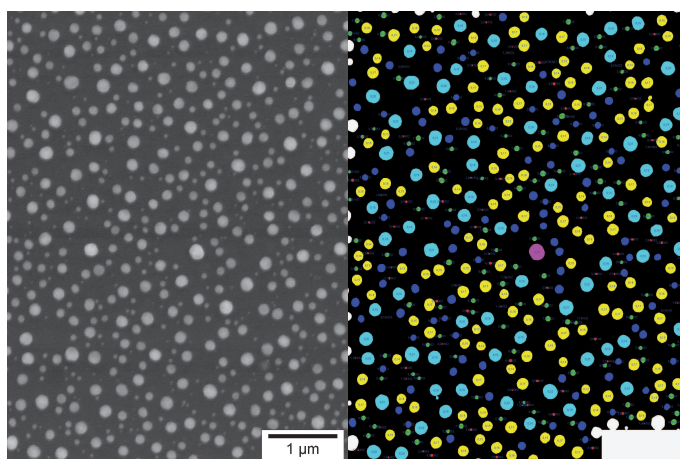


Figure 1.15 – Visualisation d'îlots de catalyseurs Ni (gauche) par MEB et traitement de l'image par le logiciel Analysis (droite) après réduction sous H_2 . Conditions expérimentales : $P_{H_2} = 20,5$ torr, $T_{four} = 750$ °C, $t_{réduction} = 15$ mn.

nombre d'îlots présents sur chaque échantillon ainsi que leurs aires et diamètres moyens (Figure 1.15).

En ce qui concerne l'influence de l'épaisseur de la couche de Ni, j'ai obtenu les résultats statistiques présentés sur la figure 1.16.

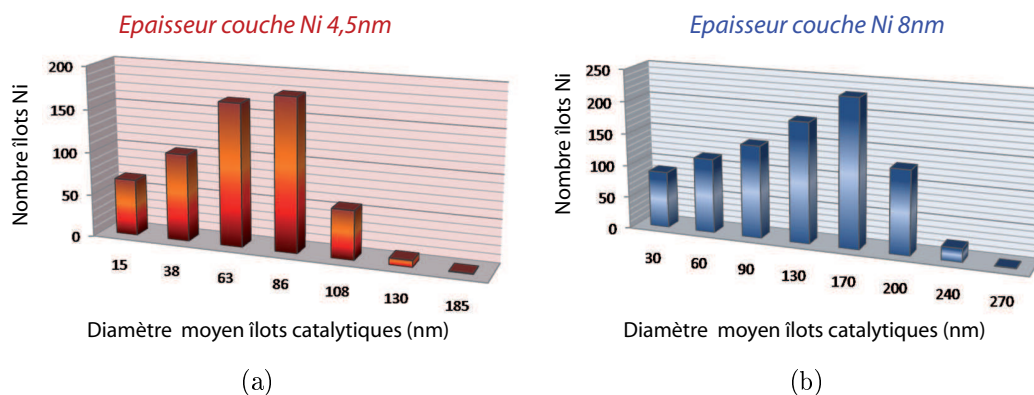
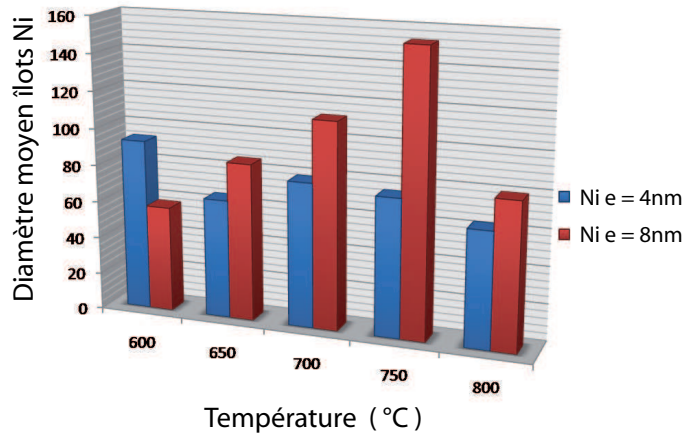


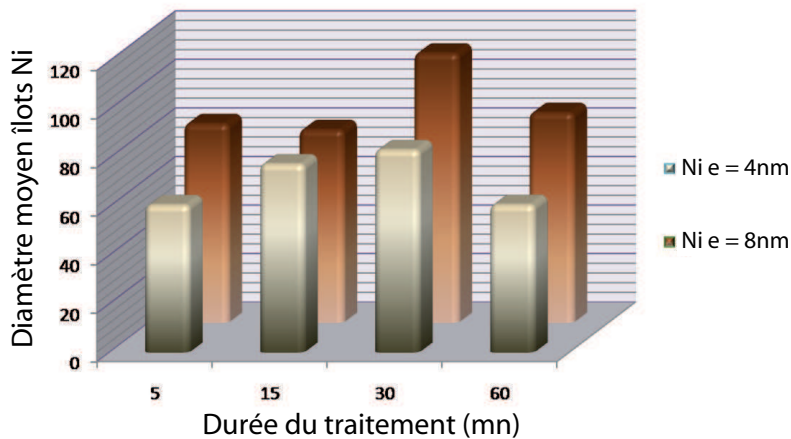
Figure 1.16 – Histogrammes représentant le nombre d'îlots de Ni suivant leurs diamètres moyens pour une épaisseur de couche catalytique initiale de 4,5 nm (a)) et 8 nm (b)) après réduction sous H_2 . Conditions expérimentales : $P_{H_2} = 20,5$ torr, $T_{four} = 750$ °C, $t_{réduction} = 15$ mn.

L'étude du diamètre des îlots pour deux épaisseurs différentes de Ni déposé montre que, pour chaque échantillon, il existe un diamètre optimal pour lequel le nombre d'îlots est maximal. Dans le cas d'un dépôt de Ni de 4,5 nm, ce diamètre est de l'ordre de 86 nm, alors qu'il est de 150 nm pour un dépôt de Ni de 8,0 nm. En toute logique, le diamètre

moyen des nanotubes ainsi créés devrait être du même ordre de grandeur que ces valeurs. Ce résultat montre aussi que la taille des îlots de Ni varie en proportion de l'épaisseur de la couche initiale de Ni. Autrement dit, l'épaisseur de la couche de catalyseur affecte le diamètre du nanotube et par conséquent la densité de nanotubes créés sur un échantillon de surface fixée.



(a)



(b)

Figure 1.17 – Histogrammes représentant le nombre d'îlots de Ni en fonction de la température de synthèse (a) et du temps de croissance (b) après réduction sous atmosphère H_2 .

L'évolution du diamètre moyen des îlots en fonction de la température de prétraitement pour des couches de catalyseur de 4,5 et 8,0 nm est présentée sur la figure 1.17(a). Ainsi pour une durée de prétraitement de 15 minutes, une température optimale de 750°C permet d'obtenir des îlots avec un diamètre moyen maximal. Cette observation se manifeste tout particulièrement avec une épaisseur de Ni de 8,0 nm. Les clichés obtenus à 800°C montrent clairement la disparition d'îlots sphériques qui apparaissaient clairement

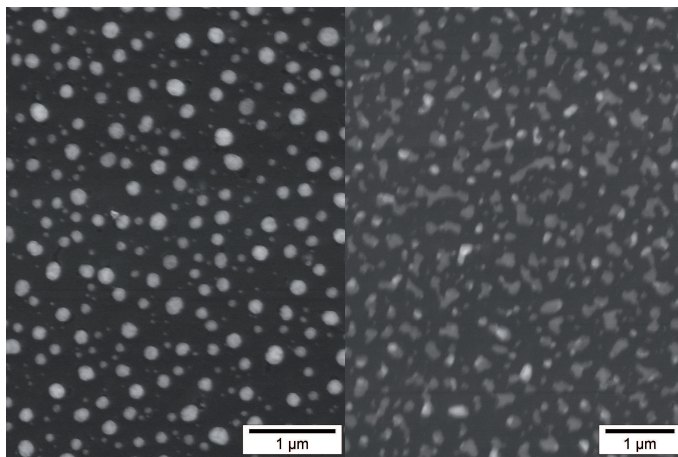


Figure 1.18 – Visualisation par microscopie à balayage des îlots de Ni obtenus à des températures de 750°C (gauche) et 800°C (droite) après réduction sous H_2 . Conditions expérimentales : $P_{H_2} = 20,5 \text{ torr}$, $t_{réduction} = 15 \text{ mn}$, $e_{Ni} = 8 \text{ nm}$.

à une température de 750°C (Figure 1.18).

Il semble donc qu'à partir d'une certaine température, et ce notamment pour une couche de Ni de 8,0 nm, les nanotubes pourront devenir distendus et non-alignés du fait de la taille et de la géométrie asphérique qui s'établira lors de la formation des îlots du catalyseur. Ceci entraînera aussi la formation de carbone amorphe à la surface de l'échantillon. D'après cet histogramme et les remarques qu'il apporte, il est préférable d'utiliser des couches de catalyseur Ni de 4,5 nm pour réaliser des croissances de nanotubes homogènes.

Enfin, nous avons voulu terminer notre étude par l'évolution du diamètre des îlots obtenus en fonction de la durée de prétraitement sous gaz d'hydrogène H_2 (Figure 1.17(b)). Globalement, le diamètre des îlots croît lorsque la durée de prétraitement augmente jusqu'à un temps de 30 minutes. A ce moment, on obtient des îlots avec un diamètre maximal de 83 nm pour une couche de catalyseur de 4,5 nm et de 111 nm pour une épaisseur de Ni de 8,0 nm. Ensuite, dans les deux cas, on observe une diminution significative du diamètre pour un temps de 60 min. Par conséquent, il sera inutile voire néfaste de soumettre le substrat à un temps de prétraitement supérieur à 30 minutes. En particulier, si l'on utilise par la suite une couche de catalyseur de 4,5 nm, les résultats fournis par l'histogramme montrent qu'une durée de 15 minutes est largement suffisante pour obtenir des îlots de diamètres optimaux.

Par conséquent, au vu des résultats obtenus, nous avons établi comme conditions optimales de prétraitement pour nos croissances de MWNT avec le réacteur PECVD que nous avons mis en place :

- Une couche de Ni d'épaisseur 4,5 nm.
- Une température de four de 750°C.
- Un temps de prétraitement de 15 min.

◇ INFLUENCE DU PLASMA DC SUR L'ORIENTATION DES NANOTUBES

Nous avons vu que la mise en place d'un plasma DC entre une plaque métallique servant d'anode et l'échantillon permettait d'obtenir des MWNT droits et perpendiculaires à la surface. Le mécanisme permettant une telle orientation n'est pas encore bien compris. Il pourrait être attribué soit au champ électrique (la croissance des nanotubes se ferait suivant les lignes de champ) soit au bombardement par les ions créés lors du plasma. C'est la raison pour laquelle je me suis intéressé à la croissance de MWNT en disposant le substrat non pas horizontalement mais verticalement par rapport à l'anode métallique. La figure 1.19 montre la disposition du substrat dans la nacelle en quartz.

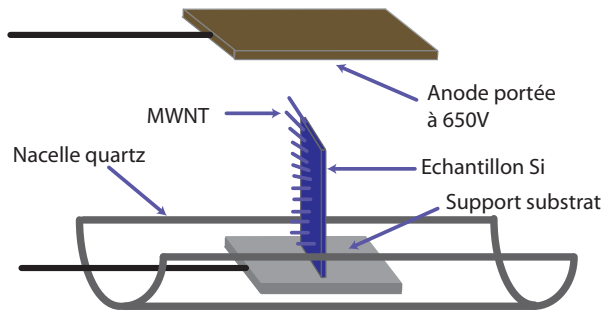


Figure 1.19 – Dispositif pour étudier l'influence du plasma DC sur l'orientation des nanotubes obtenus par PECVD.

Cette démarche expérimentale a été réalisée pour donner des éléments de réponse à deux interrogations principales. D'une part mettre en évidence une probable inclinaison des nanotubes par rapport à la surface de l'échantillon lorsque celui-ci est disposé d'une manière différente sur le support. D'autre part comprendre les mécanismes mis en jeu lors de cette croissance.

Les conditions de synthèse ont été les mêmes que celles réalisées au cours de la croissance de nanotubes plans. On a ensuite sectionné l'échantillon sur sa longueur afin de pouvoir observer les nanotubes sur la tranche du silicium.

Les premières observations montrent une forte inclinaison des nanotubes présents à l'extrémité de la surface de l'échantillon au plus près de l'anode (Figure 1.20).

Les nanotubes multifeuillets se trouvent inclinés dans la région la plus proche de l'électrode permettant de générer le plasma. Ils forment des fagots de longueurs assez

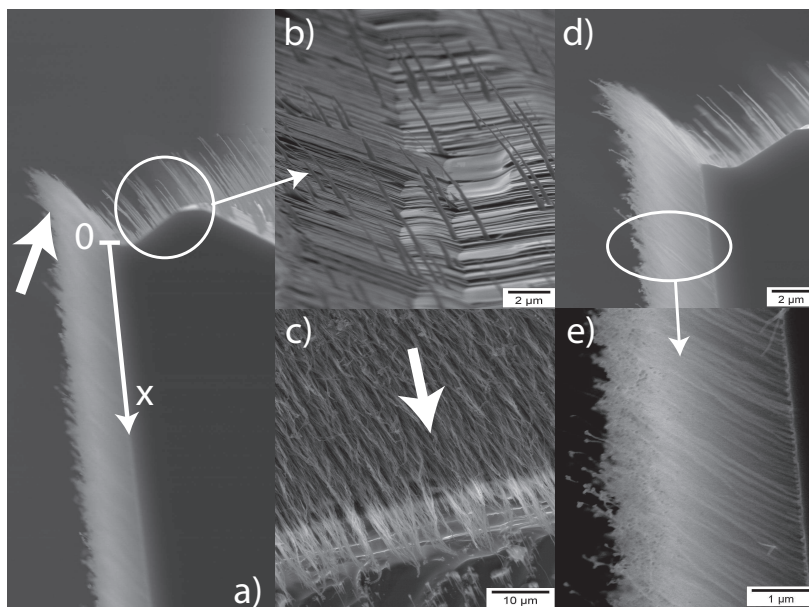


Figure 1.20 – Image MEB de nanotubes PECVD synthétisés en plaçant le substrat perpendiculairement à l’anode métallique. (a), d) e) Vues prises à partir de la tranche du substrat. b) Vue du dessus. c) Vue de dessus du substrat. Conditions expérimentales : $T_{four} = 750 \text{ } ^\circ\text{C}$, $t_{synthèse} = 10 \text{ mn}$, $V_{DC} = +650 \text{ V}$, $e_{Ni} = 4,5 \text{ nm}$.

conséquentes. A cet endroit, les lignes de champ sont incurvées et suivent la géométrie courbée de l’échantillon.

Une observation au centre de la surface montre des nanotubes beaucoup plus petits et aussi nettement moins inclinés. Cette inclinaison ne disparaît pas subitement, elle ne devient nulle qu’à partir d’une longueur appréciable de la surface la plus proche de l’électrode (environ 5 mm).

Par conséquent, de ces deux observations, il semblerait selon toute logique que le processus responsable de la croissance des nanotubes soit dû plutôt au bombardement ionique qu’aux lignes de champ électrique.

En effet, à l’extrémité de la surface, les nanotubes observés demeurent inclinés mais ne se courbent pas ce qui tend à prouver que leur processus de croissance ne suit pas des courbures imposées par les lignes de champ électrique présentes dans cette région. La grande longueur des fagots doit être due au fort bombardement des ions à cet endroit proche de l’électrode.

Paradoxalement, une observation des nanotubes au niveau du support de l’échantillon c’est-à-dire très loin de l’électrode tend à montrer qu’à ce niveau la croissance serait due à l’inclinaison des lignes de champ électrique. Effectivement, les clichés révèlent des nanotubes de petites longueurs d’inclinaison quasi-nulle. A cet endroit les lignes de champ suivent la géométrie plane de l’échantillon et forment un ensemble de lignes parallèles les

unes aux autres ce qui expliquerait cette absence d'inclinaison.

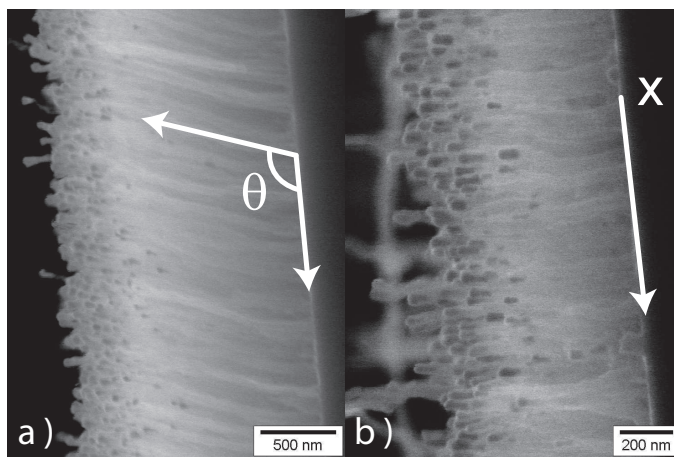


Figure 1.21 – a), b) Images MEB de la tranche du substrat. On remarque que l'angle d'inclinaison θ des nanotubes synthétisés varie sur toute la longueur de la tranche.

Cependant, ce raisonnement serait valable si l'on se plaçait uniquement à l'extrémité de l'échantillon. Au milieu de celui-ci, plusieurs clichés montrent une inclinaison non-nulle des nanotubes malgré la présence de lignes de champ qui, elles, sont toujours parallèles. Ainsi il semblerait donc que le bombardement ionique soit le processus prédominant pour la croissance de nanotubes.

Avec les deux échantillons réalisés, nous avons cherché à caractériser la variation de l'angle d'inclinaison θ des nanotubes avec la distance x qui les sépare de l'extrémité de la surface. Ces deux variables sont définies respectivement sur la figure 1.21 a) et b). Grâce aux différents clichés obtenus par microscopie électronique, nous avons pu établir les résultats présentés sur les figures 1.22(a) et 1.22(b).

Ces résultats tendent à confirmer que le bombardement ionique serait le processus physique responsable de la croissance orientée des nanotubes. Notamment, les observations angulaires montrent qu'il n'existe pas de distance particulière où les nanotubes cessent d'être subitement inclinés d'un angle supérieur à 90° . Or nous aurions dû observer ce phénomène si l'hypothèse de croissance des nanotubes selon les lignes de champ avait été maintenue.

1.3.3 HFCVD : croissance orientée de nanotubes localisés sur pointes métalliques

J'ai utilisé principalement cette autre technique de synthèse pour faire croître un nanotube individuel à l'extrémité de diverses pointes métalliques dans le but d'obtenir

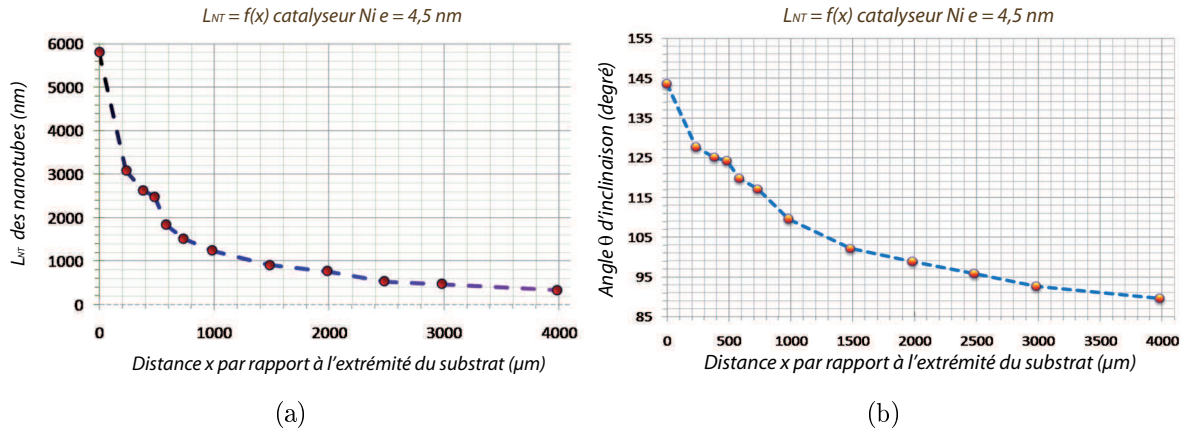


Figure 1.22 – a) Variation de la longueur L_{NT} des nanotubes par rapport à la distance x . b) Variation de l'angle d'inclinaison θ des nanotubes par rapport à la distance x .

un échantillon idéal pour des études ultérieures en émission de champ (Figure 1.23(a)). Le réacteur expérimental est le même que celui utilisé pour la croissance de MWNT par PECVD (Figure 1.12(a)). Les seules différences résident dans l'utilisation d'autres types de gaz tel que le méthane CH_4 pour le gaz hydrocarboné au lieu de l'acétylène C_2H_2 pour la PECVD et dans l'utilisation de la canne en quartz où des améliorations ont dû être apportées. Notamment la HFCVD nécessite l'utilisation d'un filament de tungstène chauffé à haute température (Figure 1.24). Nous avons donc dû ajouter un filament et améliorer les connections électriques permettant un chauffage efficace de ce filament en limitant les pertes par effet Joule dans les fils et contacts électriques.

Les substrats utilisés sont des pointes de nickel et des pointes de tungstène parfaitement opérationnelles pour des dispositifs à émission de champ. La méthode de fabrication de ces pointes est identique à celle utilisée pour la synthèse de nanotubes individuels *in-situ* sous émission de champ. Elle est présentée en détail dans le chapitre 3. Concernant les pointes de tungstène, en plus de l'étape d'affinage électrolytique, nous avons dû déposer une fine couche de catalyseur Ni de quelques nanomètres. Ce dépôt a été réalisé par pulvérisation cathodique en déposant préalablement une fine couche de SiO_2 de 5 nm avant le dépôt de Ni afin d'éviter que celui-ci diffuse à travers le tungstène.

◇ AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS PAR RAPPORT À LA PECVD

Bien que le réacteur PECVD fournisse des nanotubes multifeuillets avec un taux de reproductibilité supérieur à 80%, il n'est pas adapté à la croissance de nanotubes individuels à l'extrémité d'une pointe métallique. D'une part car la PECVD produit une grande quantité de nanotubes sous forme de forêt très dense et d'autre part car elle endommage les pointes métalliques. En effet, lors de l'établissement du plasma, on impose une diffé-

rence de potentiel de plusieurs centaines de volts qui provoquent un éclatement de nos pointes au niveau de leurs extrémités car le champ électrique ainsi créé devient très intense (Figure 1.23(b)). Pour remédier à cette difficulté, on utilise la synthèse par HFCVD qui ne nécessite aucun plasma.

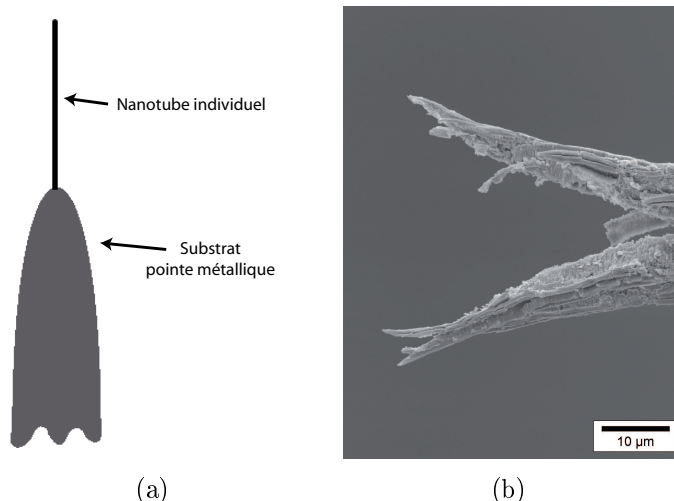


Figure 1.23 – **a)** Représentation schématique d'un échantillon idéal pour étudier ses propriétés physiques par notre dispositif expérimental d'émission de champ. On distingue le nanotube individuel localisé à l'extrémité d'une pointe métallique. Le nanotube est parfaitement aligné dans l'axe de la pointe. **b)** Image MEB de l'extrémité d'une pointe de tungstène ayant "éclaté" sous l'effet d'un champ électrique trop intense.

Malgré tout, le principal inconvénient de la HFCVD est que l'on rajoute d'autres paramètres expérimentaux à ceux déjà existant avec la CVD classique tels que :

- Nature du filament.
- Température du filament.
- Position du filament par rapport à nos différentes pointes.

Par conséquent, dans un premier temps, j'ai testé différents filaments et étalonné leurs températures en réalisant à chaque fois une pyrométrie optique. Celle-ci a consisté à visualiser le filament (émission lumineuse du corps noir reliée à sa température) au travers d'une lentille et à comparer la couleur observée à une teinte étalonnée afin d'en déterminer la température (Figure 1.24).

◇ PROTOCOLE EXPÉRIMENTAL

Après avoir inséré le substrat dans le tube en quartz, j'ai suivi le protocole expérimental suivant : on réalise un vide primaire de l'ordre de 10^{-2} Torr puis on introduit le gaz porteur H_2 à pression contrôlée. Ensuite, on chauffe le filament à température souhaitée puis on insère nos substrats dans le four. A cet instant, on introduit le gaz carboné CH_4

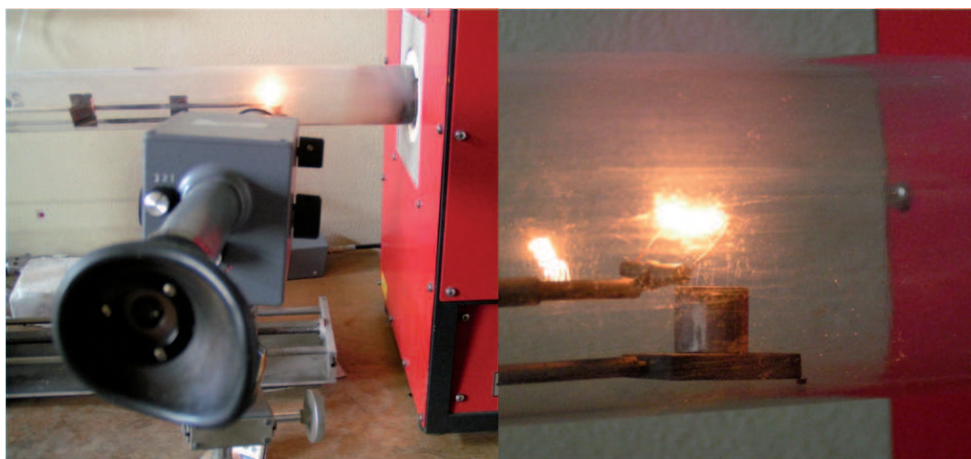


Figure 1.24 – *Image du pyromètre utilisé pour déterminer la température du filament chauffant de Tungstène visible sur l'image de droite.*

pendant une durée correspondant au temps de la réaction de synthèse.

Après avoir varié la température du filament, les débits du gaz porteur H_2 et du gaz carboné CH_4 ainsi que leurs fractions relatives, j'ai établi les conditions de synthèses optimales suivantes :

$$\begin{aligned} \%H_2 &= 100 \text{ sccm} \\ \%CH_4 &= 20 \text{ sccm} \\ \text{Pression } P &= 50 \text{ Torr} \\ T_{four} &= 800 \text{ }^\circ\text{C} \\ T_{filament} &= 1850 \text{ }^\circ\text{C} \\ \text{Durée de synthèse } t &= 20 \text{ mn} \end{aligned}$$

◇ RÉSULTATS OBTENUS

La figure 1.25 montre la localisation et l'orientation des nanotubes individuels obtenus par HFCVD sur des pointes de tungstène. Les images MEB montrent la croissance de nanotubes individuels droits qui semblent bien cristallisés avec peu de défauts dans leurs feuillets graphitiques. Pour vérifier cela, nous avons essayé d'obtenir des images TEM haute résolution (Figure 1.26). Ces clichés confirment le caractère multifeuillet des nanotubes synthétisés avec cependant peu de feuillets de graphène dans la structure du MWNT. Malgré tout, même si la HFCVD peut être un procédé de synthèse alternatif pour fournir des substrats parfaitement opérationnels pour des dispositifs à émission de champ, les différentes images montrent qu'il est très difficile de contrôler la localisation des nanotubes synthétisés. En particulier, d'autres études doivent être menées pour parvenir à croître un nanotube individuel à l'extrémité d'une pointe métallique parfaitement

aligné sur son axe.

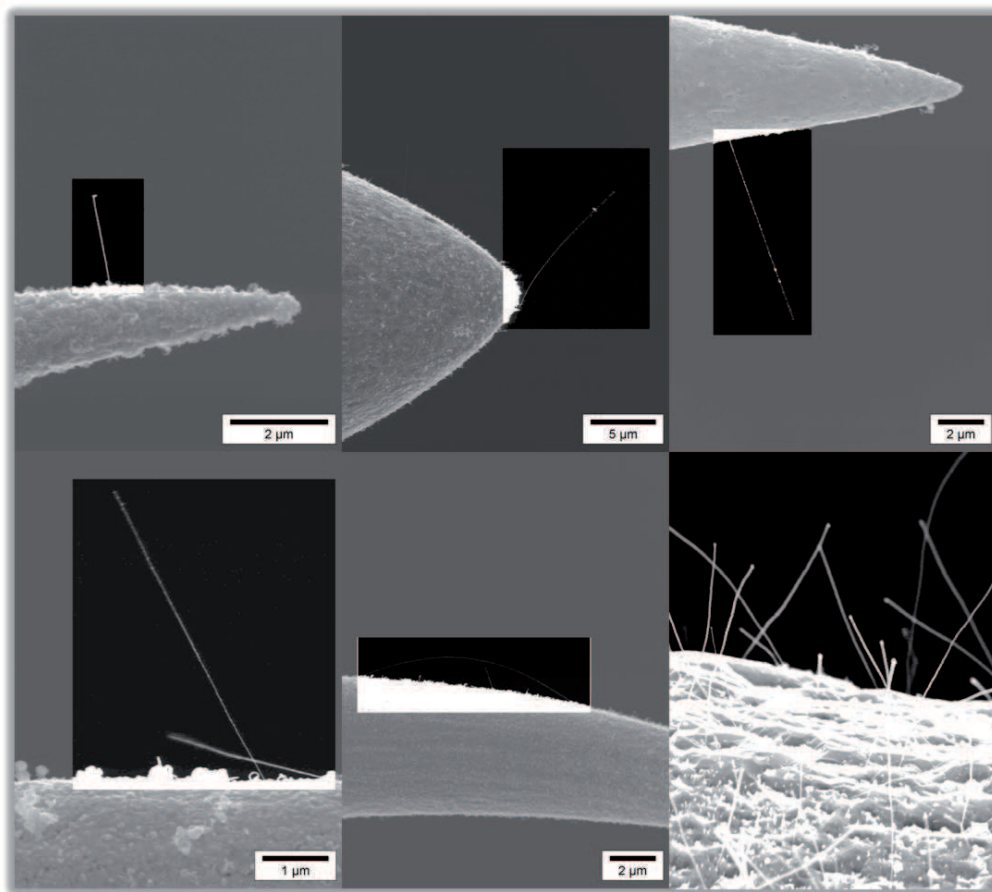


Figure 1.25 – Images MEB de nanotubes individuels obtenus par HFCVD sur des pointes métalliques de tungstène. Conditions de synthèse : $H_2=100$ sccm, $CH_4=20$ sccm, $P_{\text{synthèse}} = 50$ torr, $T_{\text{four}}=800$ °C, $t_{\text{synthèse}} = 20$ mn.

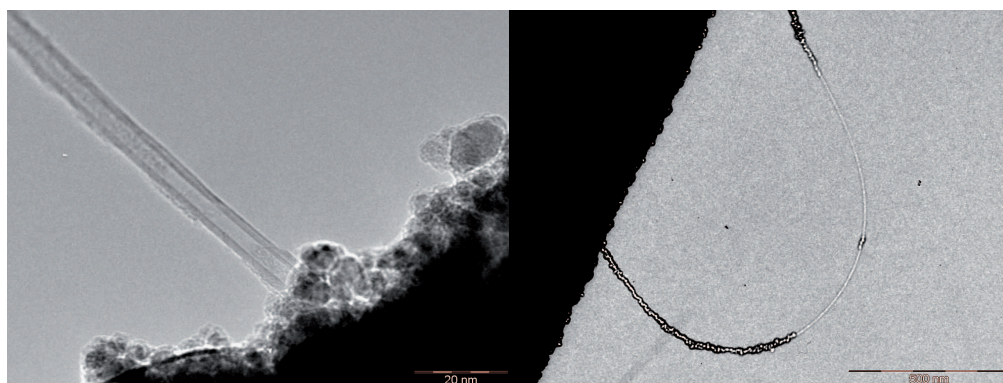


Figure 1.26 – Images HRTEM de MWNT obtenus par HFCVD dans les mêmes conditions.

1.4 Des mécanismes de nucléation et de croissance encore ouverts à discussion

1.4.1 Différents modèles proposés

Depuis leur découverte, de nombreux travaux théoriques ont été menés dans la compréhension des mécanismes de croissance des nanotubes. En dépit de nombreux efforts dans le domaine, aucun mécanisme n'est encore parfaitement adopté par la communauté scientifique. Aussi la compréhension des mécanismes de nucléation demeure encore à l'heure actuelle un véritable challenge dans la course à la production en masse de nanotubes de chiralité définie.

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer les mécanismes de croissance de MWNT ou SWNT avec ou sans la présence de particules catalytiques. Ces modèles se divisent principalement en deux domaines distincts : un modèle phénoménologique basé sur les transitions Vapeur-Liquide-Solide (VLS) [57] ou alors un autre modèle basé sur des simulations à l'échelle atomique [58, 59, 60, 61, 62].

Le procédé de croissance des nanotubes par CVD peut globalement être expliqué de la manière suivante : il y a tout d'abord une décomposition et une adsorption chimique des molécules du gaz carboné à la surface de la particule catalytique. Puis le carbone se dissout et diffuse à l'intérieur du catalyseur. Il finit alors par se ségréguer et se graphitiser parallèlement à la surface de la particule une fois celle-ci saturée en atomes de carbone. Il se forme alors le chapeau du nanotube sur le dessus de la particule catalytique qui entraîne une diminution de l'énergie de surface. Ensuite, soit le chapeau carboné continue de croître et finit par couvrir toute la particule en la désactivant pour former une nanocapsule de carbone, soit il est expulsé de la particule catalytique par ajout de dimères de carbone en formant la forme cylindrique d'un SWNT. Dans ce dernier cas, un second chapeau carboné peut aussi se former sous le premier avant d'être expulsé formant ainsi la structure d'un MWNT [63].

Le gradient de concentration de carbone entre la surface et le volume de la particule assure la continuité du processus de croissance aussi longtemps que la température et la concentration des gaz hydrocarbonés sont maintenus à des valeurs qui empêchent l'empoisonnement de la particule catalytique [64]. Le diamètre des tubes émergeant est alors déterminé par la taille de la particule catalytique qui, durant la croissance, peut être soit rejetée à l'extrémité du nanotube ("Tip-growth"), soit maintenue à sa base en restant attachée au substrat ("Base-growth").

Malgré tout, la synthèse des multiples formes carbonées dérivées des nanotubes de

carbone est loin de pouvoir être expliquée par un mécanisme commun. De nombreux modèles existent s'appuyant néanmoins sur celui proposé par Baker en 1988 pour expliquer la croissance de nanofibres de carbone [65]. Dans ce modèle, le carbone est dissous au sein du catalyseur puis diffuse à travers la particule avant d'être exsudé. La réaction de déshydrogénation étant exothermique, Baker postule l'existence d'un gradient de température au sein même du catalyseur. L'extrusion du carbone se fait donc au niveau de la zone la plus froide de la particule, lieu de croissance de la nanofibre [66].

Le modèle de Baker a depuis été contredit dans quelques-unes de ses hypothèses ; le gradient en concentration de carbone semble être préféré au gradient de température pour expliquer la force motrice responsable de la croissance des nanotubes [67]. De même, de nombreux nanotubes sont synthétisés sous atmosphère CH_4 qui est un gaz endothermique. Ce modèle a permis quand même de poser des bases solides dans la compréhension des mécanismes de nucléation et de formation des nanotubes. Par exemple, l'état de la particule catalytique considérée comme solide dans ce modèle a été vérifié expérimentalement lors de mesures *in-situ* par HRTEM [68]. Le catalyseur conserve son caractère cristallin tout en étant très mobile et capable de changer de morphologie (allongement, rétractation). Cet état catalytique paraît surprenant en première approximation lorsque l'on sait que la CVD a lieu à des températures de l'ordre de 600-700°C et au vu de la forme nanométrique du catalyseur qui pourrait être considéré comme liquide.

Pour résumer, suivant la taille du catalyseur et donc du type de nanotube obtenu (SWNT, MWNT) ainsi que de la température de synthèse, les mécanismes microscopiques à prendre en compte, notamment de diffusion du carbone sont différents. Cela conduit à de multiples modèles non universels mais seulement adaptés à des fenêtres étroites de conditions de synthèse. Au delà de ces modèles, on observe empiriquement deux modes de croissance, en fonction de la position du catalyseur en fin de croissance :

- "Root-growth" ou "Base-growth" (par la base). La particule reste accrochée au substrat au cours de la synthèse du nanotube de carbone (Figure 1.27 **a**)).
- "Tip-growth" (par le sommet). La particule se détache au cours de la croissance du substrat, on la retrouve à la fin de la synthèse au sommet du nanotube (Figure 1.27 **b**)).

Dans la littérature, les deux modes sont rencontrés à la fois en CVD, PECVD et HFCVD. L'apparition d'un mode ou de l'autre dépend essentiellement de l'interaction existant entre le catalyseur et le substrat. Dans le cas par exemple d'un substrat de silicium, la formation d'un siliciure favorise le mode "base-growth" [69, 70, 71]. Au contraire, en utilisant un matériau diélectrique ou réfractaire comme substrat (SiO_2 , TiN, Cr), les interactions sont faibles et le mécanisme "tip-growth" est généralement observé [72, 73].

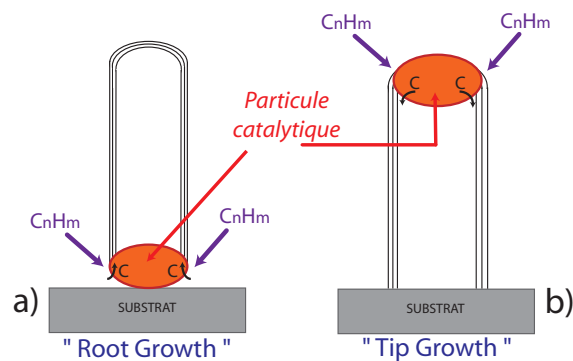


Figure 1.27 – Schéma simplifié des modèles "Tip Growth" et "Root Growth" pour la formation de nanotubes de carbone.

Par ailleurs, il est à noter que, indépendamment des critères explicités ci-dessus (interaction substrat/catalyseur), la croissance des SWNT (et plus généralement des NTC à faible diamètre) suit sauf très rares exceptions [74] le mode "base-growth" [25, 30].

A l'heure actuelle, de nombreuses questions demeurent encore sans réponse notamment dans la compréhension des mécanismes microscopiques et dans la recherche de conditions optimales menant à la formation de nanotubes de chiralité parfaitement contrôlées. Le rôle clé joué par la particule catalytique est crucial pour comprendre la formation de tels tubes. Bien qu'il ait été démontré que des nanotubes de chiralité type armchair puissent être les structures énergétiquement les plus stables [75, 76], aucun protocole expérimental n'a permis de reproduire de manière systématique l'obtention de tels tubes.

1.4.2 Avancées récentes en visualisation de croissances *in situ*

La microscopie HRTEM s'est imposée comme l'outil de référence de caractérisation des nanotubes. Elle permet d'obtenir des informations cruciales sur la forme, la nature chimique et l'état cristallographique du catalyseur ainsi que sur la chiralité et le caractère mono/multifeuillet des nanotubes. Une des plus belles applications de cet appareil est sans conteste de coupler le microscope avec un dispositif permettant de faire circuler différents types de gaz. Appelé HRTEM environnemental, il devient alors possible de synthétiser *in-situ* des nanotubes de carbone et d'accéder ainsi à des informations cruciales sur les mécanismes de nucléation et les cinétiques de croissance des nanotubes (Figure 1.28).

C'est en développant un microscope HRTEM environnemental qu' Helveg et al. [68] ont visualisé la croissance *in-situ* à l'échelle atomique de MWNT par décomposition de CH_4 sur des particules catalytiques de Ni à une température de 540°C. En observant la croissance des nanotubes par le mécanisme "Tip-Growth", ils ont étudié le processus

d'élongation/contraction du catalyseur lors de la formation progressive de la structure du nanotube et ont montré que le catalyseur Ni conservait un caractère cristallin (souvent orienté [111]) pendant la croissance.

D'autres études ont été réalisées pour déterminer l'effet de la température et de la pression sur la croissance sélective de nanotubes par décomposition d'acétylène C_2H_2 sur des particules de Ni. Sharma et al. [77, 78] ont observé dans un HRTEM environnemental la croissance préférentielle de SWNT à haute température ($T > 650$ °C) et à des pressions $P < 1$ mTorr alors que pour des températures $T \simeq 450$ °C et des pressions de l'ordre de $P = 20$ mTorr, la croissance de MWNT était favorisée.

Dans chacun des cas, plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la corrélation entre l'état, la forme du catalyseur et le type et la forme des nanotubes obtenus. Ming et al. [79] ont observé que les particules catalytiques de Ni de diamètre $d < 6$ nm favorisent la formation de SWNT alors que celles de diamètres $d > 6$ nm avantagent la formation de nanocages. En étudiant l'évolution de la longueur des nanotubes en fonction du temps, ils ont décelé 3 régimes : un premier régime correspondant à une période d'incubation du nanotube avec la formation du chapeau du nanotube, un deuxième régime correspondant à l'augmentation importante de la longueur du nanotube et enfin un troisième régime où la vitesse de croissance devient beaucoup plus faible. Ils expliquent ce troisième régime par le fait que les atomes de C passivent les sites actifs et réduisent l'activité du catalyseur. Il est à noter que nous avons également observé la formation de nanocages carbonées et visualisé 3 régimes de croissance identiques lors de synthèse *in-situ* de nanotubes individuels sous émission de champ (Cf. Chapitre 4).

Par ailleurs, en décomposant de l'éthylène C_2H_4 sur des nanoparticules catalytiques de Cobalt elles-mêmes synthétisées sur des nanoboules de SiO_2 localisées sur une grille TEM, Zhu et al. [80] ont montré que la taille du catalyseur influençait non seulement le diamètre des nanotubes obtenus *mais aussi* la forme des tubes en particulier à leur extrémité. Un catalyseur de faible rayon de courbure ($r < 2$ nm) favorise le mécanisme de nucléation du nanotube en générant un chapeau hémisphérique à son extrémité. Au contraire, un catalyseur de rayon de courbure plus élevé ($r > 2$ nm) est responsable de la formation de SWNT de diamètre plus élevé avec une forme conique à leur extrémité. Le faible rayon de courbure à cette extrémité conique est expliqué par la formation de plusieurs pentagones de carbone lors des toutes premières étapes de nucléation des SWNT. Les auteurs suggèrent que l'incorporation de pentagones lors de cette étape de nucléation est énergétiquement plus favorable que de réduire les probables liaisons pendantes existantes et facilite la courbure de la structure du SWNT tout en renforçant l'adhésion avec le catalyseur.

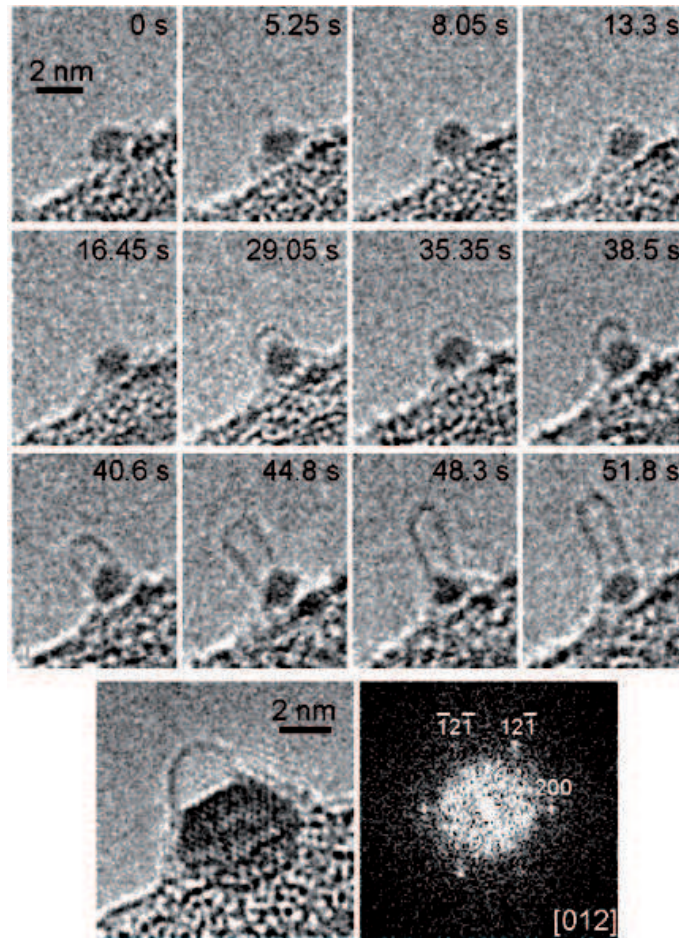


Figure 1.28 – Séquences d'images HRTEM obtenues par Yoshida et al. [81] montrant la nucléation et les étapes de croissance d'un SWNT sur une nanoparticule catalytique de Fer. L'image TEM agrandie de la particule catalytique où émerge la formation du chapeau du SWNT est accompagnée d'un cliché de diffraction. La transformée de Fourier souligne que le catalyseur est composé de cémentite (Fe_3C) orientée suivant la direction $[012]$.

D'autres études de synthèse *in-situ* sous TEM montrent que la forme de la particule catalytique change constamment tout en restant métallique et cristalline pendant la croissance de MWNT type "Bamboo-like" [82]. Lors de l'observation *in-situ* à l'échelle atomique de la croissance de nanotubes sur des nanoparticules de Fe sous flux C_2H_2 , Yoshida et al. [81] ont révélé le changement d'état chimique du catalyseur qui devient de la cémentite Fe_3C pendant la phase de croissance. En pratiquant des transformés de Fourier sur le catalyseur avec les clichés HRTEM obtenus pendant la nucléation et la croissance du nanotube (Figure 1.28), les auteurs mettent ainsi en évidence un mécanisme de diffusion en volume des atomes de carbone à travers le catalyseur.

Enfin, des résultats très intéressants ont été obtenus pendant l'observation *in-situ* de la dynamique catalytique durant le mécanisme de nucléation des nanotubes de carbone [83]. En couplant les résultats des croissances de nanotubes obtenues sous microscopie HR-TEM environnementale avec des analyses par XPS (X-ray Photoelectrons Spectroscopy) et EELS (Electron Energy Loss Spectroscopy), Hofmann et al. ont pu suivre l'évolution chimique du catalyseur. Ils ont ainsi montré que les nanoparticules catalytiques de Fer et Nickel utilisées restaient dans un état métallique et actif pendant la phase de croissance des nanotubes. Les images HRTEM soulignent que pendant la croissance, le catalyseur passe de sa forme initiale à une forme allongée avec une très grande déformabilité.

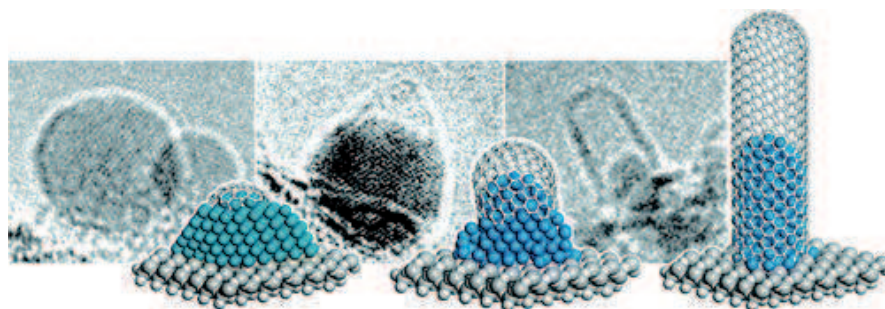


Figure 1.29 – Séquences d'images HRTEM et modèle de croissance proposé par Hofmann et al. [83] pour la nucléation d'un SWNT réalisée à une pression $P = 8.10^{-3}$ mbar, une température $T = 615$ °C sous flux C_2H_2 . La croissance "root-growth" est mise en évidence ici de même que 'l'aspiration' progressive du catalyseur à l'intérieur du SWNT pendant les différentes étapes de croissance du SWNT.

Avec leurs observations et analyses, Hofmann et al. ont proposé un modèle de croissance de type "root-growth". La figure 1.29 schématise ce modèle de croissance où :

- Dans un premier temps, le chapeau du nanotube commence à émerger de la particule catalytique. Ce chapeau reflète la géométrie de l'extrémité la plus courbée du catalyseur.
- Puis le feuillet de graphène constituant la structure du SWNT se développe à partir de l'interface Ni-C ce qui va obliger le catalyseur à se restructurer.
- L'angle de contact Ni/SiO_x est alors proche de 90° . Le feuillet de graphène qui se forme contraint la particule catalytique à se modeler en une forme cylindrique.
- Enfin la croissance se termine lorsque la structure cristalline du SWNT encapsule complètement le catalyseur à l'intérieur de son feuillet graphitique.

Ces nouvelles techniques de microscopies environnementales permettent donc d'obtenir des informations importantes et essentielles sur les mécanismes de croissance des nanotubes. Ici, nous allons montrer que nous pouvons également utiliser l'émission de champ

comme outil complémentaire de visualisation et de compréhension des phénomènes mis en jeu lors de la croissance des nanotubes.

1.4.3 L'apport de l'émission de champ pour la compréhension des mécanismes de croissance

La microscopie par effet de champ (FEM) peut être une alternative ou une complémentarité intéressante à la microscopie HRTEM. Même s'il est difficile au premier abord d'atteindre une résolution atomique aussi détaillée que la HRTEM, la FEM présente quelques autres atouts. Outre son coût financier, sa modularité et son encombrement beaucoup moindre par rapport au HRTEM, il a été montré qu'un microscope à effet de champ pouvait fournir des données intéressantes sur les taux de croissance des nanotubes pendant leurs synthèses.

De très beaux résultats ont été obtenus en 2002 par Bonnard et al. [84] et qui ont servi de point de départ pour mon projet de thèse. C'est en développant initialement une source lumineuse cylindrique ayant la forme d'un tube de néon conventionnel (où l'émission lumineuse est créée sur un écran phosphore après avoir appliqué une forte tension sur une cathode. Cette cathode est placée parallèlement au phosphore et contient des nanotubes de carbone devenant eux-mêmes les émetteurs de champ) que J.M. Bonnard a eu l'idée de rajouter à son dispositif un réacteur CVD pour observer en temps réel l'évolution de la croissance de nanotubes de carbone sous émission de champ.

Il a pu suivre l'évolution du diagramme d'émission de champ des nanotubes au cours de leurs croissances et surtout mesurer en temps réel l'évolution du courant d'émission de champ lorsque la longueur des nanotubes augmente au cours du temps. Il est parvenu à extraire des informations intéressantes sur la cinétique de croissance des tubes et à déterminer en particulier les taux de croissance des MWNT qui varient en fonction de la pression de C_2H_2 utilisée.

La microscopie par effet de champ (FEM) présente aussi un grand avantage par rapport au HRTEM ; l'observation directe des diagrammes d'émission de champ obtenus par ces auteurs montre que l'on peut s'abstenir de la lourde et fastidieuse tâche de devoir constamment focaliser sur le nanotube lorsque celui-ci n'est plus dans le plan de focalisation d'un TEM notamment au cours de sa croissance. Dans un FEM, on observe la projection stéréographique de l'extrémité du nanotube. Les trajectoires des électrons extraits du nanotube peuvent varier notamment lorsque celui-ci bouge au cours de sa croissance mais dans tous les cas, on visualise au final le diagramme d'émission de champ sur un écran phosphore et ce dernier ne nécessite aucune focalisation contrairement à

un TEM classique notamment lorsque plusieurs nanotubes sont synthétisés sur différents axes de projection. Théoriquement, il est ainsi possible d'observer plus facilement en FEM la croissance d'un nanotube qui tourne autour d'un axe de révolution.

C'est pour quelques-unes de ces raisons que la microscopie à émission de champ peut apporter des informations complémentaires par rapport au HRTEM sur les mécanismes de nucléation et de croissance des nanotubes. En s'appuyant sur les résultats de J.M. Bonard et en modifiant la forme, la nature du substrat, le dépôt du catalyseur et la pression au cours de la synthèse des nanotubes, nous avons développé un microscope à émission de champ (présenté en détail dans le chapitre 3) qui nous a permis d'accéder à d'autres types d'informations que celles déjà obtenues par le FEM et les études *in-situ* en HRTEM.

1.5 Conclusion

Ce premier chapitre décrit l'origine, la structure, les techniques de croissance ainsi que quelques-uns des mécanismes de nucléation des nanotubes de carbone. Parmi les différentes techniques de synthèse, nous nous sommes intéressés particulièrement à la décomposition catalytique d'un gaz hydrocarboné à température modérée : la CVD (ou Chemical Vapor Deposition) qui est, à l'heure actuelle, la méthode de fabrication des nanotubes la plus couramment utilisée et la plus prometteuse pour intégrer ces nano-objets dans divers dispositifs spécifiques à une échelle industrielle.

S'appuyant sur ce procédé de synthèse, nous avons exposé les différentes variantes développées au sein de notre équipe : la PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition) et la HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) qui permettent de sélectionner le diamètre, la densité et l'orientation des nanotubes de carbone sur différents types de substrats. Nous avons aussi montré les dispositifs expérimentaux et les conditions optimales de croissance mises en place pour synthétiser :

- des fagots de SWNT 'suspendus' entre deux substrats plans de Si par CVD,
- des forêts denses de MWNT perpendiculaires à un substrat plan de Si par PECVD,
- des MWNT individuels sur des pointes métalliques par HFCVD.

Enfin dans une dernière partie, nous avons évoqué différents modèles théoriques proposés pour apporter des éléments de compréhension des mécanismes de nucléation et de croissance des nanotubes. Nous avons présenté les récentes découvertes liées aux observations expérimentales de croissance *in-situ* de nanotubes mono et multifeuillets sous microscopie électronique en transmission environnementale à haute résolution. Dans cette même thématique, nous avons exposé les atouts complémentaires que peut apporter l'émission de champ dans la compréhension de ces mécanismes de nucléation et de croissance.

L'ÉMISSION DE CHAMP DE NANOTUBES

Sommaire

2.1	Introduction historique	44
2.2	Bases Théoriques	45
2.2.1	Comment extraire les électrons d'un solide métallique ?	45
2.2.2	Un régime intermédiaire entre l'émission de champ et l'émission thermoélectronique : la zone de transition	47
2.2.3	Le modèle de Fowler-Nordheim	49
2.2.4	Déformation de la barrière de potentiel sous l'influence d'un champ	49
2.2.5	L'approximation Wentzel, Kramers, Brillouin (WKB)	51
2.2.6	Densité de courant d'émission de champ : l'équation de Fowler-Nordheim	54
2.2.7	La distribution énergétique des électrons émis	57
2.2.8	La force électrostatique en émission de champ	59
2.2.9	Le facteur d'amplification du champ	60
2.3	Simulations apportées	62
2.3.1	Présentation du logiciel CPO	62
2.3.2	L'intérêt des nanotubes pour le facteur d'amplification de champ	63
2.3.3	Comprendre l'apparition d'anneaux lors de l'émission de champ de nanotubes individuels	69
2.3.4	Variation du champ et de la densité de courant sur la partie hémisphérique du nanotube	76
2.4	L'émission de champ, un outil puissant pour caractériser un nanotube	77
2.4.1	Une technique d'imagerie complémentaire au HRTEM	77
2.4.2	Obtention de nombreuses propriétés physiques d'un nanotube	80
2.5	Conclusion	83

2.1 Introduction historique

L'émission de champ est un phénomène qui a été observé pour la première fois au début du XX^e siècle lorsque des électrons étaient extraits d'un matériau sous l'application d'un fort champ électrique sans apport d'énergie thermique [85]. S'appuyant sur les concepts novateurs de la mécanique quantique, Fowler et Nordheim ont présenté, en 1928, un modèle théorique pour estimer la densité de courant électronique d'une surface métallique soumise à un fort champ électrique [86, 87, 88]. Ce modèle, appelé communément modèle de Fowler Nordheim, est toujours utilisé actuellement pour décrire le comportement d'un matériau sous émission de champ comme par exemple un nanotube de carbone. La description théorique sera développée dans les sections suivantes.

De nombreux travaux en émission de champ sont apparus dans les années 1960 notamment suite aux nombreux travaux d'Erwin Müller qui a développé un microscope à émission de champ (FEM) en 1936 puis un microscope à émission ionique (FIM) en 1951 [89]. La mise au point du FIM a ouvert la voie à de nombreuses études en physique des surfaces car cela permettait d'aboutir à une résolution atomique supérieure à n'importe quelle autre technique à l'époque.

Depuis leur découverte [1], les nanotubes de carbone ont été massivement employés pour des études en émission en champ [90, 91, 92, 93]. En effet, leurs formes géométriques cylindriques couplées à quelques unes de leurs propriétés telles qu'une conductivité électrique élevée, une grande stabilité chimique, thermique et une haute tenue mécanique font de ces nanomatériaux un émetteur de champ idéal [17, 94, 95].

Avant de présenter en détail le principe théorique de l'émission de champ, nous expliciterons les différents régimes d'émission d'électrons d'un solide. Nous prendrons l'exemple d'un nanotube individuel ayant un comportement métallique. Des simulations complémentaires montreront l'influence de la géométrie du nanotube et du substrat sur le facteur d'amplification de champ et sur la forme du diagramme d'émission obtenu. Nous parlerons enfin de l'apport de l'émission de champ comme outil puissant de caractérisation des propriétés physiques des nanotubes de carbone. La première partie de ce chapitre s'inspire fortement du contenu présenté par J.M.Bonnard dans l'ouvrage "*Understanding Carbon Nanotubes*" [63].

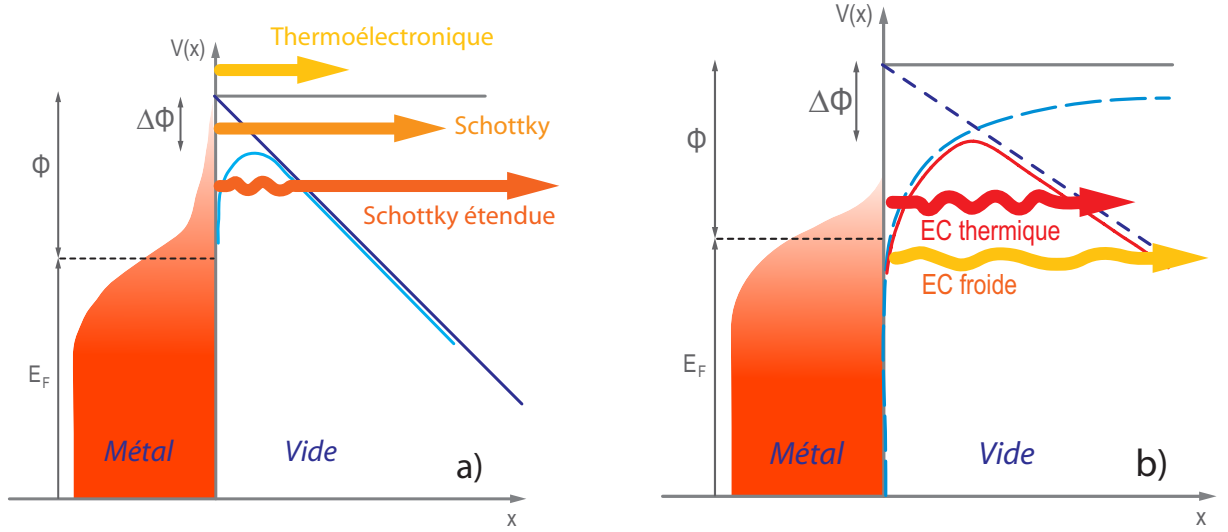


Figure 2.1 – **a)** Mécanismes d'émission électronique à haute température et à champ faible (Emission thermoélectronique). **b)** A faible température et à champ élevé (Emission de champ (EC)). E_F est l'énergie du niveau de Fermi, ϕ le travail de sortie et $\Delta\phi$ l'abaissement du travail de sortie dû à l'effet schottky.

2.2 Bases Théoriques

2.2.1 Comment extraire les électrons d'un solide métallique ?

Il existe deux manières différentes pour extraire les électrons d'un solide : **soit** en chauffant le solide à une température suffisamment élevée pour extraire les électrons au dessus de la barrière de potentiel du vide (comme par exemple la photoémission ou l'émission thermoélectronique (Figure 2.1 **a**)), **soit** en appliquant un champ électrique suffisamment élevé pour extraire les électrons localisés au voisinage de la mer de Fermi, par effet tunnel à travers la barrière de potentiel : c'est le mécanisme d'émission de champ (Figure 2.1 **b**)). Entre ces deux régimes extrêmes, la figure 2.2 montre qu'il existe d'autres zones détaillées ci-dessous dont l'émission électronique dépend fortement de la température et du champ appliqué.

A haute température et lorsqu'aucun champ électrique n'est appliqué, la densité de courant thermoélectronique J_{TE} , formulée par l'équation de Richardson-Dushman, est égale à :

$$J_{TE} = \frac{4\pi me}{h^2} (k_B T)^2 \exp\left[\frac{-e\phi}{k_B T}\right] \quad (2.1)$$

où m et e sont respectivement la masse et la charge de l'électron, h la constante de Planck, k_B la constante de Boltzmann, T la température en Kelvin et ϕ le travail de

sortie en eV. Typiquement, la densité de courant thermoélectronique devient significative ($J_{TE} > 0,14.10^4 \text{ A.m}^{-2}$) pour des températures supérieures à 2500K pour la plupart des matériaux mais cette température peut être significativement réduite avec des matériaux qui ont un travail de sortie plus faible.

Lorsqu'un champ F est appliqué à la surface d'un émetteur thermoélectronique, le travail de sortie ϕ est diminué d'une quantité $\Delta\phi = \sqrt{\frac{eF}{4\pi\epsilon_0}}$ (en eV). Cet effet appelé effet schottky est dû à la présence d'une charge image au voisinage de la surface de l'émetteur. Il sera décrit plus en détail en section 2.2.4. La densité de courant J_S provenant de l'émission Schottky devient alors :

$$J_S = \frac{4\pi me}{h^2} (k_B T)^2 \exp\left[\frac{-e\phi'}{k_B T}\right] \quad (2.2)$$

avec $\phi' = \phi - \Delta\phi$.

Lorsque le champ F devient significatif ($F > 10^8 \text{ V.m}^{-1}$ à une température $T=700\text{K}$), des électrons additionnels vont pouvoir tunneler à travers la barrière de potentiel. Ce régime, appelé Schottki étendu, est décrit par l'équation suivante :

$$J_{ES} = J_S \frac{\pi q}{\sin(\pi q)} \quad (2.3)$$

avec $q = \frac{\hbar}{\pi\sqrt{m}} \left(\frac{4\pi\epsilon_0 e F^3}{k_B T}\right)^{1/4}$

Lorsque le champ F appliqué est supérieur à 10^9 V/m à $T=0\text{K}$ (régime classique d'émission de champ froide), la densité de courant J_{FN} est régie par l'équation de Fowler-Nordheim :

$$J_{FN} = \frac{e^2}{4(2\pi)^2 \hbar \phi t^2(y)} F^2 \exp\left(-\frac{4\sqrt{2m}v(y)(e\phi)^{3/2}}{3\hbar e F}\right) \quad (2.4)$$

La démonstration de cette équation sera détaillée en section 2.2.3. Le champ F est exprimé en V.m^{-1} , le travail de sortie ϕ en eV, $v(y)$ et $t(y)$ sont des fonctions elliptiques sans unité dont les valeurs seront données dans le tableau 2.4.

Lorsque la température T est différente de 0K, un terme supplémentaire est rajouté à la densité de courant J_{FN} qui traduit l'apport d'énergie thermique au système. La densité de courant J_{TFN} qui décrit ce nouveau régime d'émission de champ thermique est donnée par :

$$J_{TFN} = J_{FN} \frac{\pi\rho}{\sin(\pi\rho)} \quad (2.5)$$

où $\rho = \frac{k_B T}{d}$, $d = \frac{e\hbar F}{2t(y)\sqrt{2m\phi}}$

Il est intéressant d'étudier l'influence du terme rajouté à l'équation (2.5) sur la densité de courant J_{FN} valable à $T=0$ K pour un nanotube de carbone individuel métallique. Le tableau 2.1 montre qu'à température ambiante ($T=300$ K), l'écart par rapport à la formule de Fowler-Nordheim n'est seulement que de 2,4 % alors qu'il est de plus de 400 % pour des températures $T \geq 1900$ K.

Température (K)	J_{FN} (A/m^2)	J_{TFN} (A/m^2)	écart
300	$1,492 \cdot 10^9$	$1,529 \cdot 10^9$	2,4%
500	$1,492 \cdot 10^9$	$1,597 \cdot 10^9$	7%
1000	$1,492 \cdot 10^9$	$1,982 \cdot 10^9$	32,8%
1500	$1,492 \cdot 10^9$	$2,999 \cdot 10^9$	101%
2000	$1,492 \cdot 10^9$	$6,631 \cdot 10^9$	444%

Tableau 2.1 – Variation de la densité de courant J_{TFN} à différentes températures T et écart en pourcentage par rapport à J_{FN} à $T=0$ K pour un nanotube soumis à un champ de $F=5 \cdot 10^{10}$ V/m ayant un travail de sortie $\phi=4,5$ eV.

2.2.2 Un régime intermédiaire entre l'émission de champ et l'émission thermoélectronique : la zone de transition

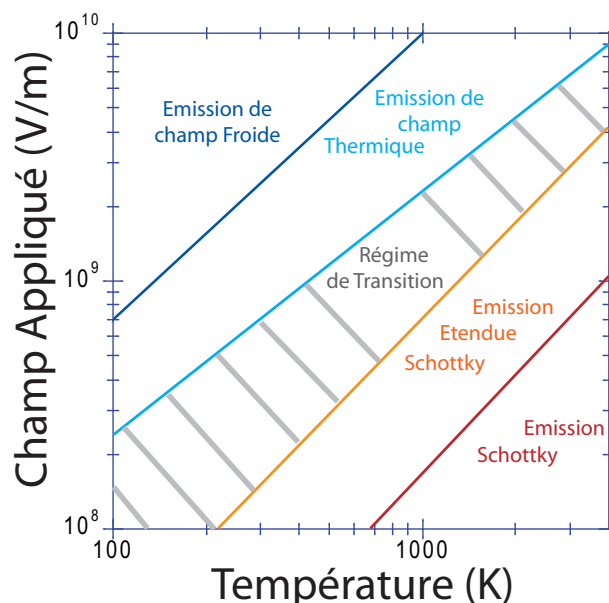


Figure 2.2 – Figure montrant les différents régimes d'émission électronique en fonction de la température et du champ appliqué pour un nanotube métallique de travail de sortie $\phi=5$ eV.

La figure 2.2 précédente met en évidence une zone dite de transition (ou zone interdite) située entre le régime d'émission thermoélectronique et le régime d'émission de champ. Cette zone est très dépendante du champ F et de la température T auxquels est soumis l'émetteur métallique comme par exemple un nanotube de carbone. Le principal inconvénient de cette zone est qu'aucune équation analytique simple ne permet de décrire son comportement en fonction du champ et de la température appliquée même si les travaux de Murphy et Good [96] et surtout ceux de Christov [97, 98] ont été les plus aboutis dans ce domaine.

Des simulations ont été réalisées afin d'étudier le comportement de cette zone de transition en fonction de la température et du champ appliqué. La figure 2.3 montre la variation de la densité de courant J pour différentes températures en fonction du champ F appliqué allant de 10^8 à 10^{10} V/m. Le travail de sortie choisi est celui du graphène $\phi=4,7$ eV. Elle met en évidence la position et la largeur du régime de transition se situant entre le régime Schottky Étendu (J_{ES}) et le régime d'émission de champ thermique (J_{TFN}). On remarque que la zone de transition se déplace vers les champs F les plus intenses et que sa largeur diminue lorsque la température appliquée à l'émetteur métallique augmente. Il faut souligner que les fortes augmentations des densités de courant, aboutissant à la formation de deux asymptotes et à la délimitation des zones de transition pour chacune des températures T , ne sont pas à prendre en compte car à cet endroit, les formules analytiques ne sont plus valables.

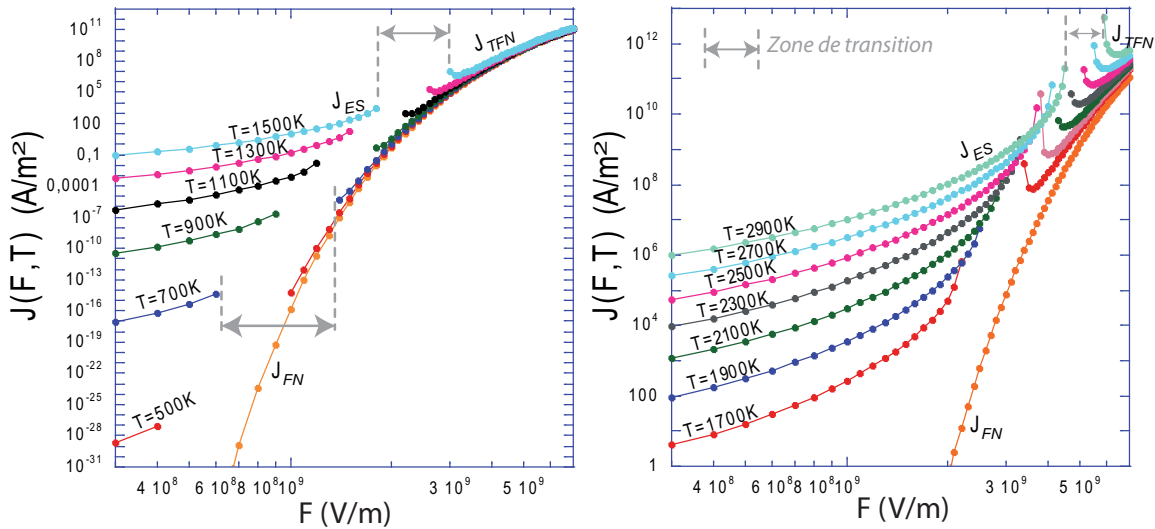


Figure 2.3 – Variation de la densité de courant en fonction du champ F pour différentes températures. La figure met en évidence le déplacement de la zone de transition en fonction de la température appliquée sur le substrat.

2.2.3 Le modèle de Fowler-Nordheim

L'émission de champ est un phénomène décrit par la mécanique quantique. Il régit l'extraction d'électrons d'un solide par un processus tunnel à travers la barrière de potentiel du vide lorsque celle-ci se déforme sous l'influence d'un champ électrique très intense (ordre de grandeur 10^8 à 10^{10} V/m). Ce passage par effet tunnel n'est possible que si la largeur de la barrière est faible. La figure 2.4 montre la forme carrée de cette barrière de potentiel lorsqu'aucun champ n'est appliqué. Sa largeur diminue et sa forme devient triangulaire lorsqu'un potentiel négatif est appliqué au solide. La pente de cette barrière est alors proportionnelle à l'amplitude du champ électrique régnant à la surface du matériau.

La description quantitative de la densité de courant obtenue en émission de champ a été décrite pour la première fois par la théorie de Fowler et Nordheim [88]. Bien que ce modèle ait été développé pour décrire l'émission de champ d'une surface métallique plane à $T=0K$, il a aussi été validé pour décrire le comportement d'une grande variété de matériaux et notamment des nanotubes de carbone [99].

Pour établir l'expression du courant émis par un émetteur métallique sous un champ électrique élevé, il est indispensable d'étudier la déformation de la barrière de potentiel sous l'influence de ce champ ainsi que la probabilité de sortie d'un électron du métal à travers cette barrière (notée $D_{WKB}(E_x)$).

2.2.4 Déformation de la barrière de potentiel sous l'influence d'un champ

Lorsqu'aucun champ n'est appliqué au métal, la barrière de potentiel est assimilée à un potentiel carré de hauteur ϕ à partir du niveau de Fermi E_F du matériau. La forme de cette barrière devient triangulaire sous l'influence d'un champ F et l'énergie potentielle devient égale à (Figure 2.4) :

$$V_1(x) = E_{vac} - eFx \quad (2.6)$$

où E_{vac} représente l'énergie entre le bas de la bande de conduction et la hauteur de la barrière de potentiel du vide.

En outre, un champ électrique localisé à la surface de l'émetteur renforce l'émission en diminuant le travail de sortie apparent ϕ d'une quantité $\Delta\phi$: c'est l'effet Schottky. Cet effet est dû à la polarisation des électrons dans le métal lorsqu'une charge appelée charge image se trouve au voisinage de la surface. Il se crée alors une force électrostatique :

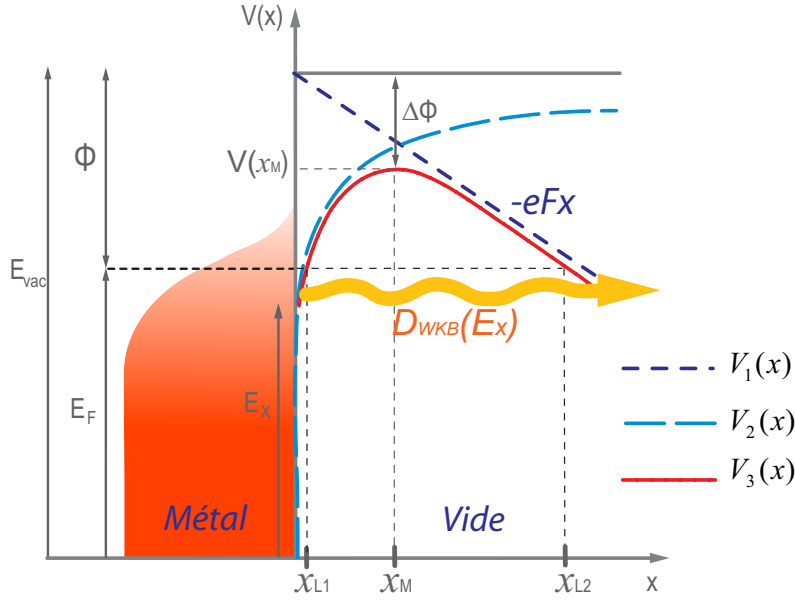


Figure 2.4 – Schéma énergétique montrant la déformation progressive de la barrière de potentiel lors du processus d'émission de champ. E_{vac} représente l'énergie entre le bas de la bande de conduction et la hauteur de la barrière du vide, E_x est l'énergie de l'électron étudié. Les positions X_{L1} et X_{L2} définissent la largeur de la barrière du vide au niveau de Fermi E_F . Les potentiels $V_1(x)$, $V_2(x)$ et $V_3(x)$ traduisent la déformation progressive de la barrière de potentiel sous l'influence du champ F . Ils sont définis en détail dans le paragraphe 2.2.4.

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

où $d=2x$ est la distance entre l'électron ($q=-e$) extrait du métal et la charge image $+q$ qu'il induit à l'intérieur du solide.

L'énergie potentielle est alors égale à :

$$V_2(x) = \int_0^\infty f(x) dx = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{4x}$$

L'énergie potentielle résultante de l'effet Schotky et de la présence du champ F devient donc :

$$V_3(x) = V_1(x) + V_2(x) = E_{vac} - eFx - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{4x}$$

Cette énergie présente un maximum pour

$$\frac{\partial V_3}{\partial x} \Big|_{x_M=0} = 0 \text{ ce qui correspond à la position } x_M = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{F}}$$

$$\text{d'où } \Delta\phi = +e\sqrt{\frac{eF}{4\pi\epsilon_0}}$$

L'influence du champ F peut être aussi montrée par le calcul de largeur de la barrière au niveau de Fermi :

$$\Delta x = x_{L2} - x_{L1} = \sqrt{\left(\frac{\phi}{eF}\right)^2 - \frac{e}{F}} \approx \frac{\phi}{eF}$$

Le tableau 2.2 montre quelques ordres de grandeurs de x_1 , Δx et $\Delta\phi$ pour plusieurs valeurs de F . L'effet de la charge image sur le travail de sortie devient significatif pour des champs élevés (abaissement de $\Delta\phi=2,1$ eV pour $F=3$ V/nm) de même que la largeur de la barrière de potentiel qui diminue d'un facteur 100 lorsque que le champ augmente de 10^7 à 10^{10} V/m.

F ($V.m^{-1}$)	x_M (Å)	Δx (Å)	$\Delta\phi$ (eV)
1.10^7	60	4500	0,12
1.10^8	20	450	0,38
1.10^9	7	45	1,2
3.10^9	3,5	15	2,1
1.10^{10}	2	4,5	3,8

Tableau 2.2 – Valeurs numériques de la position maximale x_M (Å), de la largeur de la barrière de potentiel Δx (Å) et de la variation $\Delta\phi$ (eV) du travail de sortie dû à la charge image pour différentes valeurs de champ F .

Il est intéressant de comparer l'évolution la densité de courant J_{FN} obtenue avec l'équation de Fowler-Nordheim à $T=0K$ en fonction du champ F avec et sans la présence de la charge image (Figure 2.5). Le tableau 2.3 montre que le rapport des densités de courant avec et sans présence de la charge image est de 109 pour un champ $F=1.10^{10}$ V/m. Ce rapport augmente lorsque le champ devient plus faible (310 pour $F=3.10^9$ V/m). L'ajout du potentiel supplémentaire tenant compte de la charge image a donc un effet plus prononcé sur la densité de courant lorsque le champ F correspond au bas régime de l'émission de champ.

2.2.5 L'approximation Wentzel, Kramers, Brillouin (WKB)

La probabilité notée $D_{WKB}(E_x)$ qu'un électron dans un état d'énergie E_x traverse la barrière de potentiel par effet tunnel peut être estimée en utilisant l'expression développée par Wentzel, Kramers et Brillouin (WKB) [100] :

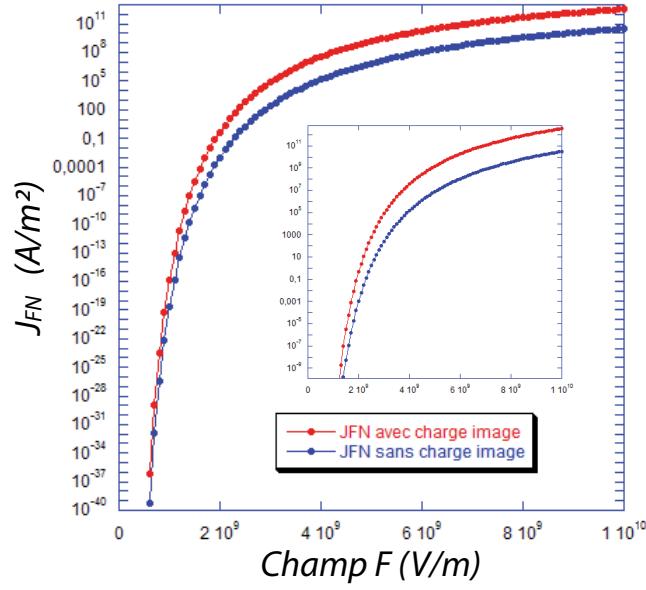


Figure 2.5 – Représentation graphique de la densité de courant obtenue à partir de l'équation de Fowler-Nordheim en fonction du champ F . Le tracé en rouge tient compte de la présence de la charge image. Le travail de sortie de l'émetteur a été fixé à 4,7 eV.

F ($V.m^{-1}$)	$J_{FN_{avcIC}}(A.m^{-2})$	$J_{FN_{ssIC}}(A.m^{-2})$	$J_{FN_{avcIC}}/J_{FN_{ssIC}}$
1.10^9	$1,5810^{-16}$	$1,9810^{-19}$	798
3.10^9	78008	251,50	310
4.10^9	$3,5710^7$	$1,4710^5$	243
5.10^9	$1,4910^9$	$7,4810^6$	199
6.10^9	$1,8610^{10}$	$1,0910^8$	170
7.10^9	$1,1610^{11}$	$7,8210^8$	148
1.10^{10}	$3,4210^{12}$	$3,1510^{10}$	109

Tableau 2.3 – Valeurs numériques des densités de courant pour différentes valeurs de champ F obtenues en émission de champ avec la charge image ($J_{FN_{avcIC}}$) et sans charge image ($J_{FN_{ssIC}}$). Le travail de sortie de l'émetteur a été fixé à 4,7 eV.

$$D_{WKB}(E_x) = \exp\left[-2\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{V(x) - E_x} dx\right] \quad (2.7)$$

où x_1 et x_2 correspondent à la largeur de la barrière où est localisé un électron soumis au potentiel $V(x)$ et à une énergie cinétique E_x .

L'équation ci-dessus peut être obtenue en résolvant l'équation de Schrödinger pour une barrière de potentiel $V(x)$. La partie exponentielle de l'équation (2.7) est démontrée en définissant D comme étant approximativement égal à :

$$D \cong [\psi(x_2)/\psi(x_1)]^2$$

où $\psi(x_1)$, $\psi(x_2)$ sont des fonctions d'onde électroniques planes de type $\exp(ikx)$ avec k vecteur d'onde égal à :

$$k = \frac{p}{\hbar} = \sqrt{\frac{2m(E_x - V(x))}{\hbar^2}}$$

On obtient alors :

$$\psi(x) = \exp[-(\frac{2m}{\hbar^2})^{1/2} \sqrt{V(x) - E_x} x]$$

Par ailleurs

$$\frac{\psi(x+dx)}{\psi(x)} = \exp[-(\frac{2m}{\hbar^2})^{1/2} \sqrt{V(x) - E_x} dx]$$

d'où

$$\frac{\psi(x_2)}{\psi(x_1)} = \exp[-(\frac{2m}{\hbar^2})^{1/2} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{V(x) - E_x} dx]$$

si bien que

$$D \cong \exp[-2(\frac{2m}{\hbar^2})^{1/2} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{V(x) - E_x} dx]$$

Approximation WKB sans la charge image

En introduisant dans l'équation (2.7) le potentiel $V(x) = E_{vac} - eFx$ de forme triangulaire, on obtient :

$$D_{WKB}(E_x) = \exp[-2(\frac{2m}{\hbar^2})^{1/2} \int_0^{\frac{E_{vac}-E_x}{eF}} \sqrt{E_{vac} - eFx - E_x} dx]$$

qui aboutit à :

$$D_{WKB}(E_x) = \exp[-2(\frac{2m}{\hbar^2})^{1/2} \frac{4}{3eF} (E_{vac} - E_x)^{3/2}]$$

Lorsque $E_x \approx E_F$, le terme $(E_{vac} - E_x)^{3/2}$ se simplifie par :

$$(E_{vac} - E_x)^{3/2} = (E_{vac} - E_F)^{3/2} - \frac{3}{2}(E_{vac} - E_F)^{1/2}(E_x - E_F) \quad (2.8)$$

En utilisant l'approximation (2.8), on obtient finalement

$$D_{WKB}(E_x) \approx \exp\left[-\frac{4\phi^{3/2}}{3eF}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\right] \exp\left[\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\frac{2\phi^{1/2}}{eF}(E_x - E_F)\right] \quad (2.9)$$

Approximation WKB avec la charge image

L'intégration du potentiel dû à la charge image dans l'équation (2.7) a été faite pour la première fois par Nordheim en 1928 [87]. Le résultat final est

$$D_{WKB}(E_x) = \exp\left[-2\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\frac{4}{3eF}(E_{vac} - E_x)^{3/2}v(y)\right]$$

qui donne avec (2.8)

$$D_{WKB}(E_x) \approx \exp\left[-\frac{4\phi^{3/2}}{3eF}\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}v(y)\right] \exp\left[\left(\frac{2m}{\hbar^2}\right)^{1/2}\frac{2\phi^{1/2}t(y)}{eF}(E_x - E_F)\right] \quad (2.10)$$

$v(y)$ et $t(y)$ sont des fonctions elliptiques de Nordheim tabulées (Tableau 2.4). Le terme y correspond à la variation relative du travail de sortie dû au potentiel de la charge image. Il est défini par

$$y = \frac{\Delta\phi(F)}{\phi} = \sqrt{\frac{e^3F}{4\pi\epsilon_0}\frac{1}{\phi}} \quad (2.11)$$

2.2.6 Densité de courant d'émission de champ : l'équation de Fowler-Nordheim

La densité de courant élémentaire dJ émise par une surface métallique en émission de champ dans le modèle des électrons libres proposé par Sommerfeld peut s'exprimer sous la forme : $dJ = -ev_x dn$ où v_x est la vitesse de l'électron selon la composante x et dn la densité élémentaire de charges. Elle a pour expression :

$$dn = \frac{2V}{8\pi^3} f(E, E_F, T) D_{WKB}(E) d\mathbf{k} \quad (2.12)$$

où $\mathbf{k} = \{k_x, k_y, k_z\}$, $\frac{V}{8\pi^3}$ un facteur de normalisation avec V le volume d'une cellule élémentaire dans l'espace \mathbf{k} et $D_{WKB}(E)$ la probabilité de transmission d'un électron à travers la barrière de potentiel. La probabilité d'occupation d'un électron dans un état d'énergie

y	v(y)	t(y)
0	1	1
0,05	0,9948	1,0011
0,1	0,9817	1,0036
0,15	0,9622	1,007
0,2	0,937	1,0111
0,25	0,9068	1,0157
0,3	0,8718	1,0207
0,35	0,8323	1,0262
0,4	0,7888	1,0319
0,45	0,7413	1,0378
0,5	0,69	1,0439
0,55	0,6351	1,0502
0,6	0,5768	1,0565
0,65	0,5152	1,0631
0,7	0,4504	1,0697
0,75	0,3825	1,0765
0,8	0,3117	1,0832
0,85	0,2379	1,09
0,9	0,1613	1,0969
0,95	0,082	1,1037
1	0	1,1107

Tableau 2.4 – Valeurs numériques des fonctions elliptiques $v(y)$ et $t(y)$ [101, 102].

E est donnée par la statistique de Fermi-Dirac :

$$f(E, E_F, T) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.13)$$

L'équation de Fowler-Nordheim décrite par la statistique de Fermi-Dirac à $T=0K$, peut s'exprimer par

$$J_{FN} = \frac{2e}{8\pi^3} \int_{\|k\|^2 \leq \frac{2mE_F}{\hbar^2}} D_{WKB}(E)v_x d^3\mathbf{k} \quad (2.14)$$

Sans la charge image, le calcul de cette intégrale aboutit à,

$$J_{FN}(F) = \frac{e^2}{16\pi^2\hbar\phi} F^2 \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m}\phi^{3/2}}{3\hbar e^{-1/2}F}\right] \quad (2.15)$$

où J_{FN} est la densité de courant par unité de surface (en $A.m^{-2}$) lorsqu'un champ F (en $V.m^{-1}$) est localisé à la surface de l'émetteur. Le travail de sortie ϕ doit être exprimé en eV.

Avec la charge image, le calcul de l'intégrale (2.14) mène à,

$$J_{FN}(F) = \frac{e^2}{16\pi^2\hbar\phi t^2(y)} F^2 \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m}v(y)\phi^{3/2}}{3\hbar e^{-1/2}F}\right] \quad (2.16)$$

L'application numérique de la formule ci-dessus met en évidence les très grandes valeurs de densités de courant prédites par la théorie de Fowler-Nordheim. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'émission de champ ne requiert aucune énergie supplémentaire (type thermique ou radiative) pour maintenir le processus d'émission électronique par effet tunnel à travers la barrière de potentiel du vide. De plus, il y a en permanence un très grand réservoir d'électrons proche du niveau de Fermi d'un métal. On peut même calculer la densité de courant maximale dans le cas limite où la largeur de barrière de potentiel du vide vaut 1 (c'est-à-dire le cas où la barrière est totalement éliminée par l'application du champ électrique). Dans ce cas, la densité de courant J_{FNmax} dans le modèle des électrons libres vaut [103] :

$$J_{FNmax} = \frac{\pi em E_F^2}{h^3} \simeq 4.3 \cdot 10^9 E_F^2 \sim 10^{15} A/m^2 \quad (2.17)$$

Expérimentalement, la quantité physique mesurée est le courant donné par :

$$I_{FN} = A J_{FN} \quad (2.18)$$

où A a la dimension d'une aire et représente en première approximation la surface émissive de l'émetteur. Contrairement aux surfaces planes, cette surface est difficile à estimer dans le cas d'un nanotube de carbone compte tenu de sa forme géométrique.

Par ailleurs, la seule autre donnée physique connue en expérimentation est la tension V reliée au champ F par $F = \beta V$ où β représente le facteur d'amplification de champ pour un émetteur de forme conique. Il sera développé en section 2.2.9. Ainsi, il est utile de tracer expérimentalement la courbe dite de Fowler-Nordheim où l'on représente $\ln(I_{FN}/V^2)$ en fonction de $1/V$. En effet, le calcul donne :

$$\ln(I_{FN}/V^2) = \ln\left(\frac{Ae^2\beta^2}{16\pi^2\hbar\phi t^2(y)}\right) - \frac{4\sqrt{2m}\phi^{3/2}}{3\hbar e^{-1/2}\beta} \frac{1}{V} \quad (2.19)$$

$$= \alpha_0 + \alpha_{FN} \frac{1}{V} \quad (2.20)$$

Le calcul fait apparaître une fonction linéaire avec un coefficient directeur α_{FN} qui dépend seulement de ϕ et de β . En effet la pente de la courbe est donnée par :

$$\alpha_{FN} = \frac{\partial \ln(I_{FN}/V^2)}{\partial(1/V)} \quad (2.21)$$

$$\begin{aligned} &= -\frac{4\sqrt{2m}v(y)\phi^{3/2}}{3e^{-1/2}\hbar\beta} \\ &\simeq -6.56 \cdot 10^9 \frac{\phi^{3/2}}{\beta} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Expérimentalement, les courbes I-V en représentation Fowler-Nordheim permettent donc d'accéder en théorie au travail de sortie ϕ d'un matériau. Pour cela, il faut au préalable calculer le facteur d'amplification β . Dans le cadre de cette thèse -nanotube de carbone individuel aligné à l'extrémité d'une pointe métallique-, le facteur β peut être estimé par des simulations (section 2.3.2). A noter que la surface émissive A peut être évaluée en prenant l'interception de la courbe de Fowler-Nordheim avec l'axe des y (afin de calculer le terme correspondant à l'ordonnée à l'origine α_0). Toutefois, il est bon de souligner qu'une erreur d'estimation de l'ordre de 15% sur la pente et l'ordonnée à l'origine conduit à une erreur de $\pm 15\%$ sur la valeur de β et d'un facteur ± 10 sur la valeur de A !

2.2.7 La distribution énergétique des électrons émis

L'équation de Fowler-Nordheim (2.16) donne la densité de courant totale en fonction du champ F appliqué. On peut aussi exprimer la densité de courant émise en fonction de l'énergie E des électrons par l'intégrale suivante :

$$J_{FN}(E) = 2ef(E, E_F, T) \int_{\|k\|^2 = \frac{2mE}{\hbar^2}} D_{WKB}(E) \frac{\hbar k_x}{m} \frac{d^3\mathbf{k}}{(2\pi)^3} \quad (2.23)$$

Sans la charge image, le calcul de l'intégrale (2.23) donne

$$J_{FN}(E) = B(F, \phi) f(E, E_F, T) \exp\left[2\frac{2m}{e\hbar} \frac{\phi^{1/2}}{F} (E - E_F)\right] \quad (2.24)$$

où $B(F, \phi)$ est un terme indépendant de l'énergie et égal à

$$B(F, \phi) = \frac{\sqrt{2m}}{4(2\pi)^2\hbar^2} \frac{eF}{\phi^{1/2}} \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m}\phi^{3/2}}{3\hbar eF}\right] \quad (2.25)$$

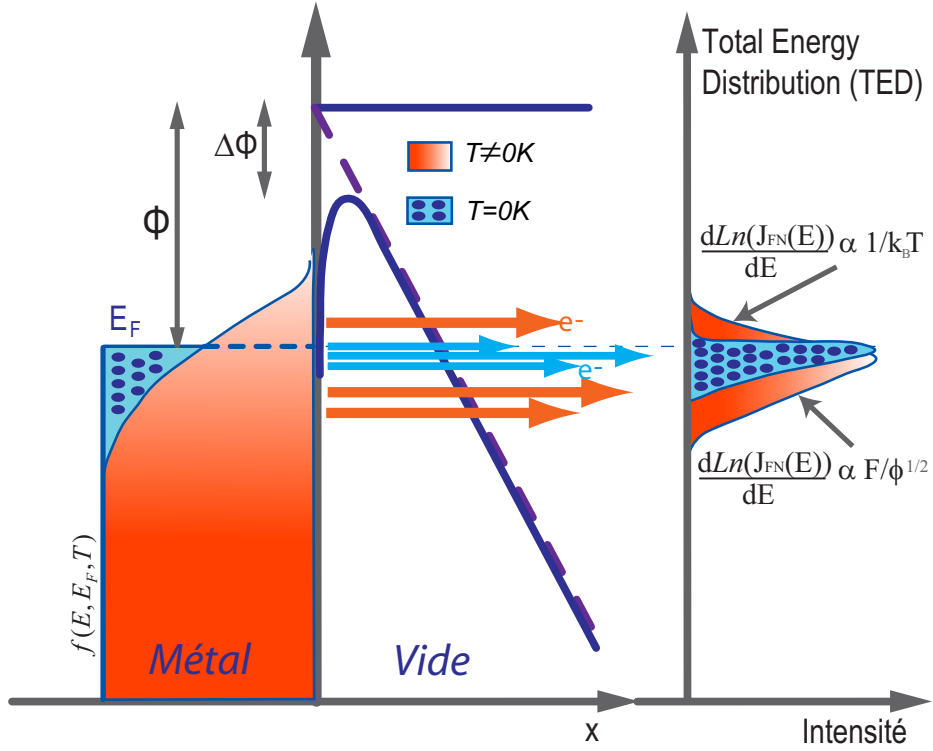


Figure 2.6 – Représentation schématique de la distribution énergétique des électrons (TED) lors du mécanisme d'émission de champ en fonction de la température. En comparant cette distribution à $T=0K$ (points bleus) et à $T \neq 0K$ (couleur orangée), on observe la variation de pente dans les TED obtenues du côté des hautes énergies ($E \geq E_F$) et des basses énergies ($E \leq E_F$).

Distribution énergétique avec la charge image

Le même développement peut être apporté en utilisant la correction du potentiel dû à la charge image :

$$J_{FN}(E) = \underbrace{\frac{\sqrt{2m}}{4(2\pi)^2 \hbar^2} \frac{eF}{\phi^{1/2}} \frac{1}{t(y)} \exp\left[-\frac{4\sqrt{2m}\phi^{3/2}}{3\hbar eF} v(y)\right]}_{B(F,\phi)} \times \underbrace{\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_F}{k_B T}\right)}}_{E \geq E_F \propto \frac{1}{k_B T}} \times \underbrace{\exp\left[2 \frac{\sqrt{2m}}{e\hbar} \frac{\phi^{1/2}}{F} t(y)(E - E_F)\right]}_{E \leq E_F \propto \frac{F}{\phi^{1/2}}} \quad (2.26)$$

L'équation (2.26) peut être expliquée simplement. Dans un métal, la probabilité d'occupation des niveaux des électrons est décrite par la statistique de Fermi-Dirac. Le travail de sortie ϕ représente la différence de potentiel entre le niveau de Fermi E_F et le niveau du vide. La figure 2.6 montre que, pour une énergie E supérieure à E_F , la probabilité de traverser la barrière par effet tunnel est plus élevée (car la largeur de la barrière est plus faible) mais la densité d'états décroît très rapidement vers 0. Pour une énergie E inférieure à E_F , la densité d'états est plus élevée mais la probabilité de traverser la barrière est plus faible. La distribution énergétique est donc constituée d'un pic centré autour de E_F avec une décroissance exponentielle des deux côtés, une pente proportionnelle à $1/k_B T$ pour les hautes énergies ($E \geq E_F$) et une pente proportionnelle à $F/\sqrt{\phi}$ pour les basses énergies ($E \leq E_F$). Les mesures de distribution énergétique permettent d'obtenir des informations complémentaires sur les mécanismes d'émission de champ autres que celles obtenues par des mesures I-V classiques.

2.2.8 La force électrostatique en émission de champ

Lors de l'émission de champ, un nanotube de carbone est soumis à une force électrostatique. Cette force est d'autant plus forte à l'extrémité du nanotube à l'endroit où le champ $F = \beta V$ est le plus important. Cette force est quantifiée en considérant le nanotube comme un conducteur constitué d'un ensemble de charges élémentaires surfaciques $dq = \sigma dS$ avec σ la densité surfacique de charge et dS un élément de surface élémentaire. On montre alors que le champ $\vec{E}_{surface}$ existant en un point extérieur au conducteur et infiniment proche de sa surface est égal à :

$$\vec{E}_{surface} = \frac{\sigma}{2\varepsilon_0} \vec{n} \quad (2.27)$$

où \vec{n} est un vecteur unitaire normal à la surface du nanotube et dirigé vers l'extérieur. Ce champ $\vec{E}_{surface}$ exerce sur la charge élémentaire $dq = \sigma dS$ une force électrostatique $d\vec{f}$:

$$d\vec{f} = \frac{\sigma^2}{2\varepsilon_0} dS \vec{n} \quad (2.28)$$

Sachant que la densité surfacique σ peut s'exprimer en fonction du champ électrique externe F avec la relation $\sigma = \varepsilon_0 F$, la composante longitudinale de la force totale f_x

exercée sur le nanotube (prise par convention suivant l'axe \vec{n}) s'écrit :

$$f_x = \int_{surface} \vec{d}f \vec{x} \quad (2.29)$$

$$= \int_{surface} \left(\frac{\varepsilon_0}{2} F^2 dS \right) \vec{n} \vec{x} \quad (2.30)$$

$$= \alpha V^2 \quad (2.31)$$

avec

$$\alpha = \int_{surface} \left(\frac{\varepsilon_0}{2} \beta^2 dS \right) \vec{n} \vec{x} \quad (2.32)$$

Le terme α dépend donc de la configuration du substrat (due au facteur β) et de la géométrie du nanotube (avec dS).

La composante longitudinale de cette force électrostatique agit alors comme une tension mécanique qui tend à allonger le nanotube. J'ai mis en évidence ce phénomène lors de mesures in-situ dans un microscope électronique à balayage. La figure 2.7 montre un fagot de nanotubes monofeuillets (*B*-SWNT) qui a été fixé à l'extrémité d'une pointe de tungstène. En appliquant une tension négative sur la pointe (Vpte), avec un substrat de silicium placé en amont de la pointe jouant le rôle d'électrode (connecté à la masse), on observe expérimentalement l'allongement du *B*-SWNT lorsque la force électrostatique augmente sous l'effet de la tension appliquée.

2.2.9 Le facteur d'amplification du champ

En émission de champ, la densité de courant devient significative pour des champs supérieurs à 3 V/nm. Cette valeur est particulièrement élevée : 3 V/nm représente, pour deux plaques placées parallèlement à 1 mm l'une en face de l'autre, l'application d'une tension de 3 MV. Pour générer de tels champs en appliquant des tensions raisonnables, il est nécessaire d'utiliser des matériaux capables d'amplifier le champ électrique. En effet, le champ F à l'extrémité d'une pointe émettrice peut s'écrire sous la forme :

$$F = \beta V \quad (2.33)$$

Il peut aussi s'exprimer sous la forme :

$$F = \gamma E = \gamma \frac{V}{d} \quad (2.34)$$

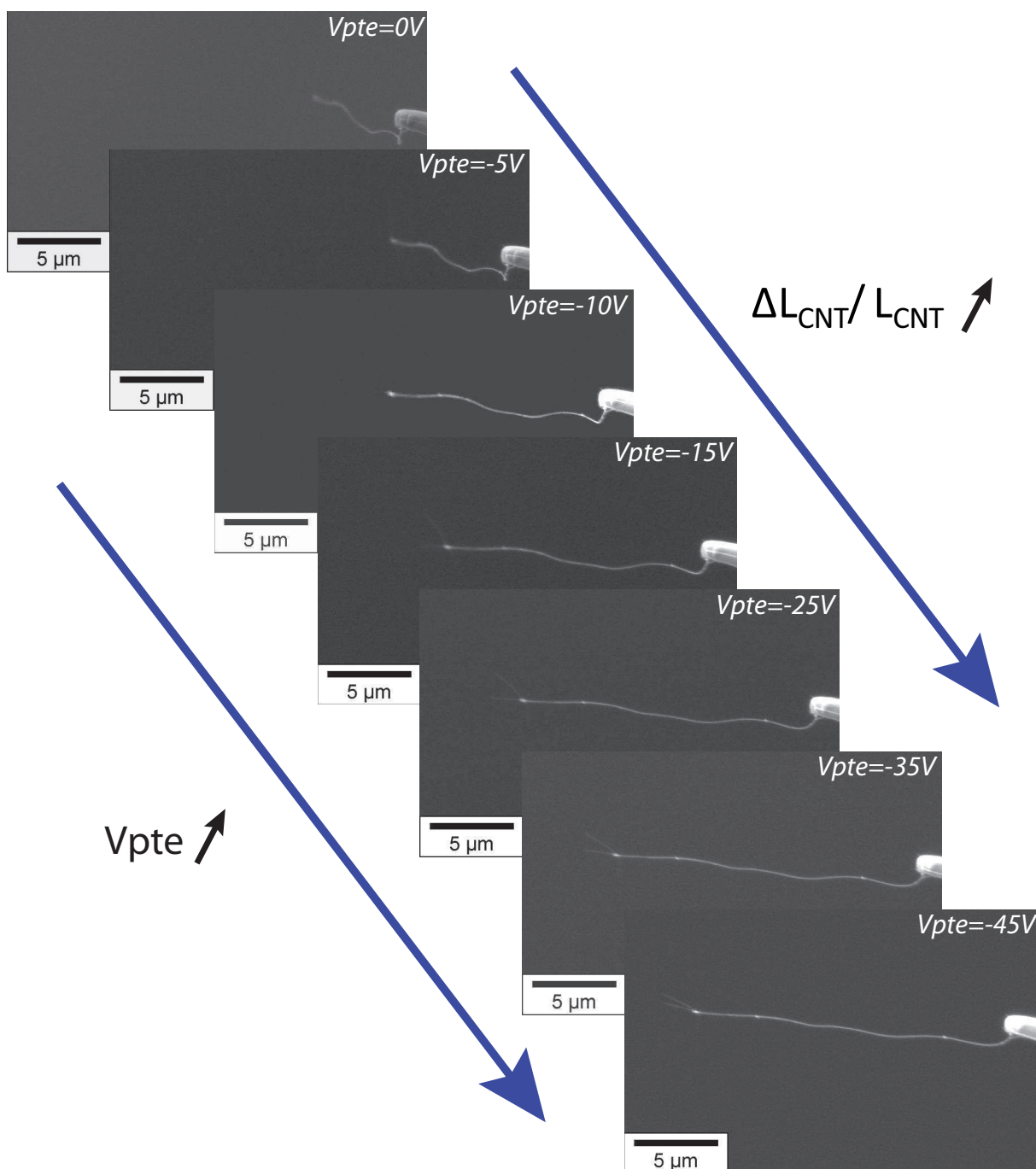


Figure 2.7 – Succession d'images obtenues par microscopie électronique à balayage d'un fagot de nanotubes monofeuillets (B-SWNT) fixé à l'extrémité d'une pointe de tungstène (W). La figure met en évidence l'influence de la force électrostatique sur l'allongement mécanique du B-SWNT lorsque la tension V_{pte} appliquée sur la pointe augmente. Cet allongement est d'autant plus significatif que le B-SWNT n'est pas initialement dans le même plan de celui contenant l'axe principal de la pointe.

où E est le champ uniforme obtenu en appliquant une tension V entre deux électrodes planes parallèles séparées par une distance d . Dans les 2 cas, β et γ sont deux facteurs proportionnels qui donnent la capacité de l'émetteur à amplifier la tension ou le champ uniforme appliqué d'où le terme *facteur d'amplification de champ*. A noter que β a la dimension d'une $[longueur]^{-1}$ alors que γ est sans unité.

Les facteurs β et γ sont des paramètres strictement géométriques qui dépendent uniquement de la forme de l'émetteur : sa longueur, son rayon de courbure et la forme du substrat sur lequel il repose [104, 105, 106]. En particulier, on peut montrer qu'ils sont proportionnels à la longueur de l'émetteur et inversement proportionnels à son rayon de courbure.

Le facteur d'amplification de champ dépend donc de l'émetteur étudié mais aussi fortement du substrat sur lequel il repose et de la géométrie spécifique du dispositif expérimental. Dans la suite de ce chapitre, nous allons donc étudier l'évolution du facteur γ et β lorsque nous nous rapprochons au maximum de nos conditions géométriques expérimentales. C'est pourquoi dans la section suivante, nous présenterons uniquement des simulations qui estiment le facteur d'amplification de champ dans le cas d'un nanotube individuel localisé à l'extrémité d'une pointe métallique. En modifiant notamment la nature et la forme du substrat (présence ou non d'une contre-électrode, affinage de la pointe métallique et modélisation d'une embase à émission de champ) mais aussi la présence ou non d'une électrode en face de l'émetteur, nous allons pouvoir étudier l'évolution du facteur γ et β lors de la synthèse simulée d'un nanotube individuel à l'extrémité d'une pointe métallique. Lors de nos nombreuses simulations, nous avons varié le rayon du nanotube mais pour des raisons de clarté, nous ne présenterons ci-après que le résultat de simulations obtenues lors de croissances progressives d'un nanotube de rayon $r=1$ nm.

2.3 Simulations apportées

2.3.1 Présentation du logiciel CPO

Afin d'estimer le facteur d'amplification de champ pour différentes géométries, nous avons utilisé le logiciel *Charged Particle Optics* (CPO) [107]. Ce logiciel utilise la méthode des éléments finis pour calculer des charges électrostatiques et déterminer ainsi les champs et les potentiels en tout point d'un système dont la géométrie est définie préalablement. Il permet aussi de simuler des trajectoires électroniques à n'importe quel endroit sous la présence d'un champ électrostatique.

Notre modèle est composé d'un nanotube individuel, de rayon $r=1$ nm et de longueur

variable, situé à l'extrémité d'une pointe métallique. Ce nanotube est divisé en 675 segments uniformes. En appliquant une tension négative sur l'ensemble du substrat, une charge électrique surfacique apparaît sur chacune des électrodes du système et en particulier sur chacun des segments du nanotube. Cette charge est calculée par le logiciel et permet d'obtenir ensuite le champ F en tout point de la surface du nanotube. Le facteur d'amplification de champ β est alors obtenu avec l'équation (2.33).

Afin d'étudier l'influence du facteur β en fonction de la géométrie du système, nous avons placé dans certains cas une contre électrode à la base de la pointe métallique ainsi qu'une électrode à $3\mu\text{m}$ devant le nanotube. Dans ce cas particulier, le facteur γ a pu être déterminé avec la relation (2.34). La longueur de la pointe métallique a été fixée à $2,2\mu\text{m}$ et son rayon de courbure R_c à 200 nm conformément aux images TEM expérimentales obtenues sur les pointes métalliques de tungstène fabriquées par polissage électrochimique.

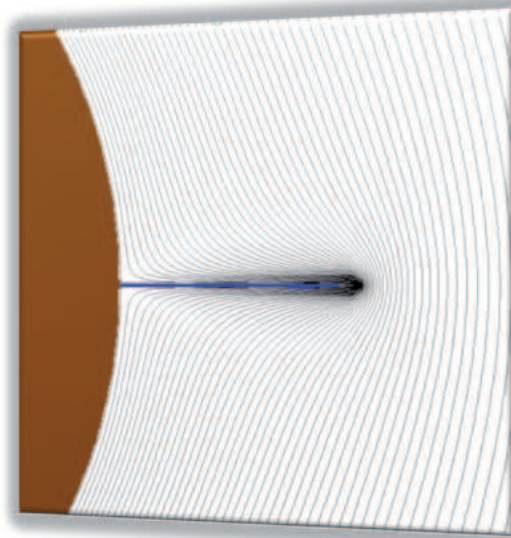


Figure 2.8 – *Vue agrandie d'un nanotube de longueur $L = 10\text{ nm}$ et de rayon $r=1\text{ nm}$ modélisé avec le logiciel CPO. Il est situé à l'extrémité d'une pointe métallique de rayon de courbure $R_c=200\text{ nm}$. Les lignes équipotentiels ont été tracées pour mettre en évidence l'effet de champ à la partie extrême du nanotube.*

2.3.2 L'intérêt des nanotubes pour le facteur d'amplification de champ

De par son faible rayon de courbure et son ratio longueur/largeur important, le nanotube de carbone est un candidat idéal pour obtenir un facteur d'amplification très élevé. Ce facteur, dépendant des caractéristiques géométriques du nanotube, est aussi

tributaire de la géométrie du substrat mais aussi de la distance entre l'électrode et la contre électrode. C'est pourquoi dans un premier temps, le facteur d'amplification a été estimé en prenant une pointe métallique de tungstène droite comme substrat entre les deux électrodes (Figure 2.9(a)). Puis en modifiant un seul paramètre géométrique à la fois (suppression d'une électrode, ajout d'un angle pour affiner la pointe à son extrémité, ajout d'une embase au niveau du substrat), nous avons estimé le facteur β qui est le plus représentatif des valeurs obtenues avec le dispositif expérimental présenté au chapitre suivant. A noter que la tension appliquée au substrat a volontairement été fixée à $U=-1V$ pour estimer directement le facteur d'amplification de champ à l'aide de l'équation (2.33).

Cas 1 : Nanotube sur pointe W droite entre deux électrodes

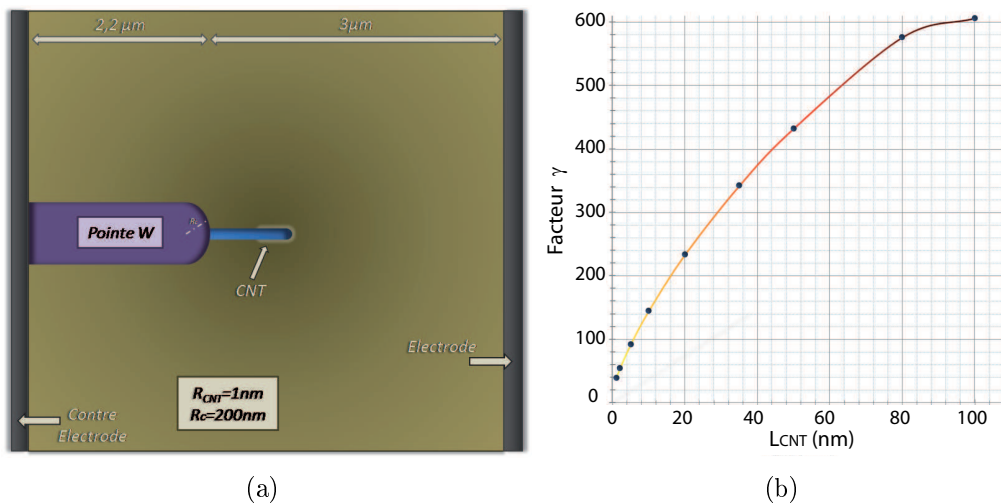


Figure 2.9 – **a)** Schéma représentatif d'un nanotube situé dans l'axe d'une pointe de W droite. Une contre électrode a été placée au niveau de la base du substrat ainsi qu'une autre électrode à $3\ \mu\text{m}$ de l'extrémité de la pointe de W. **b)** Evolution du facteur γ en fonction de la longueur du nanotube.

La figure 2.9(b) montre l'évolution du facteur γ au fur et à mesure que la longueur du nanotube augmente. Nous avons volontairement choisi un rayon de courbure de la pointe de tungstène (R_c) de 200 nm correspondant à une valeur moyenne obtenue lors de la fabrication par taille électrolytique de ce type d'échantillon. Les résultats montrent qu'un nanotube de longueur $L = 100\ \text{nm}$ a tendance à amplifier le champ externe uniforme E d'un facteur environ 600. On distingue aussi une légère saturation dans la valeur de γ lorsque le nanotube atteint une longueur $L > 80\ \text{nm}$.

Cas 2 : Nanotube sur pointe W affinée entre deux électrodes

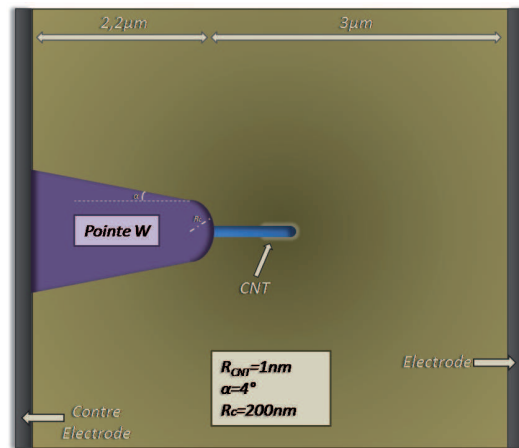


Figure 2.10 – Schéma représentatif d'un nanotube situé dans l'axe d'une pointe de W affinée. Une contre électrode a été placée au niveau de la base du substrat ainsi qu'une autre électrode à $3 \mu\text{m}$ de l'extrémité de la pointe de W.

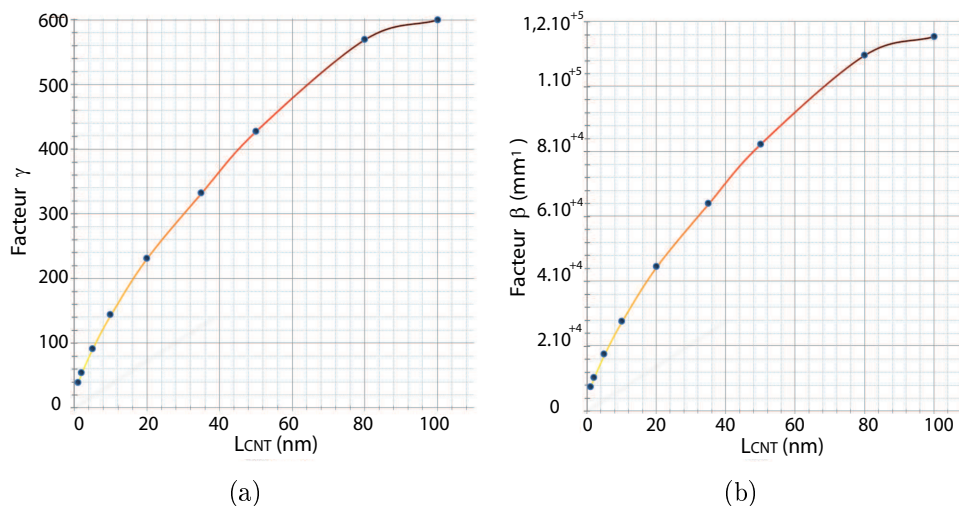


Figure 2.11 – **a)** Evolution du facteur γ en fonction de la longueur du nanotube. **b)** Evolution du facteur β en fonction de la longueur du nanotube.

Parallèlement au cas n° 1, un angle α a été rajouté en amont du rayon de courbure de la pointe W pour tenir compte de l'affinage progressif de la pointe lors de la taille électrolytique et s'approcher encore plus des échantillons expérimentaux réalisés (Figure 2.10). Globalement, l'évolution du facteur γ entre ces deux configurations (Figures 2.9(b) et 2.11(a)) reste le même, seules les valeurs numériques obtenues diminuent légèrement dans le second cas. Nous avons aussi représenté l'évolution du facteur β en fonction de la longueur du nanotube (Figure 2.11(b)). Pour ces simulations, il est exprimé en mm^{-1}

et a le même profil que le facteur γ . Il est utilisé pour effectuer les comparaisons avec les autres cas de figures en l'absence de contre électrode au niveau de la base de la pointe W.

Cas 3 : Nanotube sur pointe W affinée sans contre électrode

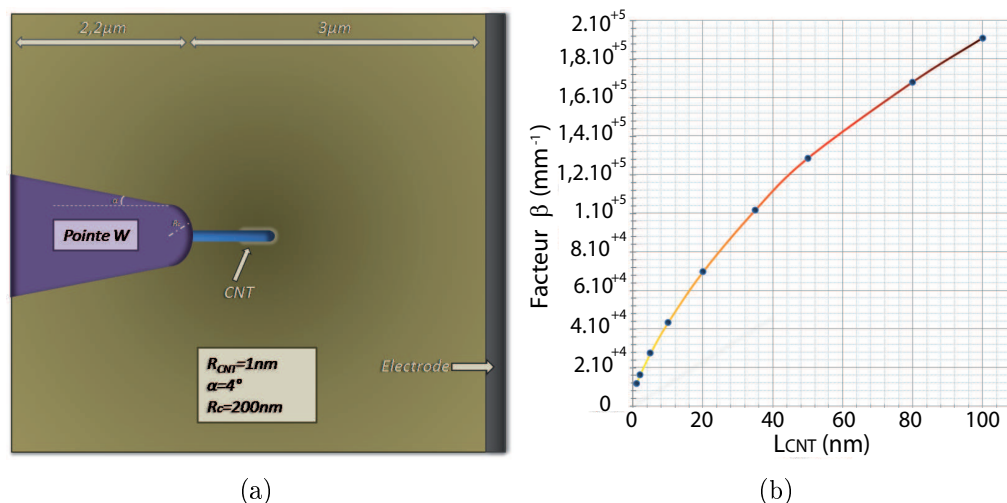


Figure 2.12 – **a)** Schéma représentatif d'un nanotube situé dans l'axe d'une pointe de W affinée. Une électrode a été placée à $3 \mu\text{m}$ de l'extrémité de la pointe de W mais la contre électrode, placée au niveau de la base du substrat, a été supprimée. **b)** Evolution du facteur β en fonction de la longueur du nanotube.

Cette fois-ci (Figure 2.12(a)), la contre électrode a été enlevée par rapport à la figure 2.10. En comparant l'évolution du facteur β (Figure 2.12(b)) avec celui du cas précédent (figure 2.11(b)), on obtient des valeurs numériques supérieures : pour une longueur $L_{\text{NT}} = 50 \text{ nm}$, le facteur β vaut $1,285.10^5 \text{ mm}^{-1}$ au lieu de $8,227.10^4 \text{ mm}^{-1}$ soit une augmentation de 56%. Par ailleurs, l'évolution du facteur β est toujours prononcée quelle que soit la longueur du nanotube et en particulier pour des longueurs $L_{\text{NT}} > 80 \text{ nm}$ où la figure 2.11(b) mettait en évidence une légère stagnation du facteur d'amplification de champ.

Cas 4 : Comparaison du facteur γ pour deux angles θ différents.

Une autre étude a été apportée pour analyser le comportement du facteur γ à deux endroits précis sur la partie hémisphérique du nanotube. Pour cela, à partir de la configuration géométrique de la figure 2.10, nous avons tracé l'évolution du facteur γ pour différentes longueurs du nanotube à deux angles θ différents ($\theta = [0, 45]^\circ$). θ est défini comme étant l'angle entre l'axe principal du nanotube et la droite qui coupe un point de

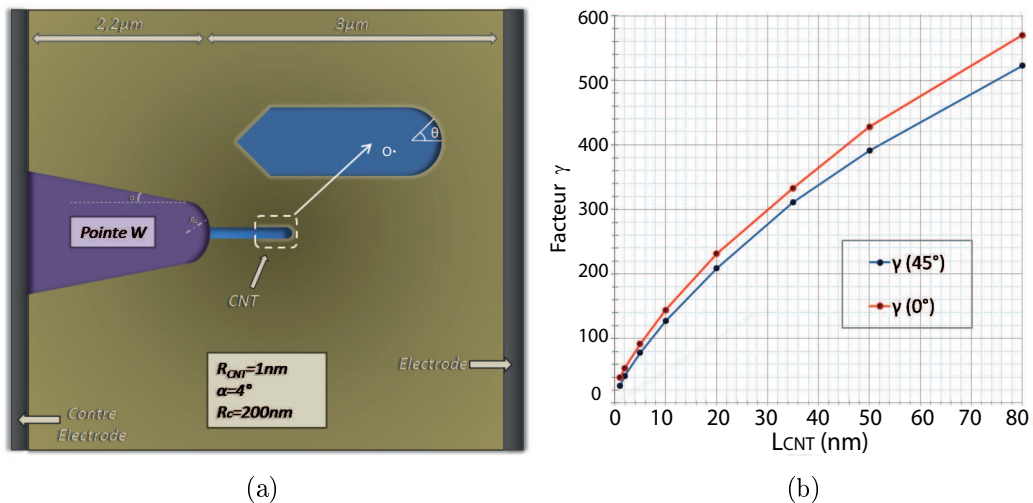


Figure 2.13 – **a)** Schéma représentatif d'un nanotube situé dans l'axe d'une pointe de *W* affînée. L'angle θ représenté sur la figure est défini comme étant l'angle entre l'axe principal du nanotube et la droite qui coupe un point de la surface hémisphérique du nanotube. Une contre électrode a été placée au niveau de la base du substrat ainsi qu'une autre électrode à $3 \mu\text{m}$ de l'extrémité de la pointe de *W*. **b)** Evolution du facteur γ à $\theta = 0^\circ$ et à $\theta = 45^\circ$ en fonction de la longueur du nanotube.

la surface hémisphérique du nanotube à partir du point *O* centre de la demi-sphère (voir figure 2.13(a)).

La figure 2.13(b) montre que le facteur γ à $\theta = 45^\circ$ est inférieur à celui obtenu à $\theta = 0^\circ$ quelle que soit la longueur du nanotube. Cela montre bien que l'effet de champ est plus conséquent à l'extrémité du nanotube qu'en tout autre point de la surface pour une tension *V* fixée. La figure montre aussi que l'écart relatif de $\Delta\gamma/\gamma$ entre $\theta = 0^\circ$ et $\theta = 45^\circ$ diminue avec la longueur du nanotube : pour $L_{NT} = 10 \text{ nm}$, cet écart relatif est de 13% alors que pour $L_{NT} = 80 \text{ nm}$, il est de 9%. Ces résultats soulignent que dans cette configuration géométrique particulière, l'effet de champ sera de moins en moins concentré à l'extrémité du nanotube lorsque la longueur de celui-ci sera de plus en plus prononcée.

Cas 5 : Nanotube en configuration émission de champ

Enfin nous avons étudié la configuration géométrique du substrat qui se rapproche le plus du dispositif expérimental présenté au chapitre suivant (Figure 2.14). La pointe *W* a été placée dans l'axe d'une embase de rayon $R = 67,5 \mu\text{m}$. Le rayon de courbure R_c de la pointe a été fixé à 60 nm alors que le rayon du nanotube a été choisi à $R_{CNT} = 0,935 \text{ nm}$ correspondant à un SWNT de chiralité (24,0) zigzag.

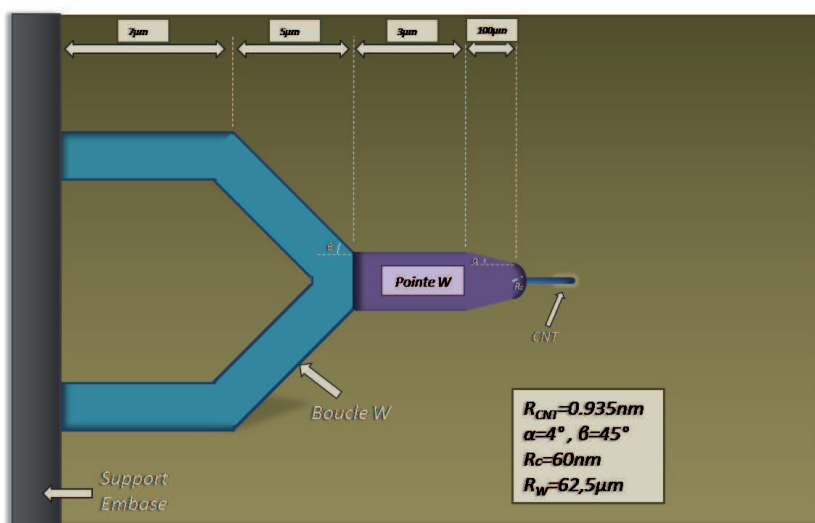


Figure 2.14 – Schéma représentatif d'un nanotube situé dans l'axe d'une pointe W soudée sur une embase. Cette configuration est la représentation exacte du système expérimental présenté au chapitre 3.

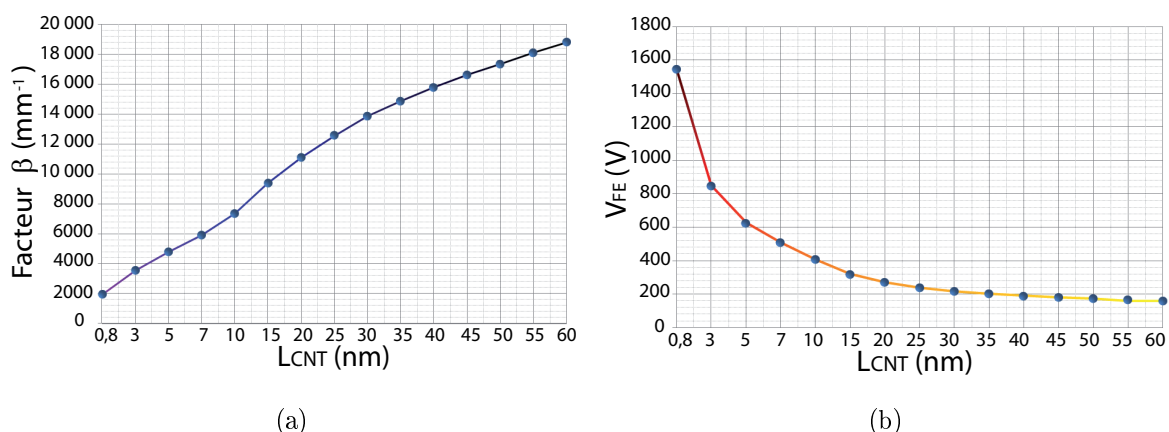


Figure 2.15 – **a)** Evolution du facteur β en fonction de la longueur du nanotube. **b)** Evolution de la tension V_{FE} à appliquer sur la pointe pour maintenir un champ constant de $F = 3 \text{ V/nm}$ à l'extrémité du nanotube.

L'évolution du facteur β pendant la croissance du nanotube est représentée sur la figure 2.15(a). Ce facteur augmente graduellement avec la longueur du nanotube. La connaissance de β nous permet d'établir la tension expérimentale V_{FE} à appliquer pour maintenir un champ F constant de 3 V/nm à l'extrémité du nanotube. On considère en effet cette valeur comme étant la valeur minimale nécessaire pour observer expérimentalement un diagramme d'émission de champ de l'émetteur si le dispositif expérimental possède un écran phosphore précédé d'un Micro-Channel Plate (MCP) pour amplifier le gain électronique. Cette tension calculée est alors représentée en fonction de la longueur du nanotube

sur la figure 2.15(b). Elle sera comparée avec la tension expérimentale obtenue durant la croissance in-situ d'un nanotube de carbone individuel sous émission de champ (Chapitre 4).

2.3.3 Comprendre l'apparition d'anneaux lors de l'émission de champ de nanotubes individuels

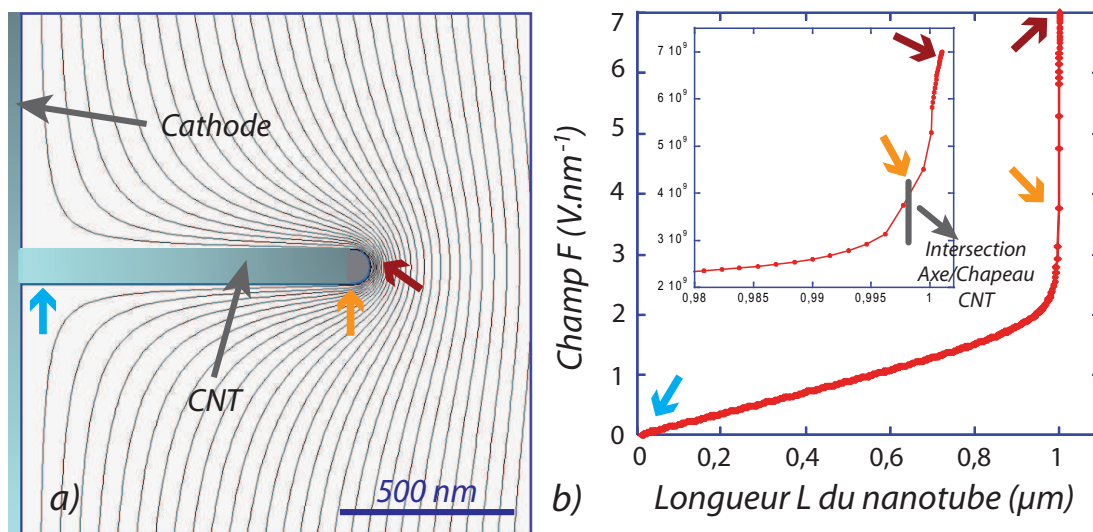


Figure 2.16 – a) Vue agrandie de la géométrie du nanotube et de la cathode utilisée pour nos simulations. Nous distinguons l'effet de champ à l'extrémité du nanotube symbolisé par le rapprochement des lignes équipotentielles. **b)** Profil du champ F le long du nanotube.

Plusieurs travaux réalisés par émission de champ à forts courants et à température non nulle sur des nanotubes de carbone ont révélé un phénomène particulier : l'apparition d'un anneau centré autour du diagramme FEM principal du nanotube [108, 109, 110, 84]. Ce phénomène est resté très longtemps un mystère pour la communauté des chercheurs en émission de champ. Au cours de ma thèse, je me suis intéressé à ce phénomène particulier d'un point de vue théorique. Je vais donc expliquer dans cette section l'origine de cet anneau qui apparaît à fort champ électrique avec des densités de courant très importantes.

Il faut mentionner que des anneaux similaires ont déjà été observés avec un régime d'émission de champ classique. Ils ont été attribués aux électrons provenant de l'émission d'un nanotube multifeuillet ouvert [111] ou alors à la ré-émission d'électrons secondaires sur un écran phosphore d'observation après que le faisceau électronique principal ait frappé ce dernier [95, 112]. Nous avons observé régulièrement de tels anneaux avec l'émission de

champ de pointes métalliques et en visualisant le diagramme FEM directement sur un écran phosphore sans utiliser de MicroChannel Plates.

En revanche, l'origine des anneaux qui apparaissent à fort champ électrique ou avec une température non nulle est plus complexe à expliquer. Historiquement, ces premiers anneaux ont été observés par Dyke et al. [113, 114] et un peu plus tard par Fursey et ses collaborateurs [115, 116] sur des émetteurs métalliques avec des densités de courant très importantes en utilisant des champs pulsés. Les différents auteurs ont mentionné que l'intensité de ces anneaux dépendait essentiellement des températures élevées localisées au niveau de la zone émettrice ce qui correspond au régime d'émission de champ assisté thermiquement (*Thermal Field Emission* ou *Thermal Fowler Nordheim TFN* en anglais). Batrakov et al. [117] ont récemment ré-examiné cette analyse et ont montré que l'apparition de ces anneaux pouvait être due à la focalisation des électrons émis par une pointe métallique sous émission de champ assistée thermiquement. Cette focalisation est constatée uniquement s'il existe de fortes rugosités de surface près de l'extrémité de la pointe.

Dans le cas d'un nanotube individuel, nous pouvons montrer que ces anneaux apparaissent uniquement lorsque le nanotube est localisé perpendiculairement à un substrat plan (appelée cathode pour nos simulations, figure 2.16 a)) et lorsque le processus d'émission de champ est assisté thermiquement [118]. Si ces deux conditions sont remplies, alors nous montrons que les anneaux sont dûs à des électrons émis près de la frontière située entre l'axe principal du nanotube "chaud" et son chapeau hémisphérique. Les trajectoires de ces électrons forment alors un anneau sur une anode d'observation à condition que la cathode puisse suffisamment concentrer le faisceau électronique par répulsion électrostatique.

Le protocole que nous avons suivi pour arriver à ce résultat est le suivant : d'une part, nous utilisons le logiciel CPO (Charged Particles Optics [107]) pour calculer les champs et potentiels électrostatiques en tout point de la surface du nanotube individuel placé sur une cathode plane. Puis nous calculons sur chaque élément de surface du nanotube, la densité de courant $J_E(F, T)$ pour différentes températures. Enfin, nous simulons les trajectoires d'électrons qui sont extraites de la surface du nanotube jusqu'à l'écran d'observation. La position d'arrivée de ces trajectoires nous permet de calculer la densité de courant $J_A(F, T)$ sur l'anode et de reconstruire numériquement le diagramme FEM de l'émission de champ du nanotube.

Notre modèle est composé d'un nanotube de longueur $L=1 \mu m$ et de diamètre $\phi=2 nm$ placé perpendiculairement à une cathode plane. Il est divisé en 675 segments uniformes qui apportent chacun une charge électrique à la surface du nanotube. Une anode planaire

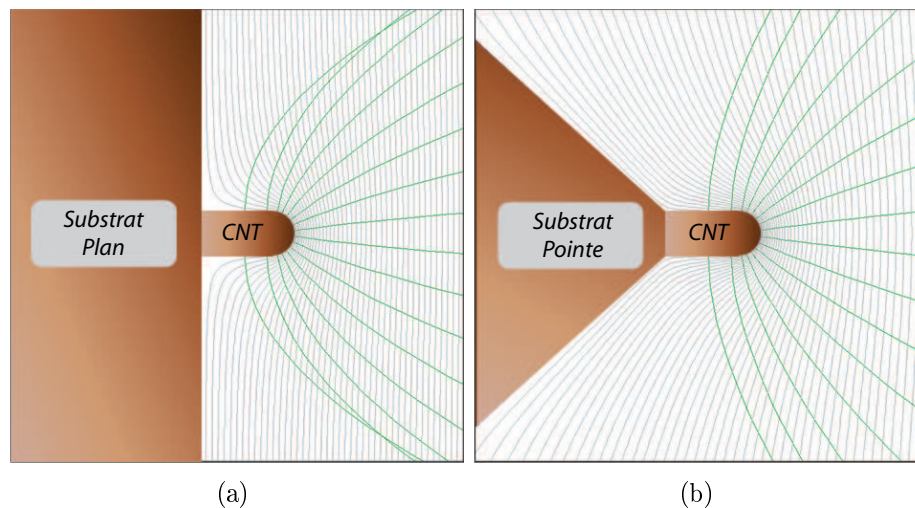


Figure 2.17 – *Comparaison des simulations des trajectoires électroniques extraites du nanotube vers une anode d’observation avec une cathode : a) plane et b) conique. Les deux dernières trajectoires se coupent entre elles dans le cas du substrat plan a) mais pas dans le cas d’un substrat de forme conique b).*

est située à $60 \mu\text{m}$ de la cathode en face du nanotube pour observer la formation d’un diagramme FEM par les différentes trajectoires électroniques. Nous appliquons un potentiel négatif de -500 V sur la cathode et le nanotube afin d’obtenir un champ F de $0,7 \text{ V/\AA}$ à son extrémité.

La figure 2.16 b) représente le profil du champ F obtenu le long du nanotube sur chacun de ses segments. Le champ F augmente linéairement à partir de la base du nanotube puis s’accroît brutalement lorsqu’on s’approche du chapeau du nanotube pour atteindre une valeur maximale $F_{max}=0,7 \text{ V/\AA}$ à son extrémité. La valeur du champ au niveau de la jonction entre le chapeau et l’axe du nanotube est $\sim 1/3$ de F_{max} .

L’influence de la nature plane ou conique de la cathode sur les trajectoires électroniques est représentée sur les figures 2.17(a) et 2.17(b). Sur la figure 2.17(a) à exactement 30 nm de l’extrémité du nanotube, les trajectoires se coupent entre-elles et créent une singularité dans l’intensité détectée sur l’anode d’observation : il s’agit de l’origine du phénomène d’apparition d’anneaux sous émission de champ. Sur la figure 2.17(b), nous présentons les résultats des simulations des trajectoires électroniques pour un nanotube placé à l’extrémité d’une pointe conique. Dans ce cas, nous n’observons pas de recouvrement des trajectoires. Cela signifie donc que l’apparition des anneaux est fortement influencée par la géométrie du support (cathode). La figure 2.18 montre une vue élargie de l’ensemble des trajectoires des électrons dans le cas d’une cathode plane. Cette figure met en évidence l’enveloppe formée par ces différentes trajectoires et leur concentration

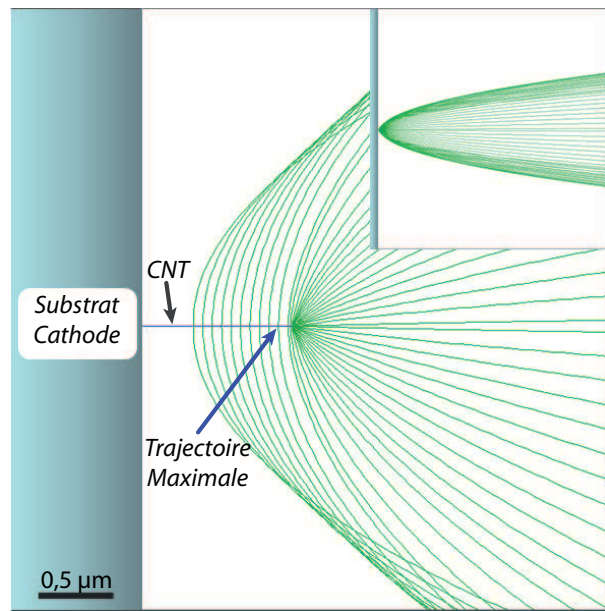


Figure 2.18 – Vue élargie montrant l'ensemble des trajectoires électroniques simulées et leurs concentrations à l'extrémité du diagramme FEM sur l'anode d'observation (encart).

sur l'anode d'observation menant à la formation d'un anneau.

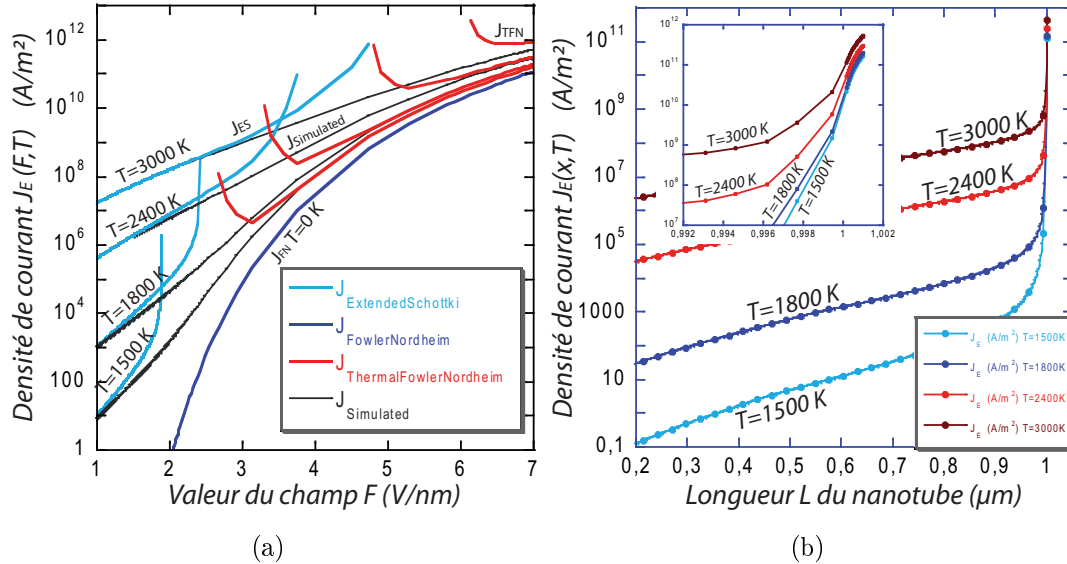


Figure 2.19 – **a)** Profil de la densité de courant $J_E(F, T)$ en fonction du champ F pour 4 températures différentes. **b)** Profil de la densité de courant $J_E(F, T)$ le long du nanotube pour ces 4 mêmes températures.

Connaissant le profil du champ F en tout point de la surface du nanotube, nous pouvons calculer la densité de courant $J_E(F, T)$ correspondante en fonction de la tem-

pérature. La figure 2.19(a) représente le profil de $J_E(F, T)$ en fonction des valeurs de F pour 4 températures : 1500, 1800, 2400 et 3000 K. Nous obtenons des courbes similaires à celles présentées précédemment sur la figure 2.3 et font apparaître la zone interdite de transition. Cette zone est donc localisée sur le nanotube lorsqu'il est soumis à une émission de champ assistée thermiquement et se décale à sa surface au fur et à mesure que la température appliquée augmente. Aucune solution analytique ne permet de calculer la densité de courant $J_E(F, T)$ à l'intérieur de cette zone. Par conséquent, nous avons utilisé un programme développé par Adessi et al. [119] basé sur le formalisme des fonctions de Green pour résoudre l'équation de Schrödinger à un corps et qui permet de calculer la densité de courant d'un émetteur en tout point pour des champs variant de 0,04 à 1 V/Å et pour des températures variant de 300 à 3000 K par pas de 100 K. En utilisant ce programme, nous avons accès aux valeurs de densités de courant à l'intérieur de la zone de transition entre le régime d'émission Extended Schottky (ES) et celui de l'émission de champ assistée thermiquement (Thermal Fowler Nordheim TFN). Ces densités de courant sont représentées en noir par $J_{Simulated}$ sur la figure 2.19(a).

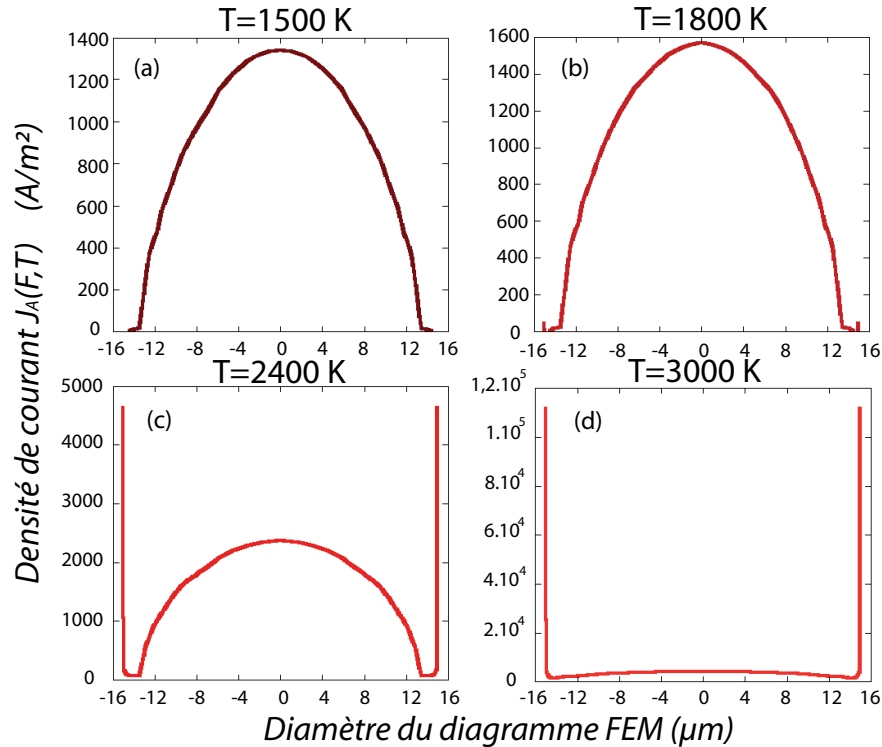


Figure 2.20 – Profil des densités de courant calculées sur l'anode d'observation en fonction du diamètre du diagramme FEM pour les 4 températures étudiées. A partir de $T=2400$ K, on observe 2 pics intenses qui aboutiront à la formation d'un anneau autour du diagramme FEM principal.

Les résultats montrent que la densité de courant dans le régime (ES) dépend fortement de la température alors que dans la zone (TFN), cette densité est plus sensible aux variations du champ F . L'influence de la température sur $J_E(x, T)$ où x est la position sur le nanotube est encore plus visible sur la figure 2.19(b) qui représente le profil de cette densité de courant en fonction de la position x sur toute la longueur L du nanotube pour les quatre températures précédemment tracées. Les courbes obtenues sont très piquées au niveau du chapeau du nanotube, zone où l'effet de champ F est très fort (Figure 2.16 b)). Si les valeurs de $J_E(x, T)$ sont suffisamment élevées près de la jonction axe/chapeau du nanotube, alors un anneau apparaîtra sur le diagramme FEM correspondant avec une intensité non négligeable. En comparant les figures 2.19(a) et 2.19(b), nous montrons que le régime 'Thermal Field Emission' est valable pour une zone comprise entre l'extrémité du nanotube et 0,2 % de sa longueur (2 nm) pour une température $T=3000$ K et 0,4 % pour $T=1500$ K (4 nm). Quant au régime 'Extended Schottky', il décrit le comportement de la densité de courant de la base du nanotube à environ $0,98 \mu m$ de sa longueur (20 nm de l'extrémité du nanotube) pour $T=3000$ K et $0,56 \mu m$ pour $T=1500$ K.

Après avoir calculé la densité de courant $J_E(x, T)$ en tout point de la surface du nanotube, nous simulons les trajectoires électroniques correspondantes et calculons la densité de courant $J_A(F, T)$ sur l'anode d'observation avec la relation :

$$J_A(F, T) = \frac{J_E(F, T) \times S_E}{S_A} \quad (2.35)$$

où S_E est l'élément de surface du nanotube entre deux trajectoires électroniques successives et S_A la surface du disque créé par ces deux trajectoires sur l'anode d'observation. Pour cela, nous avons supposé un flux conservatif où l'intensité du courant issu du nanotube est intégralement transférée sur l'anode pour générer le diagramme FEM.

La figure 2.20 montre le profil 2D de la densité de courant $J_A(F, T)$ en fonction de la position d'arrivée des électrons sur l'anode pour les 4 températures. La position du 0 sur l'axe des x correspond à l'axe principal de symétrie du nanotube. La figure 2.20 fait apparaître un pic situé à une distance de $14,7 \mu m$ de l'origine. Ce pic devient apparent à partir de $T=1800$ K et son intensité est plus élevée que celle du diagramme FEM circulaire central pour des températures supérieures à 2300 K.

A partir de ces différents profils 2D, nous pouvons reconstruire numériquement l'image du diagramme FEM avec les densités de courant pour ces 4 températures (Figure 2.21). Les images obtenues font apparaître les anneaux dont les intensités dépendent fortement de la température.

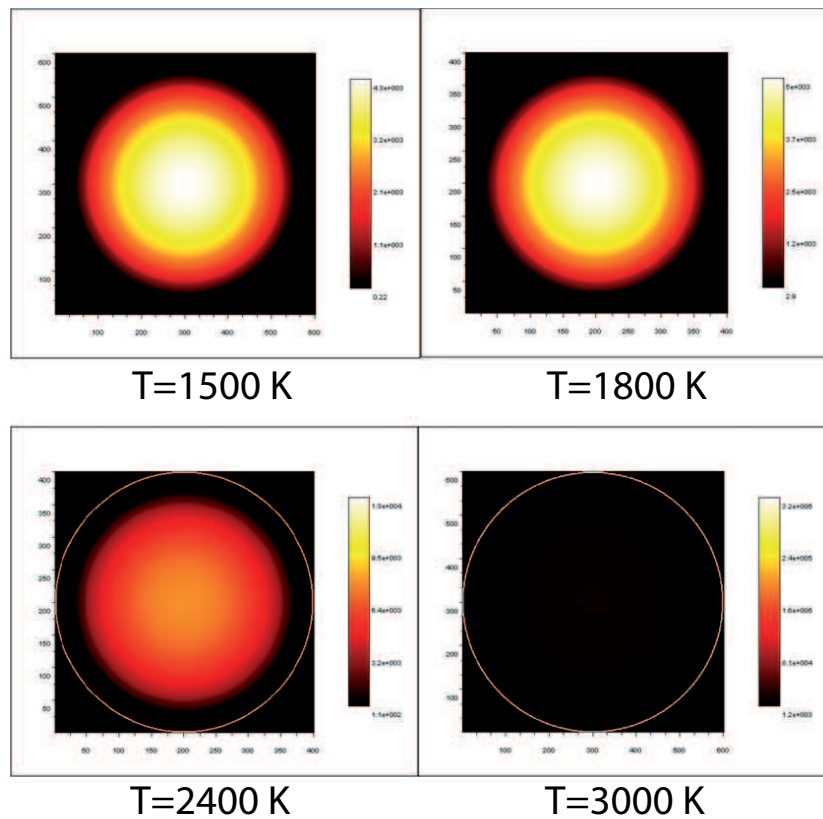


Figure 2.21 – Reconstruction 2D de l’image du diagramme FEM à partir des valeurs de densités de courant calculées sur l’anode d’observation. Nous observons à partir de $T=2400\text{ K}$ l’apparition d’un anneau qui devient plus intense en intensité que la tâche centrale du diagramme FEM.

Nos résultats montrent que les températures appliquées pour faire apparaître des anneaux sont $\sim 20\%$ plus élevées que celles estimées expérimentalement ($\sim 1600\text{ K}$ pour Dean et al. [110]). La différence de température peut s’expliquer par plusieurs hypothèses :

1) Il est bien connu que les densités de courant théoriques sont surestimées d’au moins un facteur $10\times$ par rapport aux densités de courant expérimentales [120, 121]. Cette différence s’explique par la difficulté à décrire correctement la largeur de la barrière tunnel des électrons avec le potentiel de la charge image. Expérimentalement, la présence d’un adsorbat local à la surface du nanotube peut engendrer une émission électronique pour laquelle les électrons émis franchissent une hauteur de barrière du vide différente de celle du nanotube sans adsorbat.

2) Nos simulations ont été faites avec une température supposée constante sur toute la surface du nanotube. D’autres études devront être réalisées en prenant en compte le gradient de température entre l’extrémité du nanotube et sa base, de même que l’influence de l’effet Nottingham qui devrait diminuer la température à l’extrémité du nanotube et

converger vers des valeurs similaires à celles mesurées expérimentalement.

Par ailleurs, nos anneaux reconstitués sont beaucoup plus étroits que ceux observés expérimentalement. Cette différence peut s'expliquer par le fait que nos trajectoires électroniques, extraites de la surface du nanotube, ne possèdent qu'une seule composante verticale et sont donc émises uniquement perpendiculairement à la surface. Or l'émission des électrons a davantage un profil de type gaussien avec une composante tangentielle qui doit accroître l'intensité et la dispersion des anneaux sur l'anode d'observation. Enfin, nous avons évoqué que cette anode est souvent constituée d'un écran phosphore qui peut créer une cascade d'électrons secondaires avec le faisceau électronique principal. Ces électrons secondaires estomperont encore plus l'intensité des anneaux.

2.3.4 Variation du champ et de la densité de courant sur la partie hémisphérique du nanotube

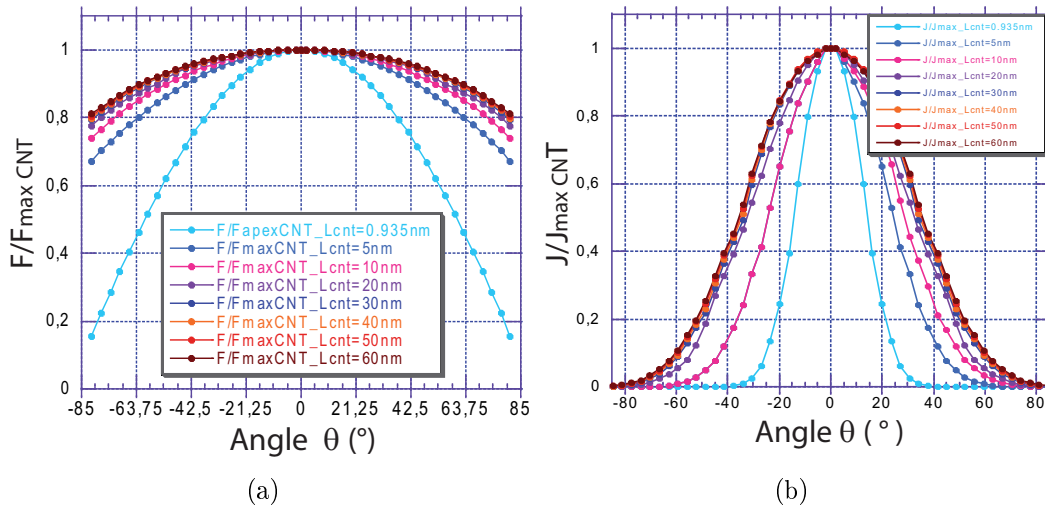


Figure 2.22 – **a)** Evolution du champ F normalisé sur la partie hémisphérique du nanotube en fonction de l'angle θ . **b)** Evolution de la densité de courant J normalisée sur la partie hémisphérique du nanotube en fonction de l'angle θ .

La variation du champ F et de la densité de courant J le long de la surface hémisphérique du nanotube a aussi été étudiée pendant la croissance d'un SWNT situé à l'extrémité d'une pointe W. La configuration géométrique utilisée est celle présentée sur la figure 2.14. Le rayon du SWNT a été fixé à $R_{CNT}=0,935$ nm tandis que sa longueur a varié de $L_{CNT}=0,935$ nm (nucléation du SWNT) à $L_{CNT}=60$ nm. Pour chaque longueur du SWNT, une tension négative différente a été appliquée pour maintenir un champ maximal $F_{max\text{CNT}}$ constant de 3 V/nm à l'extrémité du SWNT. A partir des valeurs de

F obtenues sur la partie hémisphérique du SWNT (Figure 2.22(a)), on peut calculer la densité de courant J à l'aide de la formule de Fowler-Nordheim (2.16) avec charge image en fonction de l'angle θ où θ est l'angle défini sur la figure 2.13(a). Le travail de sortie choisi a été celui du graphène $\phi = 4,7 \text{ eV}$. Le profil de J est présenté sur la figure 2.22(b).

La figure 2.22(a) montre que le champ s'amplifie de plus en plus sur la partie hémisphérique du SWNT lorsque sa longueur augmente. Au moment de la nucléation et lorsque la longueur est encore faible ($L_{NT} < 5 \text{ nm}$), le champ est surtout concentré sur l'extrémité du nanotube alors que pour des longueurs ($L_{NT} > 20 \text{ nm}$), le champ est davantage réparti sur la demi-sphère du SWNT et a même tendance à saturer vers une valeur limite lorsque le SWNT continue de croître. Ce phénomène est aussi observé sur la figure 2.22(b) où J_{maxCNT} représente la densité de courant maximale obtenue avec un champ de 3 V/nm soit une valeur environ égale à $J_{maxCNT} = 3,8 \cdot 10^5 \text{ A/m}^2$.

2.4 L'émission de champ, un outil puissant pour caractériser un nanotube

2.4.1 Une technique d'imagerie complémentaire au HRTEM

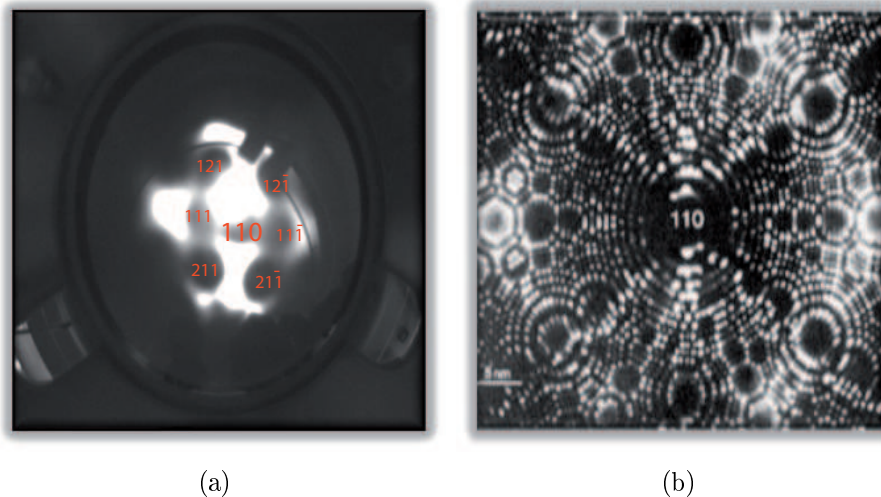


Figure 2.23 – *a) Diagramme ou 'Pattern' d'émission de champ d'une pointe de W facettée suivant la direction (110) obtenu à température ambiante. b) Image typique d'une pointe de W identique orientée suivant la même direction (110) obtenue par microscopie ionique à effet de champ (FIM). Pour parvenir à cette résolution atomique, la pointe est refroidie à une température de l'ordre de 30 Kelvin [122].*

La microscopie par effet de champ est un outil puissant de caractérisation qui peut être complémentaire d'autres appareils de mesure tels que la microscopie électronique à balayage ou encore la microscopie électronique en transmission à haute résolution. De nombreux travaux en physique des surfaces ont été développés ces trente dernières années et ont permis d'obtenir des images avec une résolution atomique de l'émetteur. La figure 2.23(a) montre le type d'imagerie obtenu par l'intermédiaire d'un microscope à effet de champ appelé communément diagramme ou 'pattern' d'émission de champ. Cette technique de microscopie permet d'observer la projection stéréographique de la surface hémisphérique de l'émetteur à l'endroit où le champ F a les valeurs les plus élevées. Elle fournit aussi des renseignements sur la structure de l'émetteur en rendant possible la visualisation de l'orientation des facettes cristallographiques à sa surface.

Un dispositif complémentaire du microscope à effet de champ a été développé au début des années 1950 par E. Müller [89] : il s'agit du microscope ionique à effet de champ (FIM). Dans ce mécanisme, l'atmosphère résiduelle est constituée d'un gaz neutre (He, Ne ou Ar) à une pression de l'ordre de $10^{-3} - 10^{-4}$ Torr. Les atomes du gaz vont se ioniser positivement lorsqu'ils se localiseront au voisinage de la surface du substrat soumis à un champ $F > 0$ (contrairement à $F < 0$ pour l'émission de champ) et seront ensuite réfléchis dans une direction perpendiculaire à la surface de l'émetteur. On peut alors obtenir une image de la surface de l'émetteur avec une résolution atomique inégalée de l'ordre de 1Å (Figure 2.23(b)). Le principal inconvénient de ce dispositif est d'appliquer une température $T \approx 30K$ au voisinage du substrat afin de contrôler la vitesse thermique des ions imagés et les maintenir pendant un temps suffisamment long à la surface de l'émetteur pour obtenir le pattern FIM.

Les études en émission de champ sur des nanotubes de carbone individuels localisés ont permis de caractériser le type de diagramme obtenu notamment avec des SWNT (Figure 2.24(a)) et des MWNT (Figure 2.24(b)). Les différents diagrammes obtenus peuvent varier d'un échantillon à un autre et dépendent fortement de la qualité structurale du nanotube étudié (nombre de feuillets de graphène pour un MWNT, présence de carbone amorphe sur la couche externe), de la forme du substrat et aussi de la pression résiduelle dans le système qui peut accélérer l'agglomération d'un adsorbat localisé sur la zone émettrice.

Dans tous les cas, l'émission de champ permet d'aboutir à d'importantes conclusions sur les mécanismes d'émission électronique des nanotubes : l'observation des diagrammes d'émission fournit des renseignements sur les zones d'émission, la forme géométrique des émetteurs, la présence d'adsorbats à la surface et leurs évolutions après traitement ther-

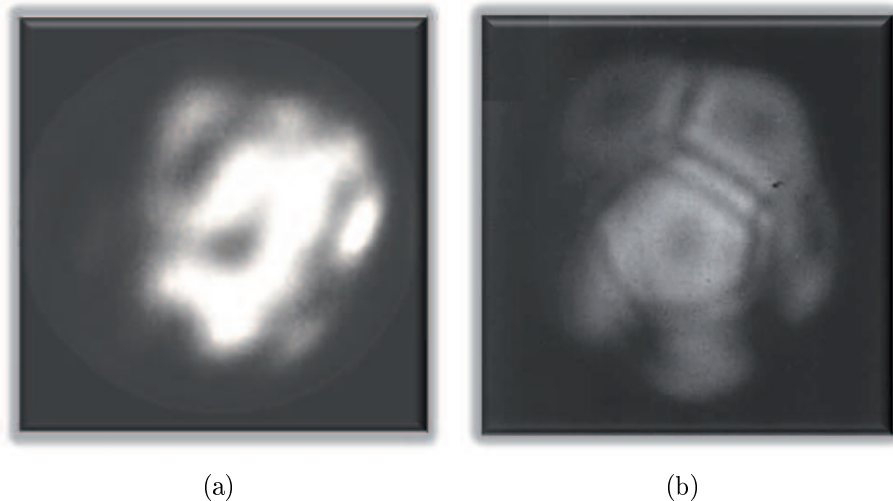


Figure 2.24 – **a)** Diagramme ou pattern d'émission de champ d'un SWNT obtenu par Dean et al [108]. **b)** Pattern d'émission de champ d'un MWNT obtenu par Hata et al [123].

mique.

Elle présente aussi deux gros atouts par rapport à la microscopie HRTEM : d'une part, le microscope à effet de champ apporte une plus grande flexibilité car on peut facilement compléter le dispositif en ajoutant diverses connections comme par exemple des filaments métalliques pour évaporer de la matière in-situ, une valve d'entrée spécifique pour refroidir le substrat à des températures très basses avec de l'azote liquide ou encore plusieurs contacts électriques pour mesurer à tout moment des caractéristiques tel que le courant et la tension d'émission du nanotube pendant sa croissance. Cette flexibilité est beaucoup plus limitée dans un HRTEM classique du fait de la taille définie de la canne TEM qui empêche de connecter un grand nombre de fils électriques et surtout de l'espace étroit de la zone d'observation expérimentale limitée par la hauteur des pièces polaires du microscope.

D'autre part, le FEM permet au contraire du TEM de localiser en permanence le nanotube, de sa conception à sa possible destruction, et permettre ainsi de déterminer ses caractéristiques physiques sans avoir le moindre doute sur le type de nanotube étudié. Même si le HRTEM permet d'obtenir de très belles images sur les toutes premières étapes de nucléation d'un nanotube, il est par exemple nécessaire de sortir l'échantillon pour obtenir des renseignements complémentaires sur le nanotube synthétisé. Par conséquent, une fois sorti du TEM, il n'est pas évident de retrouver parfaitement la localisation exacte du nanotube. Les derniers travaux publiés dans le domaine montrent que de nombreux nanotubes sont synthétisés sur le substrat. En FEM, même si plusieurs nanotubes

peuvent croître à la surface du substrat, le mécanisme d'émission de champ est tellement sélectif que seul un nanotube localisé à l'extrémité de la pointe émettra (c'est-à-dire là où le champ F est le plus élevé) et on pourra ainsi suivre la croissance du nanotube et déterminer ses propriétés physiques sans avoir à manipuler l'échantillon.

2.4.2 Obtention de nombreuses propriétés physiques d'un nanotube

L'idée de croître in-situ un nanotube de carbone individuel sous émission de champ est venue naturellement car elle ouvre la voie à la découverte de nombreuses propriétés physiques. D'une part, cela permet pendant la phase de nucléation et de croissance du nanotube, d'étudier via l'observation du diagramme d'émission de champ toute la cinétique de l'équilibre des formes cristallines du substrat, l'adsorption d'atomes de carbone sur la surface du catalyseur, l'interaction atomes-atomes entre substrat-catalyseur et catalyseur-nanotube ainsi que la dynamique de croissance du nanotube. D'autre part, une fois la croissance terminée, on peut obtenir un échantillon idéal pour réaliser des études approfondies en émission de champ. En effet, le but ultime est de pouvoir contrôler la synthèse de nanotubes de carbone individuels et localisés à l'extrémité d'une pointe métallique. Si en plus une étude complémentaire est faite en HRTEM avec ce type d'échantillon pour permettre la mesure du rayon et de la longueur de ce nanotube individuel, les propriétés physiques de ce nano-objet peuvent alors être parfaitement déterminées telles que :

Le travail de sortie ϕ

Le travail de sortie ϕ est calculé en réalisant une courbe I-V de l'émetteur. Connaissant la forme géométrique de l'extrémité du nanotube avec une imagerie HRTEM, on peut estimer le facteur β . On trace alors la courbe de Fowler-Nordheim et en calculant le coefficient directeur, on peut déterminer le travail de sortie. A noter qu'il faut cependant estimer préalablement l'aire émettrice A du nanotube. Celle-ci peut être estimée en calculant l'interception de la courbe de FN avec l'axe des ordonnées.

Le Module d'Young E_y

L'ajout d'une tension sinusoïdale au voisinage de l'émetteur en plus de la tension d'émission appliquée conduit à l'élargissement du pattern FEM lorsque la fréquence appliquée correspond à la fréquence de résonance du nanotube [124]. Connaissant ses pa-

ramètres géométriques, on peut alors estimer le module d'Young E_y du nanotube en le modélisant comme une corde encastrée à sa base et libre à son extrémité [125].

Influence de la température sur le courant d'émission à champ faible

L'équation (2.5) met en évidence la contribution de la température sur la densité de courant J_{FN} avec un terme mathématique supplémentaire. Pour estimer expérimentalement ce terme, il est indispensable de travailler avec un courant d'émission I_{FE} le plus bas possible car la figure 2.3 montre que ce terme est d'autant plus significatif que l'on travaille en émission de champ avec les champs F les plus faibles possibles. Pour cela, on peut utiliser un compteur d'électrons situé en face de l'émetteur qui permet de mesurer un courant minimal I_{FE} jusqu'à $0,5 \cdot 10^{-19}$ A. A de tels courants, la dépendance en température lorsque l'on chauffe le substrat est beaucoup plus prononcée.

La distribution énergétique $I_{FE}(E)$ des électrons extraits

En utilisant un analyseur en énergie situé en face de l'émetteur, on peut établir des distributions énergétiques $I_{FE}(E)$ de l'émetteur. L'équation (2.26) montre alors que pour les basses énergies ($E < E_F$), on peut aussi estimer le travail de sortie et pour les hautes énergies ($E > E_F$), on peut déterminer la température locale située à l'extrémité du nanotube lorsqu'il est soumis à un champ F fixé. En modélisant le nanotube de carbone individuel comme un conducteur métallique unidimensionnel et en utilisant les données expérimentales fournies par les spectres énergétiques, d'autres propriétés peuvent être établies comme par exemple [126] :

La résistance du nanotube et la conductivité électrique

Le déplacement du pic énergétique qui varie en fonction du champ F permet de calculer la résistance différentielle du nanotube pour chaque point mesuré et d'en déduire la conductivité électrique du nanotube.

La conductivité thermique

En utilisant l'équation différentielle qui tient compte de la variation de la température entre l'extrémité du nanotube et sa base (défini par la température mesurée sur le substrat), on peut remonter à la conductivité thermique du nanotube.

L'absorptivité du nanotube

La localisation idéale d'un nanotube à l'extrémité d'une pointe permet de focaliser de manière très précise un laser accordable avec un dispositif expérimental optimisé. A l'aide des distributions énergétiques et du courant d'émission de champ, on peut estimer l'absorptivité de l'émetteur.

L'effet Nottingham

Lorsqu'un électron est extrait du métal, un autre électron du volume le remplace. Ce dernier possède alors une énergie égale à E_F . Par conséquent, si l'électron extrait est situé au dessous du niveau de Fermi, l'électron qui le remplace doit céder de l'énergie sous forme thermique au système et tend donc à augmenter localement la température. A l'inverse, si l'électron extrait est situé au dessus du niveau de Fermi, son remplaçant doit absorber de l'énergie au système et tend à refroidir le substrat.

Cet effet de chauffage (ou de refroidissement) induit par le courant d'émission est connu sous le nom d'effet Nottingham. On peut estimer son effet en calculant pour une distribution d'énergie donnée, l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ définie par rapport au niveau de Fermi selon :

$$\langle E \rangle = E - E_F \quad (2.36)$$

où E représente l'énergie de l'électron extrait. On peut alors calculer la puissance libérée dans la zone d'émission :

$$P = I_{FE} \langle E \rangle \quad (2.37)$$

où I_{FE} est le courant d'émission de champ. Pour une émission métallique classique à température ambiante, l'essentiel des électrons émis provient d'une zone proche du niveau de Fermi, par conséquent l'énergie moyenne et la puissance libérée sont faibles. Lorsque la température au voisinage de l'émetteur augmente, l'énergie moyenne des électrons émis devient non négligeable et peut déclencher un effet Nottingham. Expérimentalement, cet effet est difficile à mettre en évidence car il y a constamment une compétition entre l'augmentation de la température locale à l'extrémité du nanotube lorsqu'il est soumis à un courant d'émission de champ de plus en plus conséquent et inversement un refroidissement de la température causé par l'effet Nottingham lorsque les électrons émis sont situés au dessus du niveau de Fermi.

La connaissance de nombreuses propriétés physiques du nanotube peut donc être établie avec l'émission de champ comme outil de caractérisation. Toute la dynamique de croissance du nanotube sera étudiée en détail dans les deux chapitres suivants tandis que l'estimation de ses autres propriétés sera développée dans le chapitre 6 sur un MWNT caractérisé préalablement par microscopie HRTEM.

2.5 Conclusion

Après avoir présenté les différentes façons d'extraire les électrons d'un solide métallique, ce second chapitre introduit le concept de l'émission de champ en fournissant les bases théoriques du modèle proposé historiquement par Fowler et Nordheim. Ce modèle s'adapte parfaitement au cas des nanotubes de carbone qui représentent des émetteurs de champ idéaux en raison de leurs propriétés électroniques et de leurs structures géométriques.

Nous avons établi, pour un nanotube, l'équation de Fowler-Nordheim qui définit la densité de courant des électrons émis par émission de champ. Cette densité a été étudiée avec et sans le modèle de la charge image puis représentée en fonction du champ électrique et de l'énergie cinétique des électrons émis.

Nous avons aussi exposé dans ce chapitre les résultats de simulations réalisées sur plusieurs émetteurs de champ de géométries différentes en utilisant le logiciel "Charged Particle Optics". Les charges électrostatiques calculées par ce logiciel et les champs électriques qui en résultent ont permis d'étudier le profil du champ et de la densité de courant le long de la surface de multiples nanotubes de longueurs et de rayons variables. En faisant varier la température appliquée sur l'émetteur, nous avons étudié la position et l'évolution des différents régimes d'émission des électrons sur l'axe principal du nanotube mais aussi sur son extrémité hémisphérique.

En particulier, nous avons analysé le régime correspondant à la zone de transition, à différents champs et températures. Ce régime est particulier dans le sens où il n'est décrit par aucune équation analytique contrairement aux autres régimes d'émission. En utilisant un programme basé sur le formalisme des fonctions de Green pour résoudre l'équation de Schrödinger à un corps, nous avons estimé les densités de courant à l'intérieur de ce régime pour des températures variant de 300 à 3000 K. En combinant ces résultats avec les simulations de trajectoires électroniques extraites d'un nanotube, nous avons expliqué l'origine de la formation d'anneaux qui apparaissent sous émission à fort champ assistée thermiquement.

D'autres simulations ont été présentées afin d'estimer l'évolution du facteur d'amplification de champ β lors de la croissance progressive d'un nanotube sur divers substrats et notamment sur une pointe métallique de Tungstène qui sera étudiée en détail dans les deux prochains chapitres. Nous avons enfin mentionné les atouts complémentaires que peut apporter l'émission de champ sur la compréhension des mécanismes de nucléation et de croissance des nanotubes.

LE MICROSCOPE À ÉMISSION DE CHAMP

Sommaire

3.1	Objectif expérimental	86
3.2	Dispositif expérimental	87
3.2.1	Un système sous ultra-vide	87
3.2.2	Présentation du réacteur CVD	88
3.3	Préparation des échantillons	91
3.3.1	Principe de la taille électrolytique	91
3.3.2	Fabrication de pointes métalliques de Nickel	92
3.3.3	Fabrication de pointes métalliques de Tungstène	93
3.4	Protocole de synthèse	95
3.5	Conclusion	97

3.1 Objectif expérimental

L'un des objectifs principaux de cette thèse a été de fabriquer un microscope à émission de champ permettant à la fois de synthétiser *in-situ* des nanotubes de carbone tout en observant de manière continue pendant la phase de croissance du nanotube son diagramme d'émission de champ.

Nous avons donc conçu un microscope à émission de champ (développé en détail dans la section suivante) couplé à un réacteur CVD similaire de celui fabriqué par Bonard et al. [84]. Plus particulièrement, nous voulions nous intéresser au mécanisme de nucléation du nanotube sur la particule catalytique et obtenir des informations sur l'orientation cristallographique du substrat avant croissance.

C'est pourquoi nous avons cherché à synthétiser des nanotubes directement à l'extrémité d'une pointe métallique recouverte préalablement de catalyseur. Avec ce type de substrat, nous pouvons obtenir de nombreuses informations sur l'état cristallographique de l'échantillon, visualiser le dépôt *in-situ* de particules sous émission de champ et observer la croissance des nanotubes. L'avantage d'utiliser une pointe métallique comme échantillon de départ est qu'il nous permet d'obtenir directement un diagramme d'émission de champ à cause de l'effet de champ très prononcé à son extrémité (c'est-à-dire la zone où le facteur β est le plus grand - rayon de courbure le plus faible - et où règne un champ F très fort) lorsque l'on commence à appliquer des tensions supérieures à 1500V. Bonard et al. [109, 84] ne pouvaient pas obtenir ce diagramme d'émission de champ avant les croissances des nanotubes. En effet, en utilisant un fil de Kanthal placé verticalement et parallèlement à un écran phosphore dans leur dispositif expérimental, ils bénéficiaient de cet effet de champ seulement avec les nanotubes qui étaient synthétisés perpendiculairement au fil et c'est pour cette raison qu'ils observaient uniquement le diagramme d'émission des nanotubes pendant leurs phases de croissance.

De plus, leur dispositif les obligeait à observer *toutes* les croissances des nanotubes contrairement au nôtre où l'effet de champ de la pointe métallique nous permet de ne visualiser que la croissance d'*un* seul nanotube : celui qui sera synthétisé dans l'axe de la pointe à son extrémité et ce même si d'autres tubes sont synthétisés ailleurs sur l'échantillon.

Pour optimiser ainsi les rendements de croissance, il a fallu mettre en place un protocole expérimental allant de la préparation des pointes métalliques jusqu'aux conditions expérimentales pour réussir à synthétiser des nanotubes dans ce type de microscope à émission de champ. Tout ceci sera développé dans les sections suivantes.

3.2 Dispositif expérimental

3.2.1 Un système sous ultra-vide

Le microscope à émission de champ que nous avons conçu pour la croissance *in-situ* des nanotubes de carbone est représenté sur la figure 3.1. La mise en place de ce microscope, allant de la conception aux premiers tests fonctionnels, a duré toute la première année de mon doctorat. Il est composé d'une pompe primaire couplée à une pompe à diffusion refroidie par un circuit ouvert de refroidissement d'eau. L'ensemble permet d'atteindre une pression résiduelle dans le microscope de l'ordre de $2 \cdot 10^{-10}$ Torr.

Il est nécessaire de travailler avec des pressions les plus basses possibles. En effet l'émission de champ est un phénomène essentiellement contrôlé par le champ électrique F et le travail de sortie ϕ . Lorsque la pression n'est pas optimale, la probabilité d'avoir un adsorbat résiduel sur la zone émettrice est plus grande ce qui engendre une variation soudaine du travail de sortie et du facteur β ce qui empêche ainsi de réaliser des études en émission en champ stables au cours du temps.

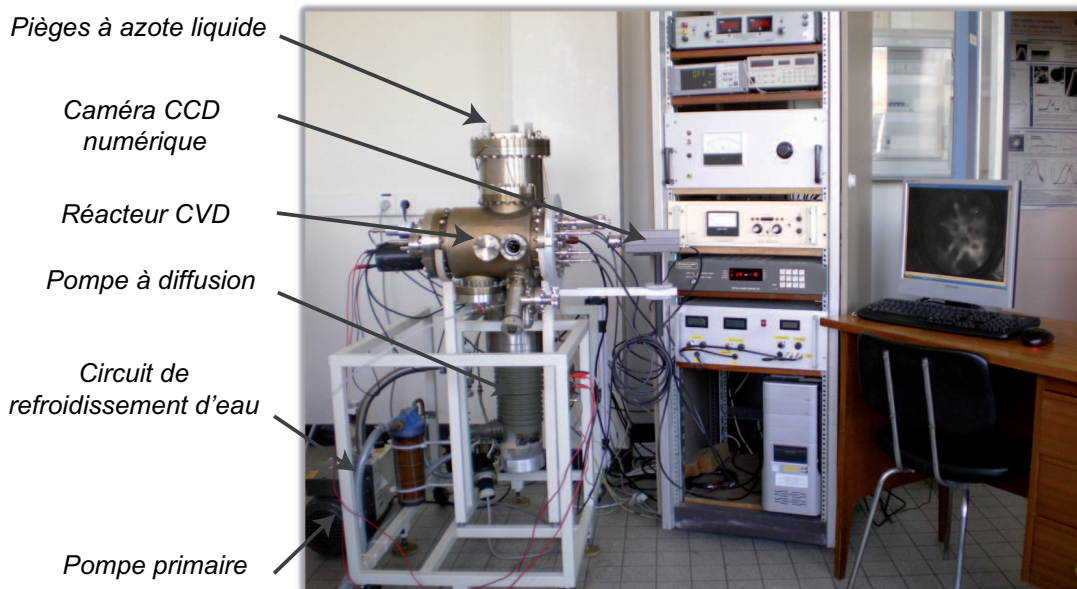


Figure 3.1 – Vue générale du microscope à émission de champ mis en place au cours de mon doctorat permettant la synthèse *in-situ* de nanotubes de carbone sous émission de champ.

Pour obtenir une pression de $2 \cdot 10^{-10}$ Torr, on réalise tout d'abord un pompage secondaire avec la pompe à diffusion ($P \simeq 5 \cdot 10^{-8}$ Torr) en isolant le réacteur CVD avec une vanne intermédiaire de fermeture. Le réacteur CVD est pompé simultanément avec une

pompe turbo mobile à une pression $P \simeq 5.10^{-7}$ Torr. Tout en continuant le pompage, on démarre ensuite l'étuvage du système. Celui-ci est réalisé en entourant le système avec des cordons chauffants portés à une température de 140°C pendant 15 heures. Cela permet de détacher des parois internes du système, les molécules de gaz résiduelles. Puis une fois l'étuvage terminé, on laisse le système se refroidir à l'air libre pendant 3 heures environ (la pression est alors de $\simeq 4.10^{-9}$ Torr) et on ajoute de l'air liquide dans des pièges à azote situés au voisinage de la pompe à diffusion. On ouvre alors la vanne de liaison entre le réacteur CVD et la pompe à diffusion (en ayant préalablement retiré la pompe turbo mobile du réacteur) et après quelques heures, on obtient un vide résiduel minimal de $1,3.10^{-10}$ Torr.

3.2.2 Présentation du réacteur CVD

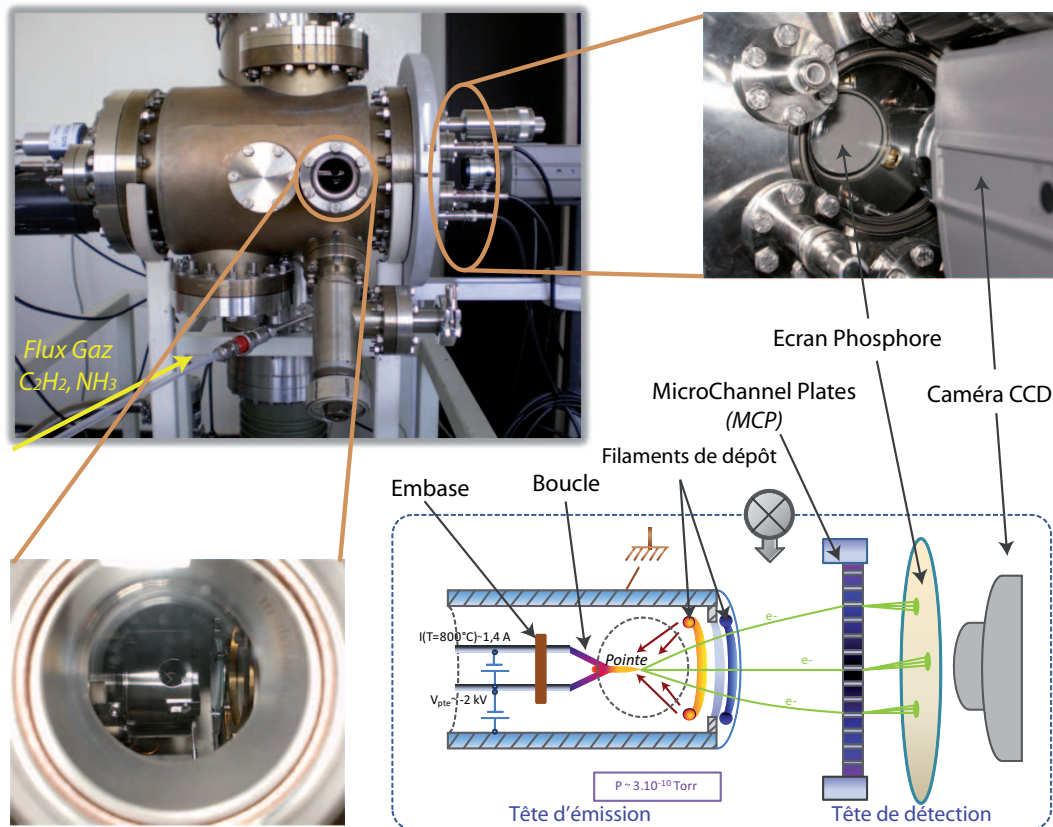


Figure 3.2 – *Vue détaillée du réacteur CVD et schéma de fonctionnement du microscope à émission de champ mis en place.*

Une vue détaillée du réacteur CVD ainsi qu'un schéma de principe sont présentés sur la figure 3.2. Il est composé de deux plate-formes principales : une première plate-forme (appelée 'tête d'émission') contenant l'échantillon, des filaments de dépôt et

pièces polarisées pour extraire le faisceau électronique par émission de champ (Figure 3.3 a), b), c) et d)).

Puis une deuxième plate-forme (appelée 'tête de détection') servant à la détection du faisceau d'électrons extraits et à l'acquisition du diagramme d'émission de champ (Figure 3.3 e) et f)). Elle se compose d'un Micro Channel Plates (MCP) dont l'une des deux faces est visible sur la figure 3.3 e). Son rôle est d'amplifier le faisceau électronique en appliquant une différence de potentiel de 1000 V entre les deux faces qui le composent (des caractéristiques détaillées pourront être consultées sur le site du constructeur [127]).

Ce faisceau amplifié ressort par l'autre face du MCP en étant accéléré avec une tension de 1500 V appliquée sur un écran phosphore. Le but de cet écran phosphore est de convertir le faisceau d'électrons en une image formant au final le diagramme ou le 'pattern' d'émission de champ.

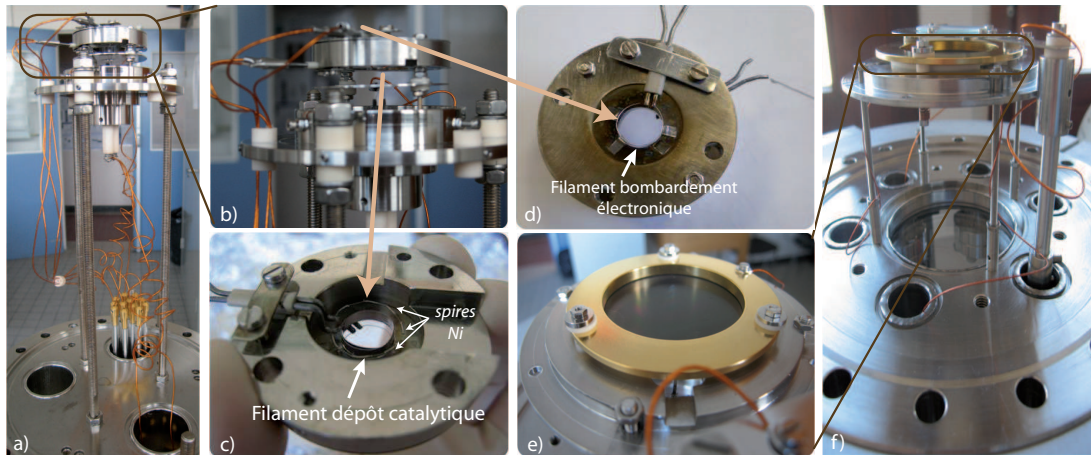


Figure 3.3 – Images des deux plate-formes principales du réacteur CVD. a), b), c) et d) Images de la 'tête d'émission' où sont placés la pointe métallique et les filaments de dépôt. e) et f) Images de la 'tête de détection' comprenant un Micro Channel Plates (MCP) et un écran phosphore. La bride faisant face à l'écran phosphore contient un hublot en verre pour visualiser et enregistrer le diagramme d'émission de champ à l'aide d'une caméra numérique.

La déposition *in-situ* de particules catalytiques sous émission de champ est réalisée à l'aide d'un filament circulaire au voisinage de l'échantillon (pointe métallique). En appliquant un courant continu dans un fil de tungstène sur lequel est enroulé un autre fil de nickel sous forme de spires (Figure 3.3 c)), on peut chauffer par effet Joule le fil de Nickel à la limite de son point de fusion et permettre l'évaporation du catalyseur. Celui-ci se structure ensuite en particules catalytiques à la surface du substrat lorsque celui-ci est porté à une température de 750°C environ.

Un autre filament circulaire de Tungstène est aussi présent pour affiner *in-situ* le substrat par bombardement électronique. Ce bombardement est réalisé en chauffant le filament de W à une température $T > 2000$ K lorsque l'on applique un courant d'environ 2A dans ce fil. Puis un potentiel positif est appliqué sur la pointe pour attirer les électrons thermiques émis par le filament et attaquer la pointe métallique à sa surface. Il est à noter cependant que ce type de traitement ne peut être utilisé simultanément avec des études en émission de champ.

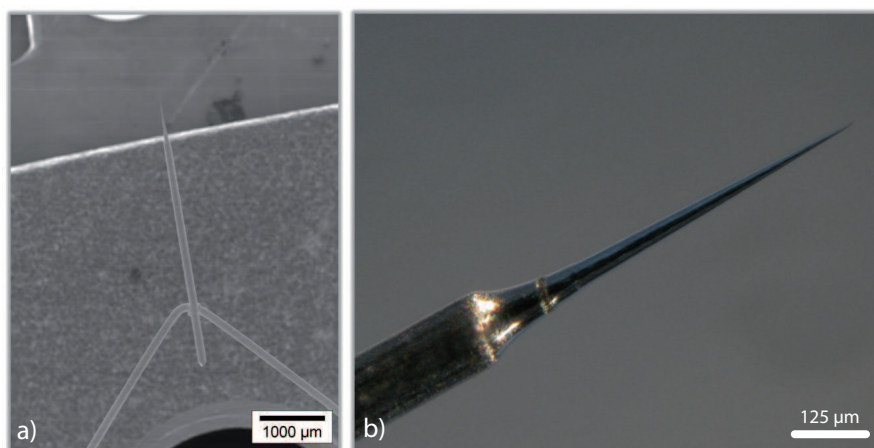


Figure 3.4 – a) Image MEB d'une boucle de W (diamètre $\phi_W = 125 \mu\text{m}$) sur laquelle est soudée par points la pointe métallique. b) Image agrandie de l'extrémité de la pointe métallique (rayon initial du fil ($r_W = 72,5 \mu\text{m}$) qui a été affinée électrolytiquement. Le rayon de courbure à l'apex est globalement de 80 nm.

Le chauffage de l'échantillon se fait aussi par effet Joule en appliquant un courant électrique continu. Afin d'obtenir une température homogène et élevée sur le substrat tout en appliquant des courants raisonnables, la pointe métallique est soudée par points au niveau de sa base sur une boucle de Tungstène ou Tantale de diamètre $\phi = 125 \mu\text{m}$ (Figure 3.4 a)). Si la boucle, la soudure et la taille électrolytique de la pointe sont réalisées correctement (Figure 3.4 b)), le substrat est alors situé dans l'axe de symétrie de la 'tête d'émission' et de la 'tête de détection' afin de faciliter l'obtention d'un diagramme d'émission de champ parfaitement centré sur le MCP et l'écran phosphore.

Par ailleurs, la pointe métallique est placée dans l'axe central d'un hublot en verre du réacteur CVD (visible sur la figure 3.2) de sorte que la température appliquée à son extrémité est mesurée par pyrométrie optique au travers de ce hublot (Figure 3.5 a)). Par cette technique, on peut aussi contrôler la température du filament catalytique et du filament de Tungstène pour le bombardement électronique (Figure 3.5 b)).

Enfin, pour synthétiser les nanotubes sous émission de champ, nous avons ajouté une

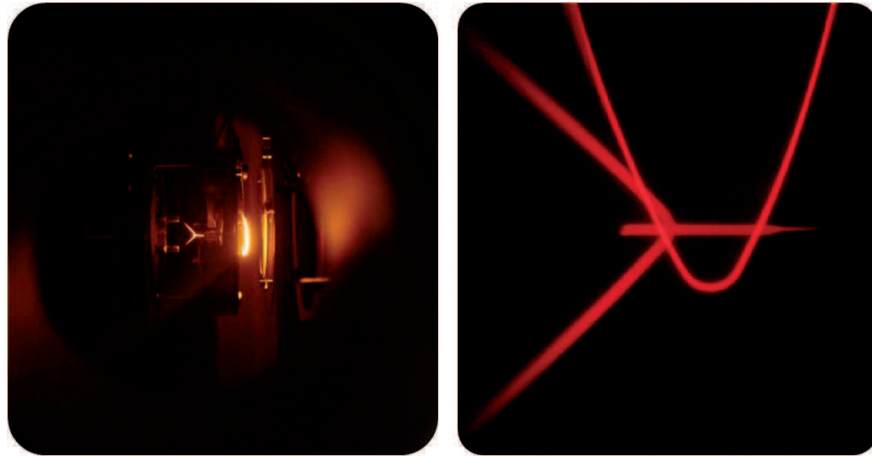


Figure 3.5 – a) Image prise à travers un hublot en verre du réacteur CVD de l'échantillon (pointe métallique) chauffée à une température de 1100°C ainsi que du filament de bombardement électronique porté à une température de 1900°C . b) Vue agrandie de la boucle de W et de la pointe métallique prise à travers un pyromètre optique. La température de la pointe est déterminée lorsque la couleur du filament du pyromètre (sous la forme d'un "V" sur la figure) est identique à celle de l'échantillon. Un abaque permet alors de relier l'émissivité du filament à la température mesurée.

vanne d'entrée de gaz. On peut alors faire circuler de l'acétylène C_2H_2 comme précurseur hydrocarboné ou de l'ammoniac NH_3 comme gaz porteur et travailler ainsi dans des conditions CVD classiques. La synthèse des nanotubes sous émission de champ a alors lieu sous une pression correspondant à la pression partielle du gaz utilisé pendant la croissance. Le diagramme d'émission de champ correspondant est détecté sur l'écran phosphore et enregistré sous forme d'image ou de vidéo à l'aide d'une caméra CCD numérique avec une fréquence de 24 images par seconde (Caméra COHU Série 4910 RS-170).

3.3 Préparation des échantillons

3.3.1 Principe de la taille électrolytique

Cette étape nous permet de fabriquer nos pointes métalliques en plongeant un filament de Tungstène ou de Nickel dans une solution électrolytique qui a pour but de les tailler très finement à leurs extrémités. La figure 3.6 montre le dispositif expérimental. Pour notre microscope à émission de champ, l'échantillon (un fil de Tungstène montré ici sur la figure) est préalablement déjà soudé sur une boucle de W elle-même soudée sur une embase.

L'ensemble est ensuite placé dans un support connecté électriquement et perpendicu-

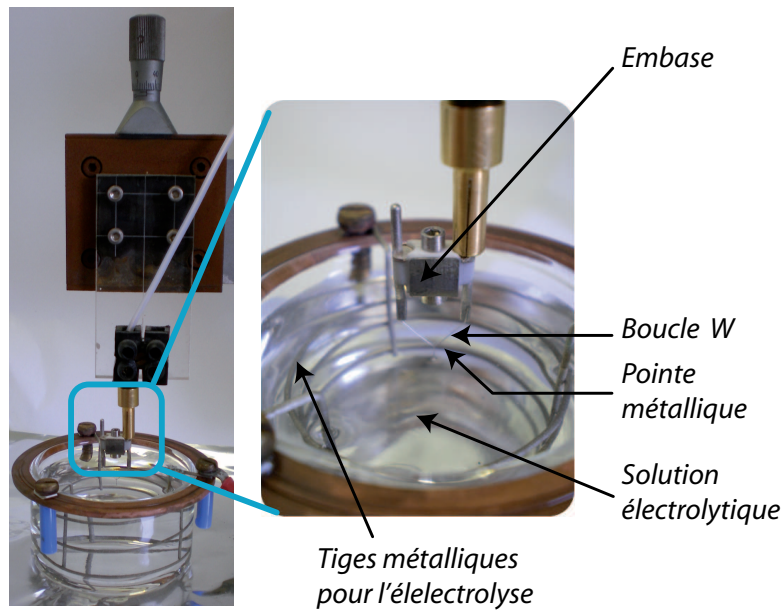


Figure 3.6 – *Dispositif expérimental pour la taille électrolytique des pointes métalliques. L'échantillon est immergé dans la solution et l'électrolyse se déroule en appliquant une tension alternative entre la pointe et les tiges métalliques présentes dans la solution.*

lairement à la surface d'un électrolyte. La composition de cet électrolyte dépend du type de filament métallique utilisé. L'électrolyse est réalisée en appliquant une tension alternative sur des électrodes de Nickel immergées dans la solution. Lorsque l'extrémité du filament métallique est plongée dans la solution électrolytique à l'aide d'un mouvement millimétrique, un courant alternatif est mesuré après avoir appliqué une tension alternative sur les électrodes et une ébullition est observée à l'extrémité de la pointe qui se taille progressivement sous la forme d'une pointe.

L'affinage électrolytique dépend de la valeur et de la nature (continue ou pulsée) de la tension utilisée, de la composition et de la concentration de la solution électrolytique, de la nature du matériau composant l'échantillon ainsi que de la surface immergée du filament dans la solution. C'est pourquoi il est important de respecter un protocole expérimental afin d'obtenir de manière reproductible des pointes métalliques avec un rayon de courbure constant à leurs extrémités.

3.3.2 Fabrication de pointes métalliques de Nickel

Nos premières études ont porté sur des pointes catalytiques de Nickel. Nous avons utilisé un filament de Nickel de diamètre $\phi_{Ni}=125 \mu\text{m}$ (Marque GoodFellow, pureté : 99,98%, état : dur) soudé sur une boucle de W ($\phi_W=125 \mu\text{m}$). Le fil de Nickel est immergé dans la solution électrolytique composée d'un mélange de solution d'acide

sulfurique H_2SO_4 (c=90% Acros Organics) diluée à 40% dans de l'eau distillée.

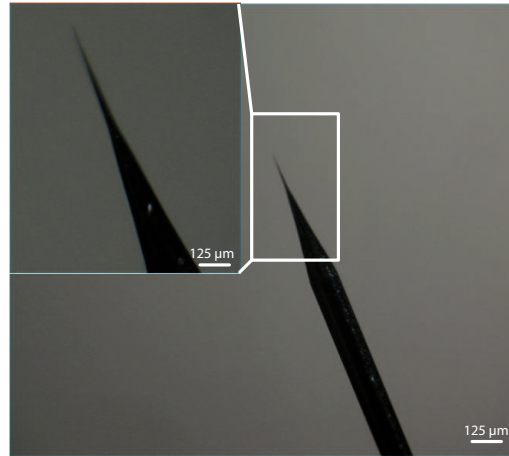


Figure 3.7 – Image d'une pointe métallique de Nickel obtenue après polissage électrolytique.

La longueur immergée est de 1,6 mm. Puis on applique une tension alternative pulsée de 2V sur l'électrode pendant un temps $t=19$ mn correspondant à la durée de la taille électrolytique. La durée entre deux pulses consécutifs est de 2 secondes. A la fin, on rince le filament dans de l'eau distillée et la figure 3.7 montre la forme affinée de la pointe de Ni que l'on obtient après le polissage électrolytique.

3.3.3 Fabrication de pointes métalliques de Tungstène

Dans le cas du Tungstène, le bain électrolytique est composé d'une solution comprenant 4 g de cristaux de soude NaOH (c=90% Chimie-plus Laboratories) dissous dans 50 mL d'eau distillée et 25 mL de glycérol bi distillé (Glycérol $C_3H_8O_3$ 99% Riedel-de-Haën). L'ajout de glycérol permet d'augmenter la viscosité de la solution et d'homogénéiser l'affinage de la pointe. On utilise les mêmes électrodes de Nickel pour appliquer une tension dans l'électrolyte.

Le filament de Tungstène (de longueur $L=4$ mm avant polissage) est soudé préalablement sur une même boucle de W décrite précédemment. Le fil de W possède un diamètre $\phi_W=125$ μ m (Marque GoodFellow, pureté : 99,95%, état : propre). Il est ensuite immergé de 1,7 mm dans la solution électrolytique.

Les conditions de taille électrolytique sont les suivantes : on commence par appliquer une tension alternative de 1,5V et simultanément on mesure le courant qui parcourt le

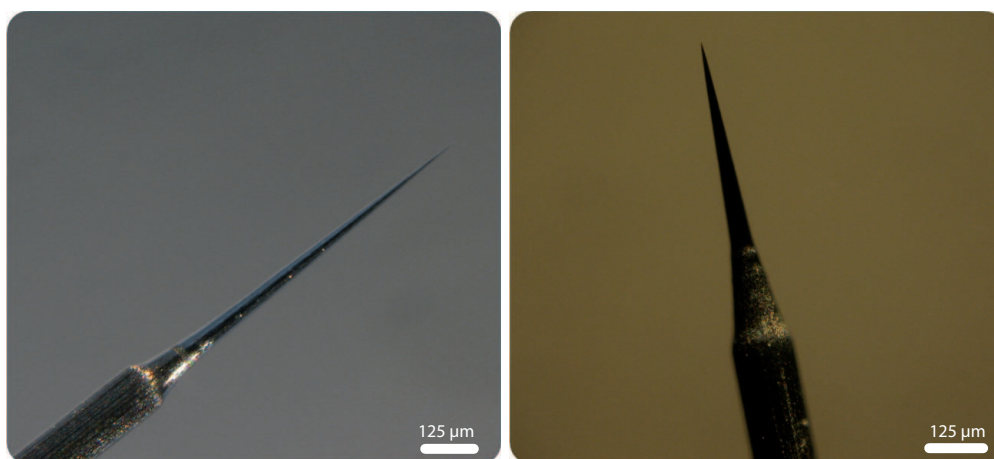


Figure 3.8 – Images de deux pointes métalliques de Tungstène obtenues par polissage électrolytique. En faisant varier la longueur immergée du filament de W dans la solution électrolytique de NaOH, la nature et la valeur de la tension appliquée pendant l'électrolyse, on arrive à contrôler l'affinage de la pointe ainsi créée.

fil et l'électrolyse avec un ampèremètre. Le courant diminue au fur et à mesure que le fil s'affine à son extrémité. Sa valeur diminue très peu au début de la taille et soudainement la chute du courant est beaucoup plus prononcée quand le fil se rapproche de la forme d'une pointe. On peut imaginer qu'il est plus difficile d'arracher de la matière au début du polissage lorsque le fil a sa forme initiale. Puis lorsque celui-ci se structure sous la forme d'une pointe, les forces de frottements sont localement plus faibles et facilitent l'arrachage plus prononcé d'agrégats de W et leurs diffusions à la surface du fil d'où la mesure d'un courant nettement plus faible à la fin du polissage. La tension de 1,5 V est stoppée lorsque l'on mesure un courant de 2 mA. La durée moyenne de ce cycle d'affinage est de 10 mn environ.

Ensuite on garde la même tension mais on applique des pulses réguliers d'une seconde espacés entre eux toutes les deux secondes. La tension pulsée permet d'homogénéiser la circulation de l'ébullition produite par la réaction d'électrolyse le long de la surface du filament. On arrête le polissage au bout de 5 mn environ lorsque le courant mesuré est de 0,6 mA. On obtient alors une pointe fine de W visible sur la figure 3.8. En respectant ce protocole, nous arrivons à obtenir des pointes métalliques de caractéristiques parfaitement reproductibles. Celles-ci ont une longueur finale de 2,3 mm à partir de leur base, définie par le point de soudure avec la boucle elle-même soudée sur l'embase. Cette longueur finale doit être exactement la même pour chacun des nouveaux substrats fabriqués car elle permet de visualiser l'extrémité de la pointe parfaitement dans l'axe central du hublot en verre du réacteur CVD ce qui est essentiel pour mesurer correctement la température avec le pyromètre.

3.4 Protocole de synthèse

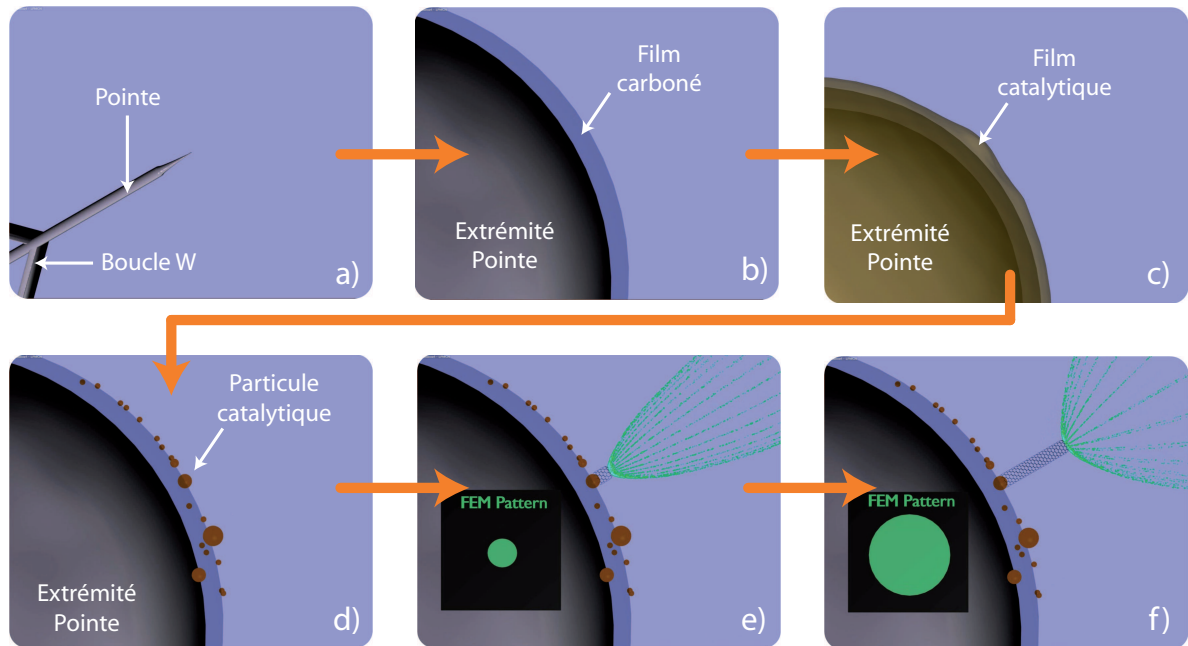


Figure 3.9 – Schéma simplifié des étapes récapitulatives menant à la croissance d'un nanotube de carbone sous émission de champ. a) Vue d'ensemble de la boucle et de la pointe métallique. b) Image agrandie de l'extrémité de la pointe où est déposée une fine couche de carbone (Etape de carburisation). c) Dépôt d'une épaisseur nanométrique de catalyseur sur la couche carbonée. d) Démouillage du catalyseur en particules catalytiques de tailles nanométriques variables. e) Image de la croissance d'un nanotube de carbone sur une particule catalytique et trajectoire du faisceau électronique. Sur l'image est aussi figuré le diagramme d'émission de champ correspondant qui s'élargit lorsque la longueur du nanotube augmente (Image f)).

Une fois le substrat préparé, placé sur la 'tête de détection' du réacteur CVD et après avoir réalisé un vide de 3.10^{-10} Torr dans le microscope à émission de champ, nous avons établi un autre protocole expérimental menant à la synthèse d'un nanotube individuel sous émission de champ. Il comporte 4 étapes principales décrites ci-après qui seront étudiées de manière plus détaillée dans le chapitre suivant avec les résultats qui les accompagnent.

Schématisées sur la figure 3.9, elles se définissent par :

- La première étape consiste à obtenir un "pattern" propre et stable de la pointe de Tungstène ou de Nickel. En effet lors des toutes premières études en émission de champ de l'émetteur, le diagramme d'émission de la pointe fait apparaître des adsorbats de molécules de gaz résiduel localisées sur la zone émettrice de la pointe. Il faut donc 'dégazer' ces adsorbats localisés en chauffant progressivement la pointe soit

avec soit sans émission de champ. Au cours de cette étape, les adsorbats finissent par disparaître et l'on observe un réarrangement atomique progressif à la surface de la pointe (phénomène appelé "Build-up" présenté en détail dans le chapitre suivant) lorsque cette dernière est portée à la température T de synthèse. Cette étape se poursuit jusqu'à ce qu'on l'obtienne au final une forme d'équilibre stable du diagramme d'émission de champ faisant apparaître les facettes cristallographiques de l'extrémité de la pointe métallique.

- La deuxième étape consiste à déposer une fine couche de carbone de quelques nanomètres sur la pointe métallique (Figure 3.9 b)). Pour cela, nous appliquons un courant moyen de 2A pour chauffer le substrat par effet Joule et obtenir une température à l'extrémité de la pointe de 1300°C. En même temps, nous introduisons l'hydrocarbure à une pression d'environ 10^{-4} Torr. Cette étape de carburisation se déroule en plusieurs cycles de 30 mn en stoppant l'émission de champ pendant le dépôt. La composition et le rôle de cette couche carbonée seront aussi étudiés dans le chapitre qui suit.
- La troisième étape correspond au dépôt (Figure 3.9 c)) et au démouillage des particules catalytiques sur la surface carbonée de la pointe métallique (Figure 3.9 d)). Ce dépôt est réalisé en évaporant *in-situ* un catalyseur après avoir chauffé par effet Joule à 1200°C un filament circulaire catalytique de Nickel situé à 9 mm de l'extrémité de la pointe. Cette étape est réalisée en observant de manière continue l'évolution du diagramme d'émission de champ afin de suivre la cinétique de dépôt et de démouillage du catalyseur.
- Enfin la dernière étape consiste à faire croître *in-situ* un nanotube de carbone individuel situé dans l'axe principal de la pointe en suivant l'évolution du diagramme d'émission de champ (Figure 3.9 e)). L'échantillon est porté à une température de 800°C et de l'acétylène est introduit dans le microscope afin de synthétiser les nanotubes dans des conditions de CVD classiques. La pression résiduelle varie alors de 10^{-9} Torr à 10^{-6} Torr. Par des considérations électrostatiques, le diagramme d'émission de champ du nanotube au cours de sa croissance doit s'élargir lorsque sa longueur augmente (Figure 3.9 f)).

3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté en détail le microscope à émission de champ que nous avons conçu au cours de ce travail de thèse pour synthétiser *in-situ* des nanotubes de carbone sous émission de champ.

Ce dispositif est composé de deux éléments principaux : l'un où sont placés le substrat, les boucles de dépôt catalytique et de bombardement ainsi que des composants polarisés pour permettre l'extraction des électrons à l'extrémité d'un nanotube par émission de champ, et un autre servant à visualiser, enregistrer et analyser le diagramme FEM correspondant au cours de la croissance du nanotube. La particularité de ce microscope est qu'il possède une vanne d'entrée microfuite pour faire circuler divers types de gaz à de très faibles pressions et en particulier de l'acétylène, gaz précurseur que nous avons utilisé pour réaliser la formation des nanotubes.

Nous avons aussi expliqué les méthodes de fabrication de nos substrats sur lesquels seront déposés *in-situ* des particules catalytiques de Nickel. Ces substrats sont des filaments métalliques de Nickel et de Tungstène affinés à l'une de leurs extrémités en forme de pointes par polissage électrolytique.

Enfin, après avoir fabriqué et assemblé notre substrat dans ce dispositif expérimental, nous avons décrit le protocole de synthèse que nous avons suivi pour la croissance des nanotubes, protocole qui sera étudié en détail dans le chapitre suivant avec les résultats et analyses qui l'accompagnent.

SYNTHÈSE IN-SITU SOUS ÉMISSION DE CHAMP

Sommaire

4.1	Introduction	100
4.2	Premiers résultats avec des pointes de Nickel	100
4.2.1	Démarche expérimentale	100
4.2.2	Diagramme FEM (<i>Field Emission Microscope</i>) d'émission de champ d'une pointe de Ni sans traitement	100
4.2.3	Phénomène de reconstruction (Build-up)	101
4.2.4	Diagramme FEM d'une pointe de Ni propre après traitements thermiques	102
4.2.5	Difficultés rencontrées lors des croissances <i>in-situ</i> sur des pointes de Nickel	104
4.3	Bombardement électronique de pointes métalliques	106
4.4	Caractérisations détaillées d'une pointe de Tungstène	108
4.4.1	Reconstruction de surface d'une pointe Tungstène sous désorption thermique	108
4.4.2	Des diagrammes FEM comme outils de caractérisation cristallographique du substrat	109
4.4.3	Comment déposer le catalyseur ?	110
4.4.4	Carburisation d'une pointe Tungstène	111
4.4.5	Dépôt in-situ de nanoparticules catalytiques	114
4.5	Synthèse in-situ de nanotubes de carbone individuels	116
4.5.1	Premier exemple de croissance : une signature particulière du diagramme d'émission	116
4.5.2	Deuxième exemple de croissance : une forte diminution de la tension d'émission de champ	119
4.5.3	Troisième exemple de croissance : un mouvement rotationnel	122
4.5.4	Autres types de croissances observées	129
4.5.5	Une synthèse difficile à contrôler	134
4.6	Conclusion	137

4.1 Introduction

Ce chapitre présente les résultats obtenus lors de la synthèse *in-situ* de nanotubes de carbone individuels sous émission de champ avec le dispositif expérimental décrit dans la partie précédente. Il suit chronologiquement les différents protocoles expérimentaux mis en place. Dans une première partie seront exposés les résultats initiaux obtenus sur des pointes de Nickel. D'autres manipulations sont présentées dans une deuxième partie qui aboutiront à la croissance de nanotubes sur des pointes métalliques de Tungstène. Notamment une analyse détaillée image par image d'une vidéo montrant l'évolution du diagramme d'émission de champ pendant la synthèse sera présentée et son interprétation apportera de nouvelles informations dans la compréhension des mécanismes de croissance des nanotubes de carbone.

4.2 Premiers résultats avec des pointes de Nickel

4.2.1 Démarche expérimentale

Le but était ici de faire croître directement des nanotubes sur des pointes de Nickel. Celles-ci présentent l'avantage d'être directement catalytique ce qui permet d'éviter l'étape de dépôt de catalyseur sur la pointe. Nous avons suivi le mode opératoire suivant : premièrement, nous cherchons à obtenir le diagramme d'émission de champ de notre émetteur (pointe Ni) dans son état propre. Ce diagramme doit faire apparaître les facettes cristallographiques de la surface émissive située à l'extrémité de la pointe [128]. Deuxièmement, nous chauffons par effet Joule l'émetteur à une température de synthèse de 800°C et insérons dans l'enceinte UHV l'acétylène pour amorcer la croissance des nanotubes sur notre pointe catalytique. L'objectif expérimental est d'observer la nucléation et la croissance des nanotubes sur les divers plans cristallographiques de la pointe Ni en regardant comment se modifie le diagramme d'émission.

4.2.2 Diagramme FEM (*Field Emission Microscope*) d'émission de champ d'une pointe de Ni sans traitement

Les toutes premières expériences que nous avons réalisées utilisent des pointes de Nickel comme sources émettrices. Ces pointes présentent comme avantage d'être à la fois métalliques et directement catalytiques pour la synthèse des nanotubes. Nous maîtrisons aussi facilement leur fabrication avec un bon contrôle de leur rayon de courbure à leur extrémité.

Après avoir obtenu une pression résiduelle de 2.10^{-10} Torr, une tension négative moyenne de -1400 V est appliquée sur la pointe Ni afin d'observer les électrons émis par émission de champ sur un écran phosphore. La figure 4.1 montre les premiers diagrammes FEM obtenus sur 3 pointes Ni différentes. Ils correspondent chacun à l'émission d'adsorbats localisés à l'extrémité de la pointe sur la surface émettrice. Ces adsorbats sont situés sur les rangées atomiques du Nickel et sont définis par un rayon de courbure beaucoup plus faible que celui correspondant à la frontière entre deux facettes cristallographiques successives de la pointe émettrice. Par conséquent, ces adsorbats ont un facteur d'amplification de champ β beaucoup plus élevé et, pour une valeur F fixe du champ électrique, ce sont eux qui vont commencer à émettre des électrons.

Les différents diagrammes obtenus avec ces adsorbats sont très instables de même que le courant d'émission de champ I_{FE} mesuré. Pour obtenir le véritable diagramme de la pointe Ni dans son état propre, il suffit donc de chauffer le substrat pour "dégazer" les adsorbats résiduels. Ce chauffage peut se faire de deux façons : soit on élève la température du substrat en ayant préalablement arrêté l'émission de champ, soit on chauffe la pointe tout en continuant l'observation du diagramme d'émission pendant le chauffage. Dans ce cas, on observe une reconstruction de surface (Build-up) de la zone émettrice qui peut entraîner une très forte variation du courant et de la tension d'émission V_{FE} lorsque la forme de la surface émettrice hors équilibre change brutalement.

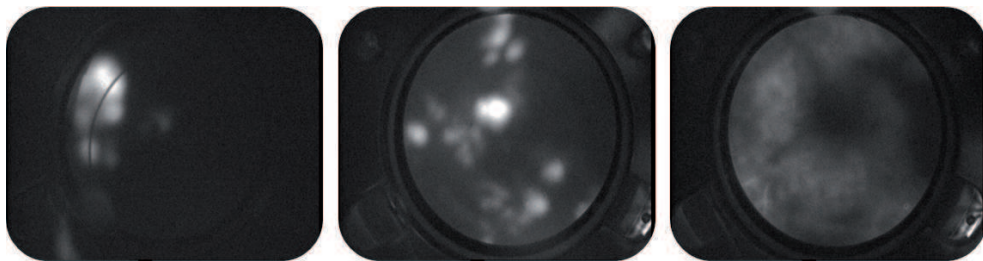


Figure 4.1 – Premiers diagrammes FEM d'émission de champ visualisés sur un écran phosphore. Chacun des diagrammes, provenant de 3 pointes de Ni différentes, correspond à l'émission d'adsorbats résiduels localisés à l'extrémité des pointes avant traitements thermiques.

4.2.3 Phénomène de reconstruction (Build-up)

Si l'on schématise approximativement la surface atomique de notre substrat avant divers traitements (Figure 4.2 a)), on peut définir des marches atomiques, adatoms, agrégats, adlacunes, décrochements sur les différentes facettes cristallographiques ou bien entre chacune d'elles. Les adatoms peuvent être assimilés par exemple à des adsorbats

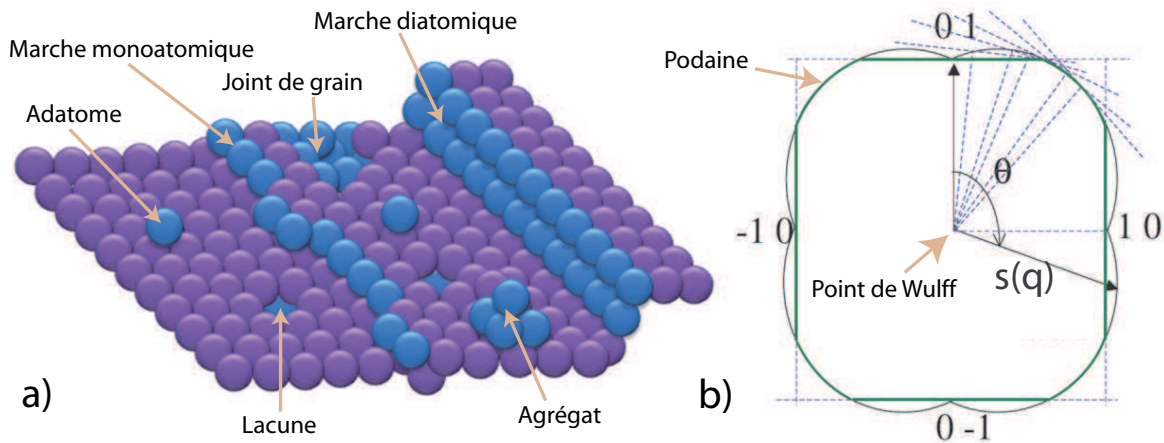


Figure 4.2 – **a)** Schéma montrant quelques défauts (adatomes, lacunes, joints de grain, etc) pouvant apparaître sur une surface à l'échelle atomique. **b)** Schéma de construction classique de "Wulff" déterminant la forme d'un cristal à l'équilibre.

localisés lors de l'obtention des premiers diagrammes d'émission de champ (montrés ci-dessus). Pour les "retirer" de la surface émettrice, on chauffe la pointe à une température T pouvant aller jusqu'à 1500 Kelvin.

Lorsque l'on chauffe la pointe tout en continuant à visualiser son diagramme d'émission de champ, on observe une reconstruction de la surface à l'échelle atomique. Ce phénomène, appelé aussi "Build-Up", est montré sur la figure 4.3 avec 3 pointes de Ni différentes. Il peut être expliqué de la manière suivante : l'émetteur peut être assimilé à un cristal composé de plusieurs facettes cristallographiques, chacune d'entre-elles ayant une énergie de surface différente. Lorsque l'on apporte de l'énergie sous forme thermique, la surface de l'émetteur va se reconstruire pour devenir au final une combinaison de surfaces de moindre énergie. La recristallisation se termine lorsque la forme d'équilibre obtenue est la plus stable énergétiquement. La forme du cristal peut être déterminée avec la construction dite de "Wulff" (Figure 4.2 **b)**), qui consiste à tracer dans chaque direction, à partir du "point de Wulff", un segment proportionnel à σ (définie comme étant l'énergie de surface) et une droite perpendiculaire à l'extrémité de chacun de ces segments. L'enveloppe formant les normales aux segments $\sigma(\theta)$ définit la podaine (à un facteur homothétique près) qui correspond à la forme du cristal à l'équilibre [129].

4.2.4 Diagramme FEM d'une pointe de Ni propre après traitements thermiques

Après reconstruction de la surface émettrice de la pointe de Ni par apport d'énergie thermique, on finit par obtenir au final un diagramme FEM stable au cours du

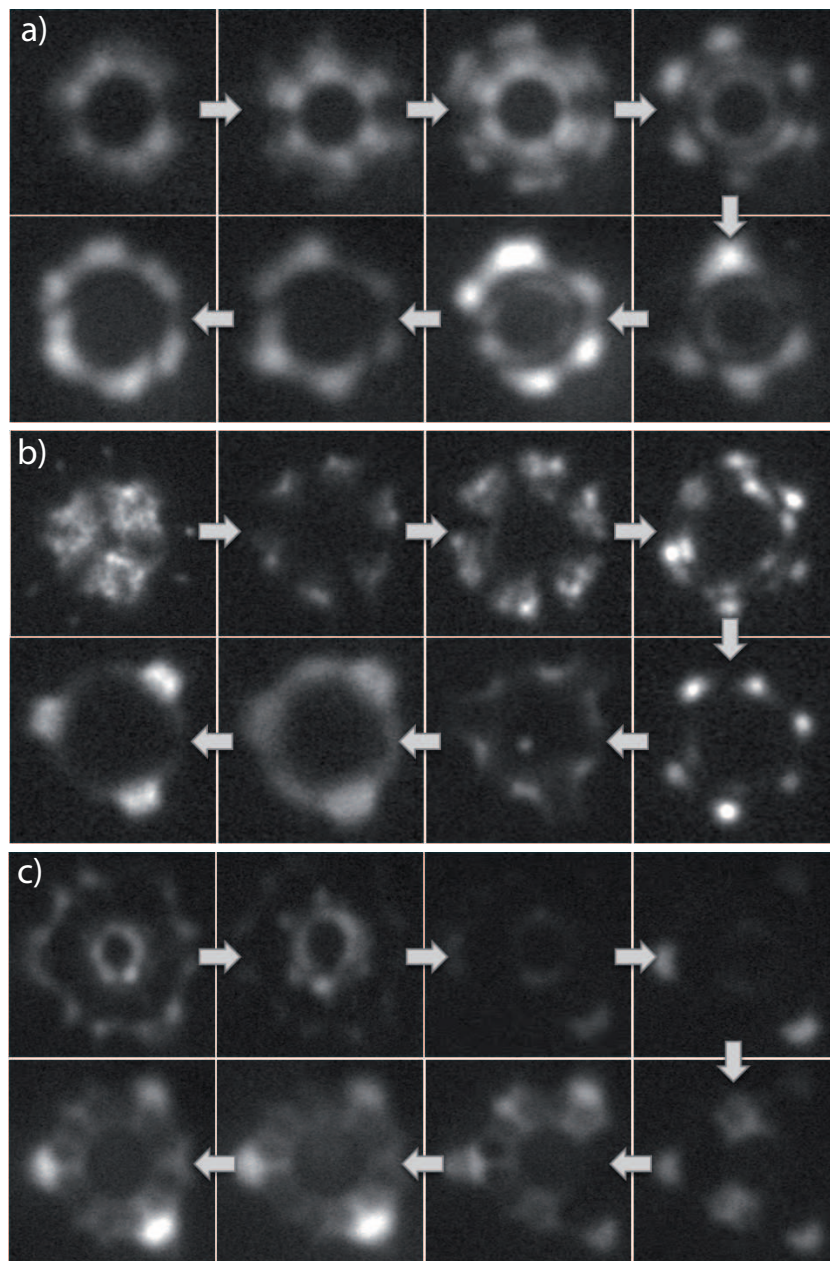


Figure 4.3 – Succession d'images montrant l'évolution des diagrammes FEM obtenus lors de la reconstruction de surface ("Build-Up") de la zone émettrice sur 3 pointes de Ni différentes. **a)** Build-up réalisé à une tension $V_{FE} = -2700V$ et à une température $T=600^{\circ}C$. **b)** Build-up réalisé à une tension $V_{FE} = -4000V$ et à une température $T=850^{\circ}C$. **c)** Build-up réalisé à une tension $V_{FE} = -2800V$ et à une température $T=750^{\circ}C$.

temps. La figure 4.4 montre les différentes formes d'équilibre des diagrammes d'émission de champ obtenus sur nos pointes de Nickel. Ils présentent pour la plupart d'entre-eux des orientations cristallographiques différentes qui varient en fonction de la nature du substrat

(notamment le rayon de courbure originel de la pointe) et des conditions expérimentales utilisées pour procéder au "Build-Up" de la pointe.

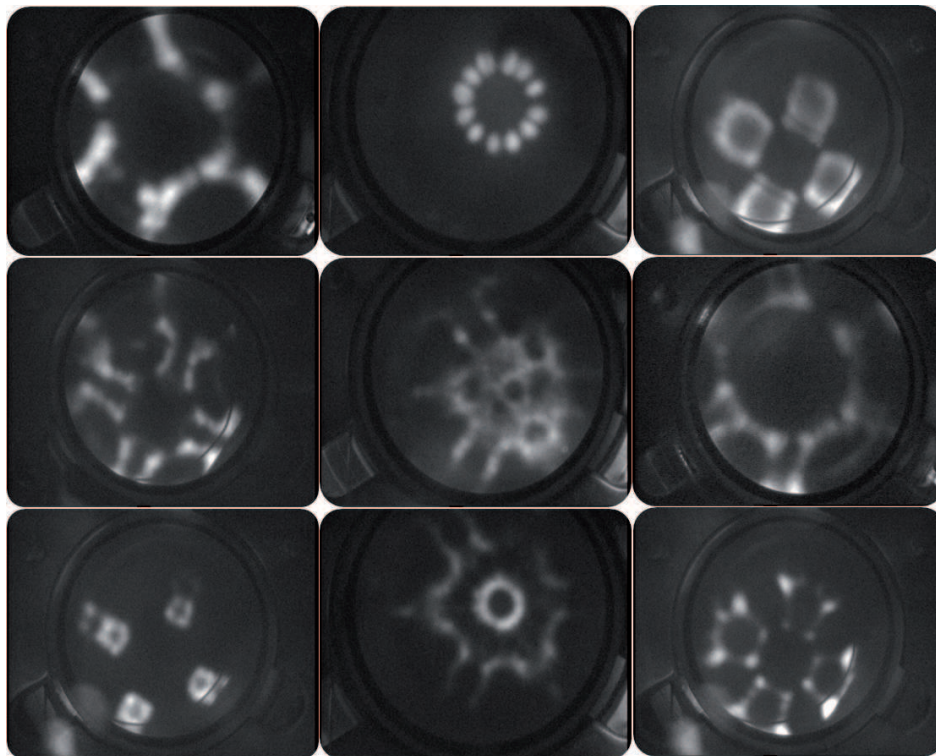


Figure 4.4 – *Succession d'images montrant les différentes formes d'équilibres des diagrammes FEM obtenus sur plusieurs pointes de Nickel après traitements thermiques et reconstruction de surface de la zone émettrice.*

On continue ensuite de contrôler la stabilité des diagrammes d'émission en chauffant progressivement l'extrémité de notre pointe jusqu'à une température maximale de 900°C afin d'établir des conditions de CVD standards. Une fois une température de synthèse moyenne de 800°C, on introduit un flux gazeux d'acétylène C_2H_2 par l'intermédiaire d'une vanne d'entrée microfuite. La pression initiale de $2 \cdot 10^{-10}$ Torr dans notre réacteur CVD augmente jusqu'à une valeur correspondant à la pression de synthèse des nanotubes.

4.2.5 Difficultés rencontrées lors des croissances *in-situ* sur des pointes de Nickel

Nous avons effectué plusieurs croissances de nanotubes à différentes pressions de synthèses : 10^{-8} , 10^{-7} , 10^{-5} et même 10^{-4} Torr qui correspond à la pression maximale supportée par le Micro Channel Plate placé devant l'écran phosphore. Pour chacune

d'entre-elles, nous n'avons pas réussi à visualiser la croissance de nanotubes. Parmi toutes les différentes synthèses effectuées, nous avons surtout observé deux phénomènes particuliers montrés sur la figure 4.5.

Après avoir inséré dans notre réacteur CVD une pression partielle de C_2H_2 , le premier phénomène observé a été un changement brutal du diagramme d'émission de la surface émettrice (Figure 4.5 **a**). Nous avons remarqué que ce changement est d'autant plus brutal lorsque la pression de C_2H_2 est élevée. Ce phénomène est expliqué par une reconstruction brutale d'une zone particulière sur la surface émettrice de la pointe qui aboutit à une forte augmentation du courant d'émission de champ et à un diagramme FEM extrêmement intense et soudain sur l'écran phosphore. Suite à cette "explosion", la pointe devenait malheureusement inutilisable même après avoir procédé à un bombardement électronique pour tenter d'affiner son extrémité.

Pour 80% des autres croissances effectuées sur des pointes de Ni, le deuxième phénomène que nous avons observé a été l'apparition de "tâches circulaires" progressives sur les diagrammes FEM (Figure 4.5 **b**). Ces tâches apparaissaient lorsque la température appliquée à l'extrémité de la pointe de Nickel était dans la gamme de [750;900]°C et à une pression partielle de C_2H_2 d'environ 5.10^{-5} Torr. Il est fort probable que ces tâches correspondent aux diagrammes FEM de feuillets de graphène où de dimères carbonés qui s'agglomèrent sur des sites de nucléation préférentiels pour déclencher les premières étapes de croissance des nanotubes de carbone. Ce phénomène a été observé expérimentalement et étudié théoriquement par Moors et al. [130]. Par des mesures de spectrométrie de masse à temps de vol, ces auteurs ont remarqué la présence de C^+ , C_1^+ , C_2^+ lors de la décomposition de l'acétylène à la surface du Nickel. Des simulations atomiques complémentaires ont surtout montré que les sites de nucléation les plus stables énergétiquement se situaient sur des marches atomiques. Ces marches peuvent apparaître au niveau de la jonction entre deux facettes adjacentes et de cristallographies différentes de l'émetteur.

Parallèlement à ce phénomène observé, nous ne sommes pas parvenus à abaisser significativement la tension V_{FE} d'émission de champ pendant la phase de croissance. Par conséquent le facteur d'amplification β a peu varié durant la croissance ce qui signifie que nous ne sommes pas parvenus à synthétiser un 'nano-objet cylindrique' sur la surface émettrice de la pointe de Ni.

Cette méthode de synthèse directe sur des pointes catalytiques ne permet pas de travailler avec du Nickel sous la forme de nano-gouttelettes sphériques. C'est pourquoi nous avons voulu procéder à un bombardement électronique sur la surface de notre émetteur afin d'apporter localement des rugosités et aspérités surfaciques et tenter de nous rapprocher de ces formes géométriques.

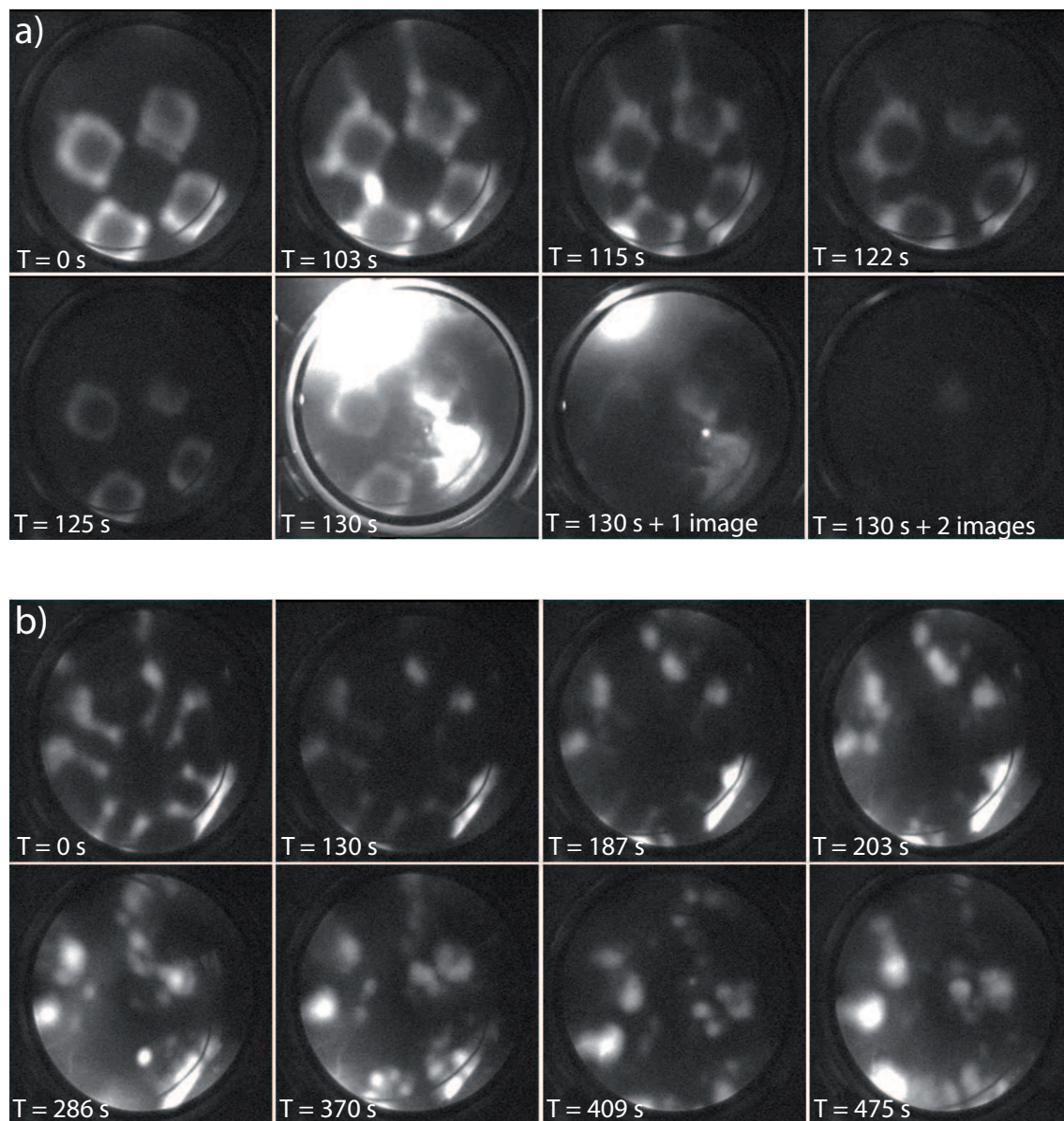


Figure 4.5 – Evolution du diagramme FEM d'émission de champ pendant la décomposition de C_2H_2 sur des pointes de Nickel. **a)** Changement brutal du diagramme FEM. Conditions de synthèse : $P = 1.10^{-4}$ Torr, $V_{FE} = -1,5$ kV, $T_{Ni} = 900^\circ C$. **b)** Changement continu du diagramme FEM et apparition de "tâches circulaires" sur la bordure de deux facettes cristallographiques adjacentes. Conditions de synthèse : $P = 9.10^{-5}$ Torr, $V_{FE} = -1,7$ kV, $T_{Ni} = 800^\circ C$.

4.3 Bombardement électronique de pointes métalliques

Le bombardement électronique consiste à chauffer fortement l'extrémité de la pointe métallique avec un flux d'électrons pour structurer sa surface. Le flux d'électrons est généré en chauffant par effet Joule une boucle circulaire de Tungstène ($\phi = 125 \mu m$)

située à quelques millimètres de l'extrémité de la pointe (Figure 4.6 **a**)). La température de chauffage de la boucle est d'environ 2000 Kelvin. Une tension négative de polarisation est aussi apposée sur cette boucle pour donner une énergie cinétique suffisante aux électrons extraits. On applique ensuite une tension continue positive sur la pointe (les autres éléments composant le réacteur CVD sont connectés à la masse) qui a pour effet d'attirer le flux d'électrons à son extrémité. On détecte alors un courant sur la pointe qui devient de plus en plus élevé lorsque le flux d'électrons de bombardement est de plus en plus important. On observe aussi une augmentation notable de la température à l'extrémité de la pointe (mesurée à l'aide d'un pyromètre) pouvant atteindre des valeurs jusqu'à 2800 Kelvin avec des émetteurs en Tungstène.

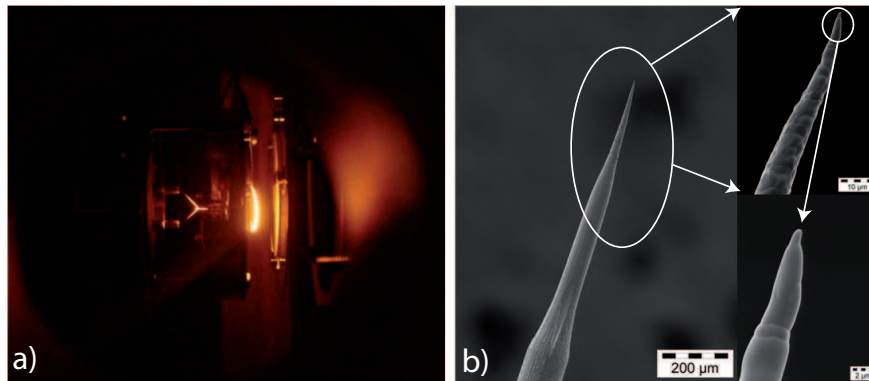


Figure 4.6 – **a)** Image montrant le chauffage par effet Joule de la boucle circulaire de Tungstène et de la pointe de Ni soumise à un bombardement électronique. **b)** Images MEB montrant la déformation de la surface d'une pointe de Tungstène après un bombardement électronique.

Cette manipulation se fait naturellement sans observation du diagramme FEM de la pointe. En répétant ce processus avec une température de bombardement variable et en jouant sur la durée du cycle de bombardement, on arrive à modifier la surface de notre émetteur ((Figure 4.6 **b**)) qui aboutit au final à un diagramme FEM différent.

Ce bombardement a été réalisé sur des pointes de Tungstène et de Nickel. Il a notamment été utilisé après avoir effectué une série de synthèses infructueuses. Il a été utile pour retrouver un diagramme d'émission de champ originel de notre émetteur, ce dernier se modifiant constamment après plusieurs tentatives de croissances. En particulier, dans le cas de pointes de Nickel, nous avons réalisé plusieurs bombardements pour essayer de structurer la surface de l'émetteur et former plusieurs îlots nanométriques. Les résultats obtenus furent non concluants. De plus, nous avons observé que les pointes de Nickel se fragilisent davantage après un tel bombardement. Nous avons donc fait le choix d'utiliser

un autre matériau comme substrat de base en l'occurrence des pointes de Tungstène et de trouver une solution alternative pour obtenir des îlots nanométriques catalytiques.

4.4 Caractérisations détaillées d'une pointe de Tungstène

4.4.1 Reconstruction de surface d'une pointe Tungstène sous désorption thermique

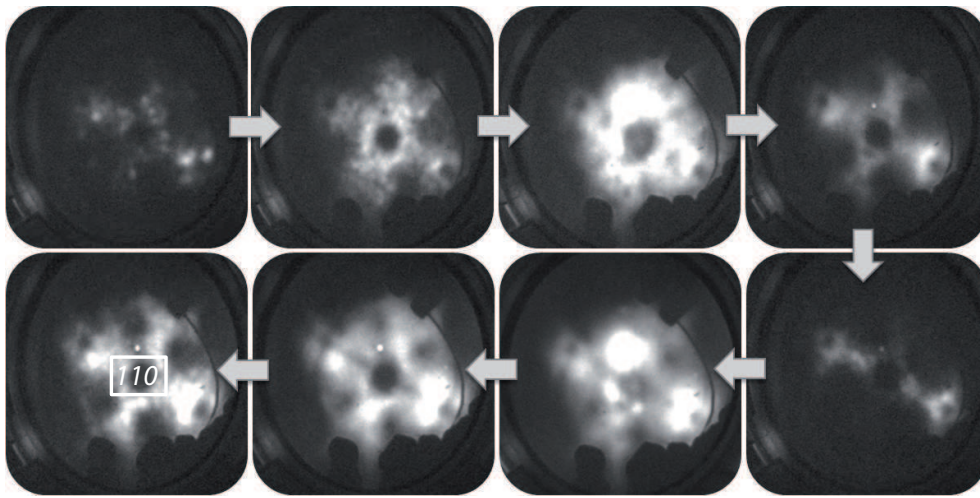


Figure 4.7 – Evolution du diagramme d'émission de champ obtenu lors de la reconstruction de surface ("Build-Up") d'une pointe de Tungstène. Tension d'émission $V_{FE} = -1,5 \text{ kV}$, $T_W = 700^\circ\text{C}$.

A l'instar d'une pointe de Nickel, les premiers diagrammes FEM d'une pointe de Tungstène (W) correspondent à l'émission d'adsorbats localisés sur la surface émettrice de la pointe. Il faut donc les désorber thermiquement en chauffant dans un premier temps la pointe à une température de 1200°C pendant 8 mn environ (pendant cette étape, on n'observe pas l'émission de champ de la pointe). Puis on regarde à nouveau le diagramme d'émission pour constater l'évaporation ou non des adsorbats et, tout en continuant à visualiser le diagramme FEM, on chauffe la pointe à une température qui sera celle choisie pour la synthèse des nanotubes. Pendant cette manipulation, on visualise la reconstruction de surface de notre émetteur dont la stabilité peut être partiellement maîtrisée en jouant sur la tension d'émission de champ appliquée sur la pointe. La figure 4.7 montre la reconstruction d'une pointe W pour une tension d'émission V_{FE} de départ de $-1,5 \text{ kV}$ et une température à son extrémité de 700°C . La durée moyenne du "Build-

Up" observé est d'environ 9 mn. On finit par obtenir un diagramme d'émission stable qui représente l'état de surface à l'équilibre de la zone émettrice de la pointe et qui s'oriente selon plusieurs directions cristallographiques (ici suivant la direction 110 sur la figure).

4.4.2 Des diagrammes FEM comme outils de caractérisation cristallographique du substrat

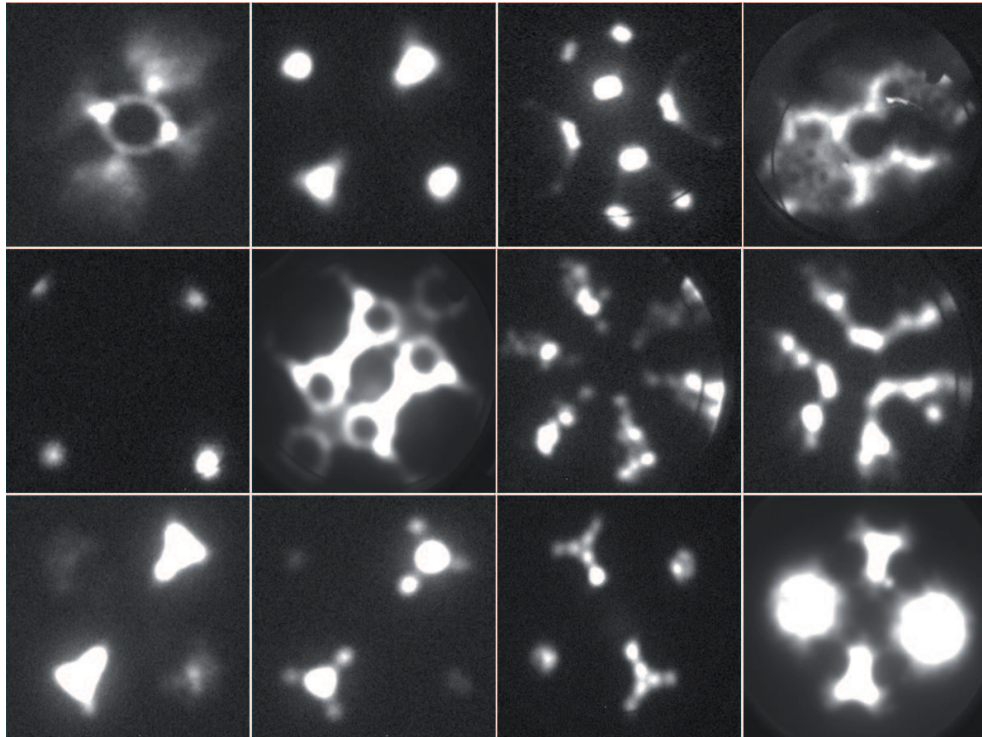


Figure 4.8 – Succession d'images montrant les différentes formes d'équilibre des diagrammes FEM obtenus sur des pointes de Tungstène après traitements thermiques et reconstruction de surface.

La figure 4.8 montre les différentes formes d'équilibre des diagrammes d'émission du Tungstène après traitements thermiques. Nous avons remarqué que le type de diagramme FEM variait en fonction de la température appliquée sur la pointe mais aussi en fonction de la tension d'émission V_{FE} nécessaire pour extraire les premiers électrons par émission de champ, celle-ci étant indirectement proportionnelle à la géométrie de la pointe et à son rayon de courbure via le facteur d'amplification β .

Malgré ces observations, nous avons quasiment toujours obtenu au final le diagramme d'émission de champ présenté sur la figure 4.9 a) et qui est l'un des plus commun observé dans la littérature avec des émetteurs en Tungstène. Il fournit une projection stéréographique de l'état cristallographique à l'extrémité de la surface émettrice de la pointe (Figure

4.9 **b)**). Une fois ce diagramme d'émission obtenu, nous avons réfléchi à la manière de déposer des nanoparticules catalytiques sur la surface de l'émetteur.

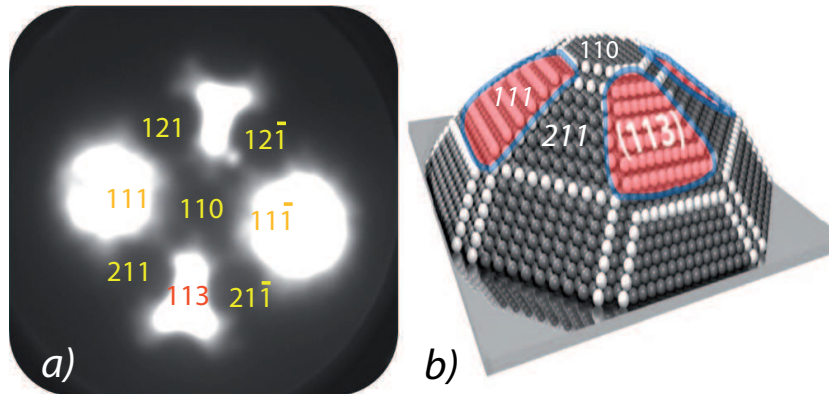


Figure 4.9 – **a)** Diagramme FEM à l'équilibre de la zone émettrice située à l'extrémité d'une pointe de Tungstène pour une tension d'émission V_{FE} de $-1,8$ kV et une température $T = 300$ K. **b)** Représentation schématique à l'échelle atomique de la surface émettrice à l'extrémité d'une pointe de Tungstène formant le diagramme FEM sur la figure de gauche (Image Moors et al. [130]).

4.4.3 Comment déposer le catalyseur ?

Le dépôt catalytique devait se faire en respectant trois contraintes principales : réaliser un dépôt *in-situ* dans l'enceinte UHV, contrôler globalement l'épaisseur de ce dépôt et maîtriser la formation des nanoparticules sphériques qui nous semblent être l'élément clé pour amorcer la nucléation et la croissance des nanotubes. Nous avons donc choisi d'utiliser un filament de dépôt constitué de spires de Nickel pour évaporer *in-situ* le catalyseur sur nos substrats. Ce filament a été montré et décrit en détail dans le chapitre précédent.

Lors des premiers dépôts, nous avons observé l'apparition soudaine de tâches sphériques sur les diagrammes d'émission lorsque le filament atteignait une température supérieure à 750°C . Nous avons interprété ces tâches à l'émission du Nickel évaporé qui, au contact de la surface émettrice de la pointe préalablement chauffée sous émission de champ, se structure en agrégats. Le fait d'avoir des tâches circulaires symétriques signifie que l'on forme des agrégats Ni de forme sphérique.

La principale contrainte que nous avons constatée lors de ce dépôt est qu'il fut impossible de maintenir pendant un temps suffisamment long la présence de ces nanoparticules sphériques à la surface de la pointe Tungstène. En effet, en l'espace d'une seconde, elles disparaissent des diagrammes FEM de sorte qu'il est impossible d'amorcer la nucléation du nanotube après insertion d'acétylène à l'intérieur du réacteur CVD. Des observations

détaillées des diagrammes d'émission tendent à montrer que les particules de Nickel sont re-évaporées de la surface ou alors diffusent au travers du Tungstène en formant par exemple un alliage Ni_3W . Ce phénomène a déjà été constaté avec une couche mince de Ni sur des substrats plans de Si où l'absence d'un film isolant SiO_2 favorise la diffusion du catalyseur et la formation d'un alliage avec le Silicium.

La formation d'une telle couche isolante d'oxyde étant incompatible avec un comportement métallique et conducteur de nos pointes par émission de champ, nous avons opté pour une carburisation de notre émetteur sous atmosphère d'acétylène. La formation de cette couche carbonée entre le Tungstène et le Nickel doit permettre la formation et surtout la stabilité des nanoparticules catalytiques sphériques à la surface de l'émetteur. Elle joue notamment le rôle d'une barrière protectrice de diffusion du Nickel dans le Tungstène.

4.4.4 Carburisation d'une pointe Tungstène

- Diagrammes FEM d'une pointe Tungstène carburée

La carburisation consiste à déposer une fine couche atomique carbonée à la surface du métal afin de former une barrière de diffusion entre le catalyseur et celui-ci. La figure 4.10 montre l'évolution du diagramme FEM d'une pointe de Tungstène initialement facettée puis soumise progressivement à une carburisation. On reconnaît sur la première image le diagramme FEM classique de la pointe orientée selon la direction (110) et qui se modifie au fur et à mesure du dépôt. Les 3 variables principales influençant la carburisation sont : la température appliquée à l'extrémité de la pointe, la pression résiduelle de C_2H_2 dans l'enceinte UHV et la durée $t_{dépôt}$ de la carburisation. Nous avons modifié ces paramètres pour trouver des conditions de dépôt optimales. Ainsi la carburisation est réalisée en chauffant la pointe à une température moyenne de $1200^\circ C$ sous une atmosphère de C_2H_2 à une pression de $10^{-4} Torr$ pendant différents cycles de dépôt. En général, ces derniers sont au nombre de 5, chacun durant en moyenne 20 mn.

Pendant la carburisation de la pointe nous cessons volontairement l'observation du diagramme FEM. En effet, la forte émission lumineuse créée en chauffant la pointe à une température de $1200^\circ C$ empêche l'observation correcte du diagramme d'émission. Celui-ci est donc visualisé après la fin de chaque cycle de dépôt.

La carburisation de la pointe est correctement effectuée lorsqu'elle satisfait les trois critères décrits ci-dessous :

- *une modification régulière du diagramme d'émission.* Les différents changements observés sur les diagrammes FEM montrent que l'acétylène se décompose correctement

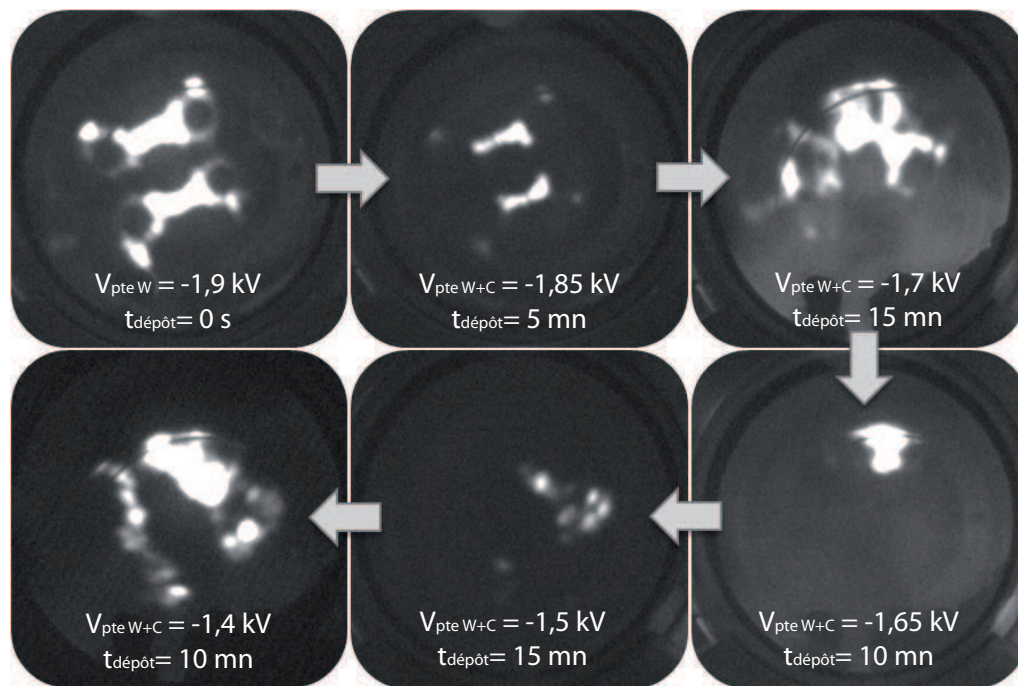


Figure 4.10 – Séquence d'images montrant l'évolution du diagramme FEM d'une pointe de Tungstène initialement facettée et progressivement carburisée sous atmosphère de C_2H_2 à une pression de 10^{-4} Torr et à une température de $1200^\circ C$. Sur les différents clichés sont aussi mentionnés le temps de dépôt $t_{dépôt}$ de chaque carburisation et la tension d'émission de champ V_{FE} appliquée pour observer les différents diagrammes.

en apportant des atomes de carbone qui s'agglomèrent sur la surface de la pointe de Tungstène.

- *une diminution progressive de la tension d'émission.* L'adsorption carbonée conduit à une diminution progressive de la tension d'émission (intitulée ici $V_{pte\ W+C}$) après chaque cycle de dépôt pour une intensité constante sur l'écran phosphore. Cette diminution est due à une augmentation du facteur d'amplification β qui résulte d'une réduction du rayon de courbure au niveau de la surface de la zone émettrice. Il peut donc se créer localement des rugosités surfaciques avec la carburation dont le dépôt semble inhomogène ce qui est intéressant pour nos études car cela peut limiter la diffusion des particules catalytiques à la surface de la pointe.
- *une reconstruction de surface de plus en plus stable.* En plus de jouer le rôle d'une barrière protectrice entre le catalyseur et le Tungstène, la couche carbonée permet de limiter considérablement la reconstruction de surface de la pointe lorsque celle-ci est chauffée sous émission de champ. On observe alors un diagramme d'émission qui demeure stable lorsque l'on augmente la température à l'extrémité de la pointe à une valeur de +/- $300^\circ C$ par rapport à la valeur moyenne de $800^\circ C$ choisie pour la

synthèse de nanotubes dans des conditions de CVD.

• **Images HRTEM d'une pointe de Tungstène carburisée**

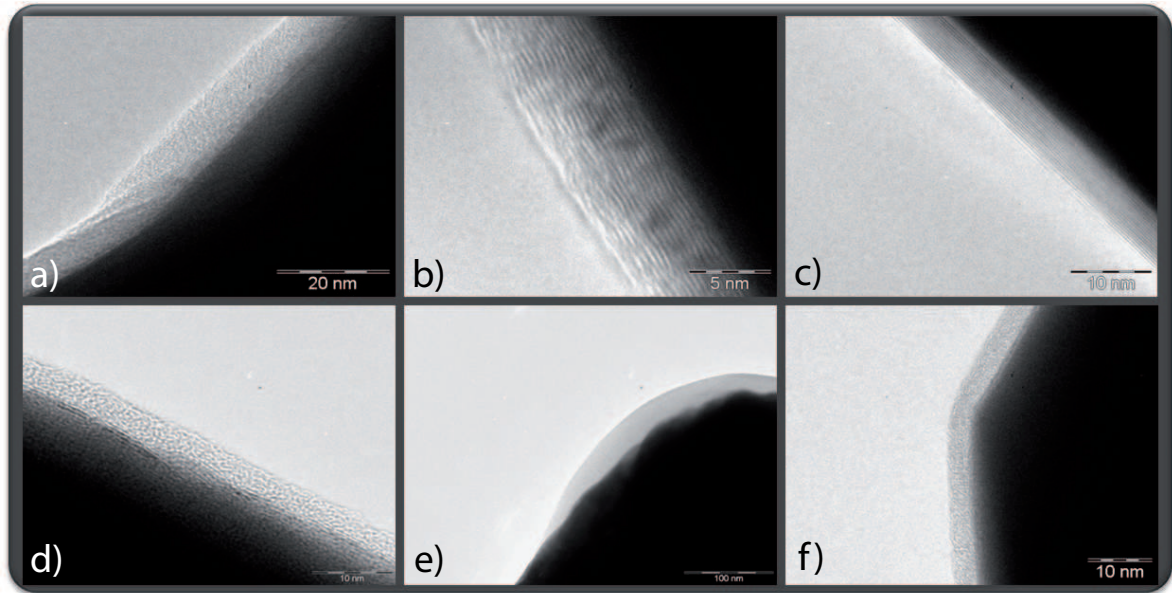


Figure 4.11 – Images par microscopie électronique en transmission à haute résolution montrant la composition et l'épaisseur d'une couche carbonée à la surface d'une pointe de Tungstène après carburisation.

Parallèlement aux diagrammes d'émission de champ, nous avons réalisé des études systématiques permettant de caractériser par microscopie électronique à transmission l'influence des différentes carburisations sur nos pointes de Tungstène. Cette procédure, longue à mettre en oeuvre (pour chaque nouvel échantillon, il faut réaliser préalablement un vide UHV, désorber thermiquement l'échantillon, puis le carburiser, remettre le système à l'air libre, préparer et sectionner l'échantillon au niveau de son embase pour le caractériser parfaitement par HRTEM), nous a cependant permis de confirmer la présence d'un dépôt carboné inhomogène que nous avons supposé en observant les diagrammes FEM (Figure 4.11 **a**) et **e**)).

L'observation HRTEM montre aussi des dépôts plus homogènes composés d'une couche carbonée à la fois amorphe (Images 4.11 **a**), **d**), **e**), **f**)) mais aussi cristalline où nous observons la présence de feuillets de graphène à la surface du Tungstène (Images 4.11 **b**) et **c**)). Globalement l'épaisseur du dépôt varie de 5 à 20 nm environ. D'autres études devront être menées afin de mieux contrôler la nature et l'épaisseur de ce dépôt carboné. Néanmoins, ces observations TEM permettent de confirmer l'adsorption carbonée sur la surface émettrice de la pointe de Tungstène (déposition par pyrolyse carbonée) dans les

conditions expérimentales établies précédemment.

4.4.5 Dépôt in-situ de nanoparticules catalytiques

- Diagrammes FEM pendant le dépôt catalytique

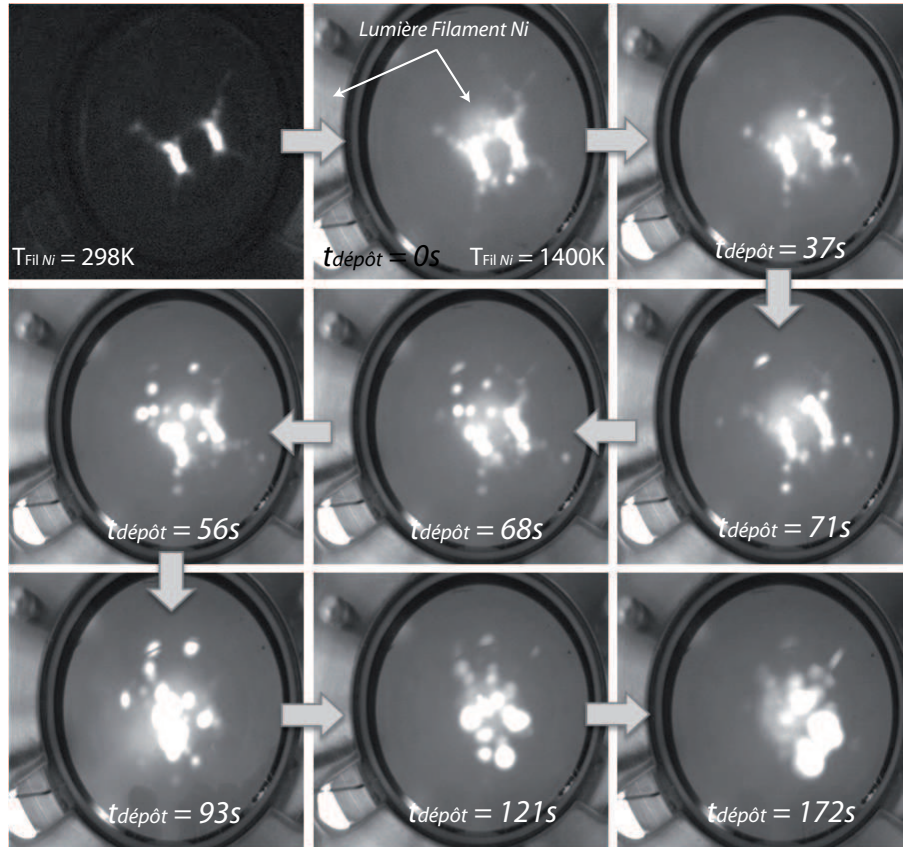


Figure 4.12 – Séquence d’images montrant l’évolution du diagramme FEM pendant le dépôt in-situ de nanoparticules catalytiques de Nickel sur la zone émettrice d’une pointe Tungstène préalablement carbonée à sa surface. Ce dépôt a été réalisé en observant en continu le diagramme FEM de la pointe chauffée à la température T de croissance. La tension d’émission a diminué de $V_{FE} = -1300\text{ V}$ à $V_{FE} = -900\text{ V}$ à la fin du dépôt catalytique.

Après avoir déposé une couche carbonée sur la pointe, nous avons réitéré l’évaporation *in-situ* de nanoparticules de Ni catalytiques. La figure 4.12 montre l’évolution du diagramme d’émission de la pointe de Tungstène préalablement carbonée pendant l’évaporation du Nickel. La présence d’une tâche circulaire diffuse au centre de l’écran phosphore ainsi que la lumière réfléchiée sur la pièce en inox entourant l’écran correspondent à l’émission lumineuse de la boucle circulaire de dépôt qui apparaît à partir de 800°C après chauffage par effet Joule. Ce dépôt, déjà observé sur des pointes de Tungstène sans

couche de Carbone, devient ici beaucoup plus prononcé et permet surtout l'apparition de tâches sphériques qui restent fixes et stables en intensité sur la zone émettrice en fonction du temps.

Nous avons abordé deux techniques différentes pendant le dépôt catalytique : une première où le catalyseur est déposé à température ambiante sur la pointe et une deuxième où la pointe est chauffée à environ 800°C ce qui correspond à la température de synthèse. Dans les deux cas, on observe en continu l'évolution du diagramme d'émission pendant le dépôt et on mesure une baisse significative de la tension d'émission. En particulier, sur la figure 4.12, la tension d'émission a varié de $V_{FE} = -1300 V$ (pointe Tungstène carburisée avant dépôt) à $V_{FE} = -900 V$ à la fin du dépôt catalytique. Comme nous travaillons à champ F constant avec une intensité constante sur l'écran phosphore, cela signifie donc que seul le facteur d'amplification β a pu augmenter durant le dépôt de Nickel, certainement suite à la formation de nanoparticules sphériques à la surface de l'émetteur.

Nous sommes donc parvenus à déposer des particules catalytiques plus stables à la surface de la pointe quand cette dernière est préalablement carburisée. Toutefois, cette stabilité devient moins significative lorsque la température au niveau de la pointe est modifiée légèrement. Nous observons alors une disparition soudaine et non contrôlée des particules de Nickel même après un gradient de quelques degrés sur la pointe. D'autres études devront être aussi menées pour contrôler davantage la formation et surtout la stabilité des particules sphériques catalytiques car nous considérons qu'il s'agit véritablement de l'étape clé pour déclencher la nucléation et la croissance de nanotubes individuels. Nous avons par exemple testé d'autres types de filaments catalytiques (Fer et Cobalt) pour améliorer ce dépôt mais nous n'avons pas observé d'améliorations notables par rapport au Nickel.

• Images HRTEM après dépôts catalytiques

Nous avons aussi observé par microscopie électronique en transmission quelques pointes après dépôt de Ni afin de déterminer la forme et la structure des particules catalytiques. La figure 4.13 montre plusieurs particules de Nickel sur des pointes de Tungstène préalablement carburisées. Globalement, les particules de Ni sont de forme sphérique et leur diamètre varie de 2 à 40 nm pour les plus grandes. Quand nous regardons leur structure, nous observons que certaines particules présentent des plans cristallins alors que d'autres ne semblent pas cristallisées en volume. De même, on remarque que certaines particules sont englobées d'une fine couche carbonée qui pourrait empêcher une nucléation correcte du nanotube par empoisonnement du catalyseur.

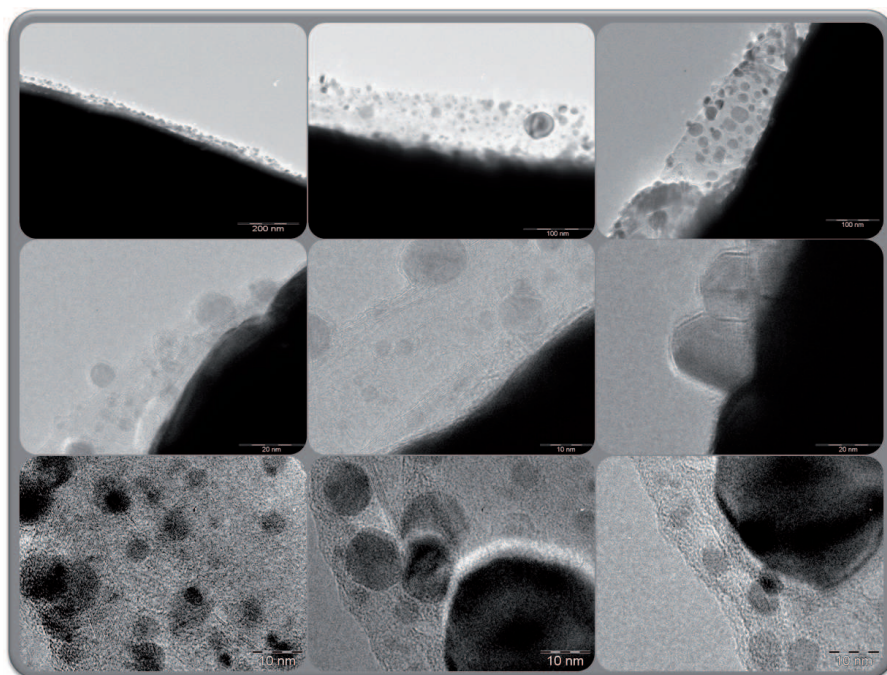


Figure 4.13 – Images par microscopie électronique en transmission à haute résolution de nanoparticules de Nickel après dépôts catalytiques sur une pointe de Tungstène carbonée.

4.5 Synthèse in-situ de nanotubes de carbone individuels

4.5.1 Premier exemple de croissance : une signature particulière du diagramme d'émission

- Observation du diagramme FEM pendant la synthèse

La figure 4.14 montre l'évolution du diagramme d'émission lors d'une première croissance sous C_2H_2 à une pression de $1,9 \cdot 10^{-7}$ Torr pendant 15 mn environ. Nous avons appliqué un courant de chauffage de 1,65 A sur l'embase qui supporte l'ensemble boucle + substrat afin de mesurer à l'aide d'un pyromètre une température de $800^\circ C$ à l'extrémité de la pointe pendant la synthèse. Celle-ci démarre lorsque nous visualisons simultanément une évolution soudaine du diagramme FEM accompagnée d'une diminution bien marquée de la tension d'émission. Au cours de cette croissance, la tension d'émission a diminué de $V_{FE} = -900$ V (après avoir déposé le catalyseur sur la pointe carbonée) à $V_{FE} = -300$ V à la fin de la croissance. Comme nous travaillons à champ $F = \beta V$ constant à l'extrémité de la pointe (du fait que nous cherchons à obtenir la même intensité sur notre écran

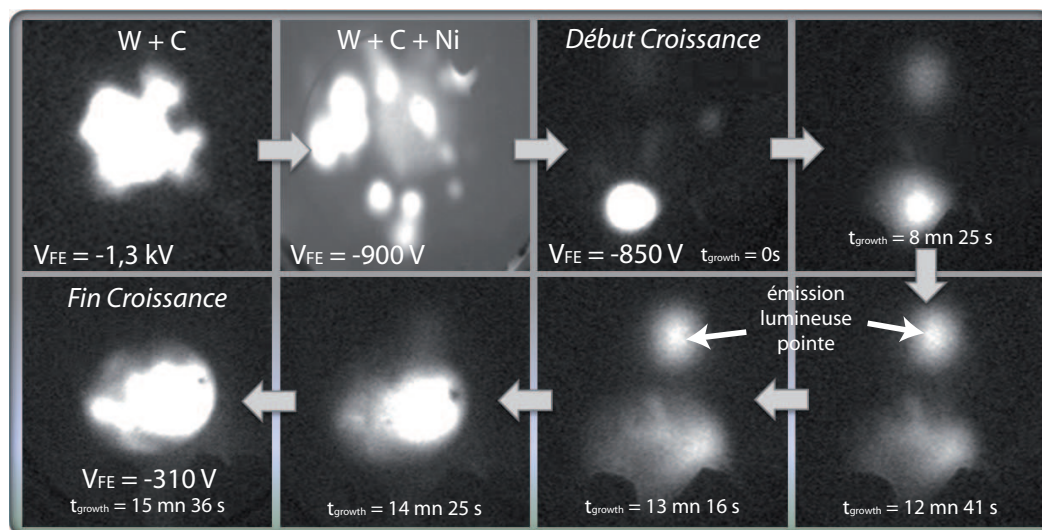


Figure 4.14 – Evolution du diagramme d’émission pendant la synthèse d’un nanotube sous C_2H_2 à une pression de $1,9.10^{-7}$ Torr. On observe une forte diminution de la tension d’émission qui varie de $V_{FE} = -900$ V à $V_{FE} = -300$ V pendant la croissance.

phosphore avant sa saturation), le facteur d’amplification β a donc augmenté au cours de la synthèse signifiant la croissance d’un objet de taille nanométrique (le facteur β est en effet inversement proportionnel au rayon de courbure de l’émetteur mais également proportionnel à sa longueur).

Le fait de visualiser cet émetteur sur l’écran phosphore montre que la croissance s’est initiée à l’extrémité de la pointe de Tungstène aux abords de son axe principal de symétrie. De même, la forme circulaire du diagramme FEM obtenu pendant toute la durée de cette synthèse révèle la nature cylindrique de l’objet nanométrique synthétisé. Une des particularités observées sur cette croissance est que nous sommes parvenus à réamorcer la croissance en jouant sur la température du substrat. En effet, au milieu de la croissance, la tension d’émission ne baissait plus régulièrement mais nous observions malgré tout une activité en regardant le diagramme FEM. Celui-ci bougeait autour de sa position d’équilibre. Nous avons alors augmenté la température à l’extrémité de la pointe de 50°C environ et avons mesuré à nouveau une baisse de la tension d’émission couplée à une augmentation en diamètre du diagramme FEM.

• Mesures post-croissance

Les observations faites jusqu’alors ne nous permettent pas d’affirmer avec certitude qu’il s’agit d’un nanotube de carbone. Même si plusieurs éléments tendent à justifier cette hypothèse (Conditions de CVD classique assistée catalytiquement par du Nickel,

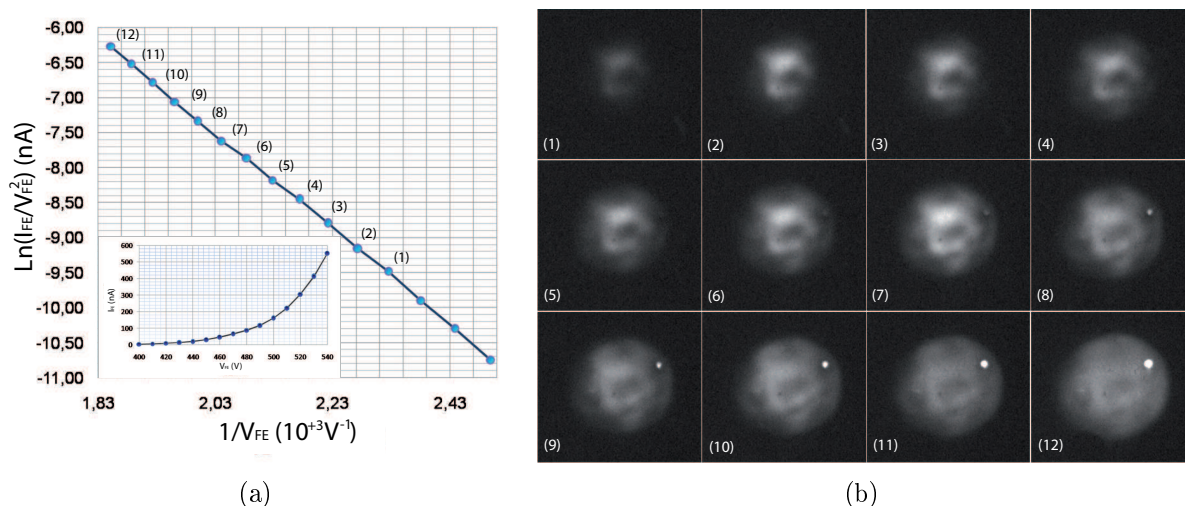


Figure 4.15 – **a)** Courbe courant-tension de Fowler-Nordheim mesurée après la croissance du nanotube à $T=300$ K. **b)** Séquence d'images montrant l'évolution du diagramme d'émission du nanotube pendant le tracé de la courbe Fowler-Nordheim. Chaque image numérotée correspond à un point de la courbe.

baisse significative de la tension d'émission de champ, forme circulaire du diagramme obtenu), il est nécessaire de réaliser d'autres mesures. Nous avons testé la stabilité du courant d'émission de champ dans le temps de cet émetteur et mesuré par la même occasion des courbes courant-tension (I-V) de Fowler-Nordheim. La figure 4.15(a) montre l'une d'entre-elles. Nous avons obtenu en accord avec la théorie une droite caractérisée par une pente linéaire validant ainsi le comportement métallique de l'émetteur. Cette courbe montre aussi qu'il ne peut pas s'agir d'un adsorbant localisé sur la pointe car on observerait des instabilités dans la mesure du courant d'émission ce qui entraînerait des sauts significatifs sur la courbe I-V.

La stabilité du courant d'émission de cet émetteur a été étudiée jusqu'à un courant maximal $I_{FE} = 1 \mu A$. Avant chaque nouveau cycle de mesure courant-tension, nous avons désorbé les adsorbats résiduels déposés sur la zone émettrice en chauffant la pointe par effet Joule jusqu'à une température maximale de $1050^\circ C$. En répétant cette opération plusieurs fois, on arrive à obtenir finalement un diagramme FEM qui fait apparaître des détails structuraux et fournit une signature de sa composition surfacique (Figure 4.15(b)). Les différents diagrammes FEM montrés sur la figure 4.15(b) présentent de nombreuses similitudes avec ceux montrés et étudiés dans de mêmes conditions par Dean et al. [108, 110] sur des SWNT. On observe la même structure fine en comparant ces différents diagrammes ainsi qu'un comportement identique sous émission de champ. C'est pourquoi toutes les observations et analyses expérimentales obtenues avec cet émetteur nous incitent à penser que nous avons synthétisé un nanotube de carbone monofeuillet.

4.5.2 Deuxième exemple de croissance : une forte diminution de la tension d'émission de champ

- Observations expérimentales

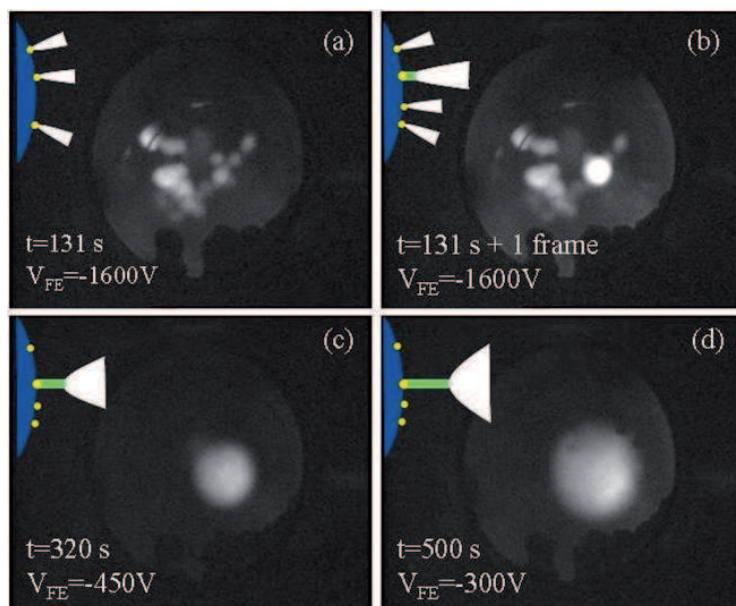


Figure 4.16 – Evolution du diagramme FEM en fonction du temps pendant la croissance d'un nanotube individuel sous acétylène à $T=800^{\circ}\text{C}$. **a)** Diagramme FEM des particules de Ni avant insertion de C_2H_2 . **b)** Diagramme FEM montrant une tâche circulaire brillante, une image après la nucléation du nanotube. **c), d)** Élargissement du diagramme FEM du nanotube pendant sa croissance.

Une autre croissance a été observée à une température $T=800^{\circ}\text{C}$ sous C_2H_2 à une pression de $1,3 \cdot 10^{-7}$ Torr. La particularité de cette croissance est une forte augmentation en diamètre du diagramme FEM et une forte diminution de la tension d'émission V_{FE} pendant la synthèse du nanotube. La figure 4.16 montre l'évolution du diagramme d'émission dans le temps pendant cette synthèse. Le premier cliché (Figure 4.16 **a**)) correspond à l'émission des particules catalytiques de Nickel avant croissance. La tension d'émission V_{FE} est alors de -1600 V et chaque petite tâche circulaire correspond à l'émission d'une nanoparticule sphérique de Ni.

Nous avons visualisé en continu la croissance du nanotube. 131 secondes après l'introduction de l'acétylène dans le réacteur CVD, une tâche circulaire lumineuse apparaît soudainement 1 image après la précédente (Figure 4.16 **b**)). Cette apparition brutale laisse supposer la nucléation d'un nanotube sur une particule de Ni en 40 millisecondes ou moins. Cette nucléation est beaucoup plus instantanée que dans le cas de la croissance précédente. Puis le diamètre de cette tâche circulaire augmente au fur et à mesure de la

croissance du nanotube. Cette augmentation en taille du diagramme FEM s'explique par des considérations électrostatiques. Tout au long de la croissance, la pointe de Tungstène et le nanotube sont soumis au même potentiel négatif V_{FE} de sorte que les trajectoires d'électrons, provenant de la zone émettrice, ressentent une force électrostatique répulsive de moins en moins importante vis à vis de la surface de la pointe W lorsque le nanotube devient de plus en plus long. Le faisceau électronique extrait au niveau du chapeau du nanotube diverge de plus en plus et forme ainsi un diagramme FEM de plus en plus large sur l'écran phosphore (Figure 4.16 c)-d)).

- **Analyses et simulations**

Lorsque le nanotube croît, augmentant ainsi le facteur β , le champ électrique F devient de plus en plus conséquent à l'extrémité du nanotube. Nous devons donc progressivement diminuer la tension d'émission V_{FE} pour maintenir une intensité constante sur l'écran phosphore et empêcher la destruction du nanotube par un courant d'émission de champ induit trop fort. Durant cette synthèse, nous avons observé une diminution progressive de la tension d'émission V_{FE} qui a chuté de -1600 V à -200 V à la fin de la croissance alors que pendant cette même période, le diamètre du diagramme d'émission augmentait d'un facteur 5. Ces mesures sont respectivement figurées en points noirs et pointillés bleus sur la figure 4.17(b).

Comme nous l'avons déjà mentionné avec la précédente croissance, ces observations s'expliquent uniquement par la formation progressive à l'échelle nanométrique d'un objet cylindrique proche de l'axe principal de la pointe à son extrémité. Afin de renforcer l'hypothèse de croissance d'un SWNT, des simulations de potentiels électrostatiques et de trajectoires électroniques de ce système expérimental ont été réalisées afin d'estimer la longueur L de ce nanotube. Deux vues agrandies de ces simulations proches du nanotube sont montrées sur la figure 4.17(a). Nous avons porté une attention particulière sur la prise en compte à l'échelle macroscopique de tous les éléments composant la configuration géométrique du dispositif expérimental, du support de l'émetteur à la distance précise entre l'extrémité de la pointe et l'écran phosphore afin de valider ces simulations sur plusieurs facteurs d'échelle (sub nm à sub cm). Nous avons calculé le facteur d'amplification β et la tension d'émission à appliquer pour obtenir un champ $F = \beta V_{FE}$ constant de 3 V/nm à l'extrémité du nanotube de longueur variable entre 0,9 et 100 nm. Cette grandeur de 3 V/nm est considérée comme étant le champ F que nous devons appliquer pour obtenir une intensité identique à celle observée expérimentalement sur notre écran phosphore

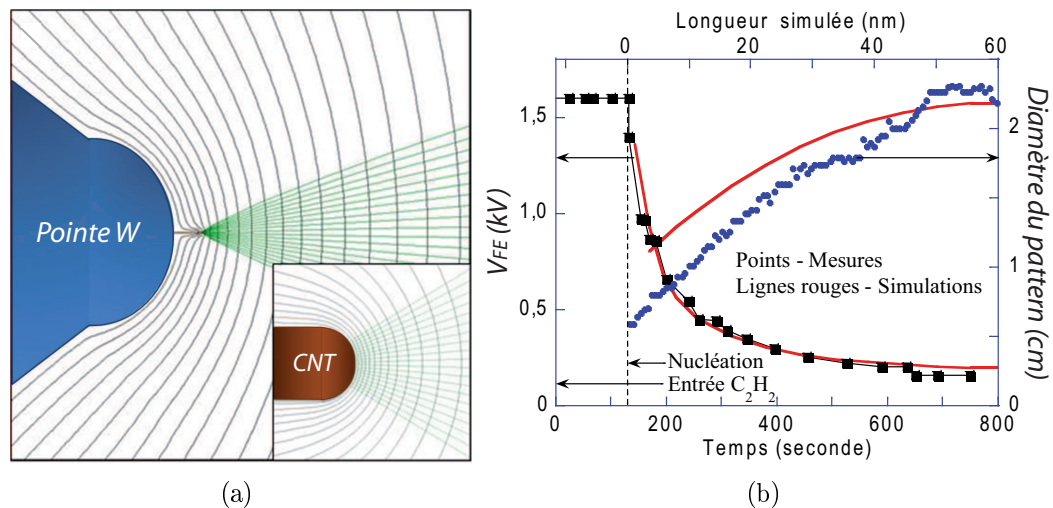


Figure 4.17 – **a)** Schéma montrant les simulations de trajectoires électroniques et de surfaces équipotentielles dans une zone proche de la surface émettrice. La configuration géométrique utilisée pour cette simulation est beaucoup plus complète que celle montrée dans cet encadré et inclut la pointe soudée sur son ensemble "boucle + embase" ainsi que les différentes anodes d'extraction. **b)** Augmentation en diamètre du diagramme FEM (en bleu) et diminution de la tension d'émission V_{FE} dans le temps pendant la croissance afin de maintenir un diagramme FEM avec une intensité constante sur l'écran phosphore (en noir). Les traits continus en rouge représentent les résultats obtenus avec les simulations électrostatiques en utilisant une vitesse de croissance constante de 0,08 nm/sec.

lorsque ce dernier est couplé à un Micro Channel Plates servant à amplifier le faisceau électronique.

Les résultats des simulations montrent que le facteur d'amplification β et par la même occasion V_{FE} dépendent du rapport L/ϕ , où ϕ est le diamètre du nanotube, alors que le diamètre du diagramme FEM, ϕ_{FEM} , augmente avec L . Un exemple de résultat est représenté sur la figure 4.17(b) en trait continu rouge. Il a été obtenu avec un SWNT de chiralité (24,0) et de diamètre $\phi=1,88$ nm dont la longueur L a varié de 0,94 nm (nucléation) à 60 nm à la fin de la croissance. Les seules hypothèses que nous avons formulées sont une vitesse de croissance G constante et un rayon de courbure de la pointe de Tungstène carbonée $R_W=60$ nm en accord avec les différentes observations faites par microscopie électronique en transmission sur ce type d'échantillon. Les résultats présentés prennent en compte une vitesse de croissance $G=0,08$ nm/s et une longueur finale $L=60$ nm. Ils sont en bonne adéquation avec les données expérimentales notamment en ce qui concerne l'évolution de la tension d'émission V_{FE} en fonction du temps. Ces valeurs varient environ linéairement en fonction du diamètre ϕ du nanotube dont nous ne pouvons pas fournir de mesure particulièrement précise sans une observation HRTEM.

Nous avons malgré tout obtenu une bonne corrélation entre les simulations correspondant à la variation de la tension d'émission et celles permettant d'étudier l'augmentation en diamètre du diagramme FEM. Aucune nouvelle hypothèse n'a été supposée pour faire correspondre les deux courbes et les résultats obtenus montrent que les approximations apportées semblent correctes. Des simulations complémentaires seront nécessaires pour avoir une meilleure connaissance d'autres effets pouvant influencer au second ordre dans les simulations : la structure exacte de l'état de surface de la pointe carbonée, la densité et la disposition des particules de Ni sur la couche carbonée, la prise en compte de calculs spécifiques de probabilité de transmission par effet tunnel des électrons à l'extrémité du chapeau du nanotube, etc.

Enfin, nous avons aussi simulé le cas d'un "nano-cône" (assimilable à une nanoprotubérance) se formant lentement à la surface de la pointe durant la croissance et pouvant être imagé par un cône terminé par une sphère partielle. Sans rentrer dans le détail des calculs, les résultats des simulations ne montrent aucune corrélation avec les données expérimentales. Il est notamment obligatoire d'appliquer une tension V_{FE} beaucoup plus élevée (de plus de 500 V) que celle obtenue expérimentalement pour établir la même évolution dans le temps. Quant aux valeurs obtenues sur l'augmentation en diamètre du diagramme FEM en fonction de la longueur du "nano-cône", elles sont totalement surréalistes par rapport aux données mesurées expérimentalement. Par conséquent, la confrontation des données expérimentales avec ces différentes simulations apportées montre que nous avons très probablement observé la croissance d'un nanotube de carbone individuel, à l'extrémité de la pointe de Tungstène et proche de son axe principal de symétrie.

4.5.3 Troisième exemple de croissance : un mouvement rotationnel

- **Observation du diagramme d'émission pendant la synthèse**

Maintenant nous présentons le cas où, en plus de l'augmentation en diamètre du diagramme FEM et de la diminution de la tension V_{FE} , le diagramme FEM tourne environ 180 fois autour de son axe de révolution pendant la croissance du nanotube. Une séquence d'images montrant ce phénomène est présentée sur la figure 4.18. Ces clichés ont été tirés d'une acquisition vidéo qui fait apparaître de manière plus frappante la dynamique du diagramme d'émission. Contrairement à la croissance précédente, le diagramme FEM représentatif de l'extrémité du nanotube est beaucoup moins uniforme, ce qui nous permet d'observer davantage cette rotation avec le contraste de l'image. Cette rotation

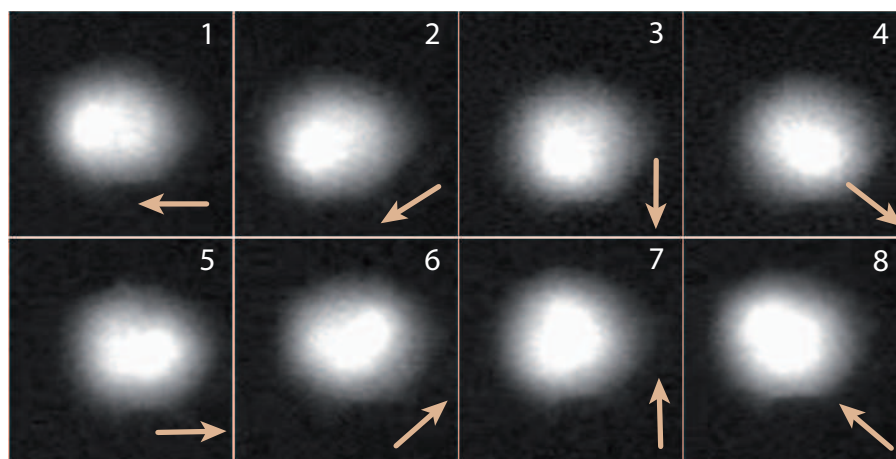


Figure 4.18 – Séquence d’images montrant l’évolution du diagramme FEM pendant la croissance d’un nanotube individuel qui suit une rotation autour de son axe lorsque sa longueur augmente (dans l’ordre de 1 à 8).

est ressemblante à celle observée par Dean et al. [108] durant la destruction progressive palier par palier d’un SWNT par courant induit sous émission de champ.

- Analyse détaillée de la rotation

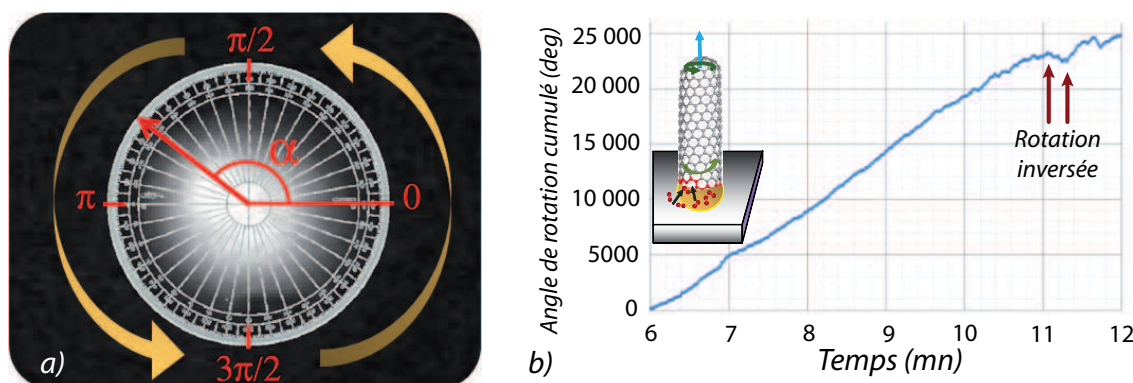


Figure 4.19 – a) Schéma expliquant la mesure détaillée de l’angle de rotation du diagramme FEM au cours de la croissance du nanotube. b) Graphique représentant la mesure de l’angle cumulé en degrés en fonction du temps pendant une durée majeure de la croissance du nanotube.

Nous avons analysé en détail une grande partie de l’acquisition vidéo où apparaît cette rotation : à la fois par une inspection visuelle (en mesurant à chaque demi-seconde l’angle α par rapport à un point de repère sur le diagramme FEM (Figure 4.19 a)) mais aussi par une analyse numérique avec un programme développé sous Matlab. Dans les deux cas de figure, nous avons obtenu des résultats similaires. La figure 4.19 b) montre

l'angle de rotation cumulé qui a été mesuré visuellement pendant une durée $t=6$ mn de la croissance. Nous observons clairement les 3 régimes proposés par Lin et al. [79] lors de la croissance de SWNT sous microscopie électronique en transmission environnementale : période d'incubation puis synthèse continue du SWNT et fin de la croissance provoquée par un ralentissement de l'efficacité du catalyseur (empoisonnement, passivation des différents sites actifs du catalyseur). Nous distinguons aussi une augmentation constante de l'angle de rotation qui présente des périodes de rotation complètes et régulières toutes les 3,5 secondes en moyenne. Le seul facteur qui peut conduire à une telle rotation est l'insertion d'atomes de carbone au voisinage d'un "coin" près d'une bordure hexagonale d'un tube chiral (Voir encart sur la figure 4.19 **b**). Cette observation présente de nombreuses similitudes avec le concept théorique d'un nouveau modèle de croissance proposé récemment par Ding et al. [76]. Intitulé "Screw Dislocation Like Growth" (Croissance par dislocation vis), il s'inspire notamment des premiers modèles suggérés à l'époque pour expliquer les croissances epitaxiales monocouches de cristaux [131, 132]. En s'appuyant sur ce modèle, on peut alors estimer la vitesse de croissance G et la longueur L du nanotube : connaissant la hauteur d'une cellule élémentaire (soit 0,21 nm pour un hexagone) et sachant qu'une rangée complète d'hexagones doit être apportée pour former un palier du nanotube et entraîner une rotation intégrale de 360° , on obtient une vitesse de croissance $G \sim 0,21/3,5 = 0,06 \text{ nm/sec}$ et une longueur totale $L \sim 180 \times 0,21 = 38 \text{ nm}$, grandeurs en accord avec les simulations électrostatiques faites précédemment.

Nous remarquons aussi que la rotation est régulière durant une majeure partie de la croissance et qu'elle devient de plus en plus erratique lorsque l'on se rapproche de la fin de la synthèse. Nous observons des changements assez brusques du sens de rotation sur le diagramme FEM faisant apparaître des irrégularités sur la courbe vers la fin de la croissance. Ces observations contrastent avec l'intensité du diagramme FEM qui elle continue d'augmenter ce qui signifie que le nanotube prolonge sa croissance. On peut probablement expliquer ce phénomène par l'apparition de défauts dans la structure du nanotube individuel qui renversent son hélicité, par exemple l'insertion d'un pentagone ou d'un heptagone qui induit un changement de chiralité $(n,1)$ vers $(1,n)$ et provoque ainsi un renversement du sens de rotation. Il est aussi probable qu'à ce stade de la croissance, un empoisonnement de plus en plus généralisé du catalyseur provoque des anomalies dans la rotation et diminue sensiblement la vitesse de croissance G .

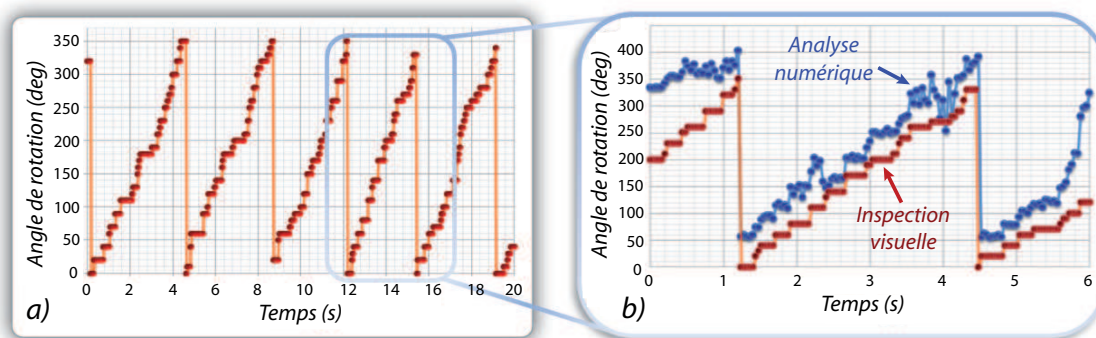


Figure 4.20 – **a)** Analyse image par image de l'angle de rotation du diagramme FEM qui met en évidence des paliers réguliers. Les nombres de paliers pour ces 5 cycles sont (25, 25, 21, 21, 25) et varient légèrement à cause de la difficulté à mesurer parfaitement l'angle de rotation entre deux images successives. **b)** Analyse détaillée du quatrième cycle comprenant 21 paliers. L'analyse numérique a été déplacée de 60° pour des raisons de clarté.

- Une croissance atome par atome

Pour aller encore plus loin dans l'analyse de cette rotation, nous avons étudié image par image une partie de la vidéo comprenant 5,5 périodes complètes choisies arbitrairement vers le milieu de la croissance du nanotube. Les résultats de cette analyse sont présentés sur la figure 4.20 **a)** et **b)**. Ils font apparaître des marches discrètes pendant la rotation au nombre de 24 environ pour chaque rotation complète du nanotube (plus précisément 25,25,22,21,25), chacune comportant en moyenne 5 images soit une durée t de 0,2 seconde. La conclusion immédiate est que nous avons observé la croissance d'un nanotube atome par atome et que nous pouvons compter le nombre d'atomes sur sa circonférence. Il est à noter que nous avons pu oublier de compter correctement une seule marche comprenant une seule image soit 40 millisecondes. Cependant dans ce cas particulier, l'analyse visuelle image par image (Figure 4.20) devrait faire apparaître un saut significatif sur les courbes ce que nous n'avons pas observé. L'histogramme que nous avons fait sur la longueur des marches suit approximativement une loi de distribution de Poisson. Par ailleurs, nous n'avons pas décelé de corrélation particulière entre la longueur d'une marche et l'angle de rotation. Les marches ont été premièrement déterminées par une inspection visuelle en mesurant image par image l'angle de rotation avec un rapporteur ce qui permet d'obtenir de très bonnes mesures. Une analyse numérique a aussi été faite avec un programme développé sous Matlab qui consiste dans un premier temps à trouver le centre de l'image avec l'intensité du diagramme FEM puis à étudier la rotation du diagramme à l'intérieur d'une ellipse. Les résultats obtenus par traitement numérique

sont moins bons à cause du bruit et de la faible définition de la vidéo (qui augmentent par défaut la taille des pixels) et nous amènent à oublier certaines marches notamment celles comprenant peu d'images. Néanmoins, les valeurs présentées sur la figure 4.20 **b**) montrent un bon accord avec les deux méthodes.

Si l'on considère le nombre moyen de 24 marches par rotation et que l'on fait l'hypothèse d'une croissance par ajout de dimères de carbone et non de monomères, alors 24×2 atomes correspondrait à un diamètre $\phi = 1,88nm$ pour un SWNT zigzag de chiralité proche de (24,0) (ou plus précisément un chiral (23,1)). Même si aucune manipulation expérimentale n'a pu avérer ce fait, des études théoriques [133, 134, 59] ont montré qu'il était énergétiquement plus favorable d'attacher des dimères carbonés au lieu d'atomes individuels lors de la nucléation puis de la croissance du nanotube. C'est pourquoi l'analyse détaillée image par image de cette rotation et les observations expérimentales ainsi que les résultats établis lors des précédentes croissances (taille et évolution des diagrammes FEM, simulations électrostatiques, comparaison avec la littérature sur des diagrammes FEM de SWNT) fournissent les éléments permettant d'arriver à la conclusion que chaque marche observée correspond à l'intégration d'un nouveau dimère de carbone dans la structure d'un SWNT.

• Des vitesses de croissance G plausibles ?

Les vitesses de croissance G calculées sont assez similaires pour chacun de ces 3 exemples de croissance présenté (0,08-0,06 nm/sec) mais elles sont malgré tout plus faibles que celles observées récemment lors de synthèses *in-situ* sous microscopie électronique à transmission environnementale. Nous pensons que notre dispositif doit être plus sensible aux paramètres expérimentaux influençant G. Par exemple, les valeurs que nous avons obtenues sont probablement liées à nos pressions de synthèse P qui sont beaucoup plus faibles que celles utilisées sous TEM ($10^{-3} - 100$ Torr) [68, 83, 81] excepté l'une qui avait lieu à $4 \cdot 10^{-6}$ Torr [79]. A cette pression (seulement $20 \times$ plus élevée que les nôtres), les auteurs avaient calculé des valeurs de G après nucléation de l'ordre de 0,1-0,3 nm/s. Il a été montré que le facteur limitant le taux de croissance à 10^{-3} Torr était la diffusion du carbone sur le catalyseur [68] et qu'il correspondait plutôt à une combinaison de diffusion et de pression à $4 \cdot 10^{-6}$ Torr [79]. Dans notre cas, nous devrions être dans un régime où la pression influence G. Nous avons estimé avec la théorie cinétique des gaz, un taux d'arrivée de 160 molécules de C_2H_2 par nm^2 pour nos gammes de pression, ce qui est supérieur d'un facteur 10 à notre vitesse de croissance observée de 14 atomes/seconde. Ces résultats nous confirment la plausibilité de nos valeurs et aussi le fait qu'une faible variation d'un autre paramètre expérimental doit influencer grandement les valeurs de G. Citons comme

exemple la température ou nous avons été capable de redémarrer la croissance d'un nanotube lors d'une synthèse en augmentant faiblement la température à sa base de 50K. Ces observations et résultats ne pourront être validés que par la répétition de croissance sous diverses conditions expérimentales.

• Vers un nouveau mécanisme de croissance

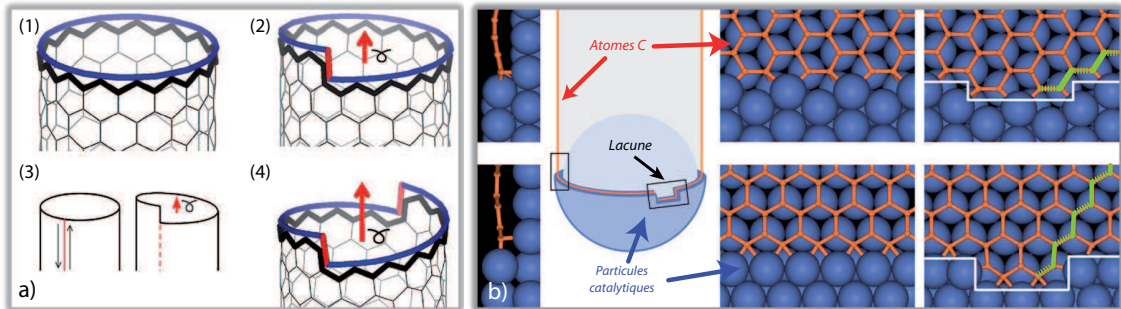


Figure 4.21 – **a)** Schéma de principe du "mécanisme de dislocation par pas de vis" ("Screw dislocation like growth") proposé par Yacobson et al. [76] pendant la croissance d'un nanotube de carbone. **b)** Schéma à l'échelle atomique montrant une lacune sur la rangée atomique catalytique pouvant mener à une dislocation.

Au cours de ces synthèses et plus particulièrement celle faisant apparaître une rotation sur le diagramme FEM, nous proposons un mécanisme de croissance qui repose sur le modèle théorique "Screw Dislocation Like Growth" proposé par Boris Yacobson et ses co-auteurs. Les figures 4.21 **a)** et **b)** expliquent le principe général de ce mécanisme. S'inspirant des modèles liés à la croissance épitaxiale par jets moléculaires, il consiste à ajouter séquentiellement des atomes de carbone autour d'un "bord" du nanotube afin de générer sa structure et sa chiralité. Le lecteur peut considérer une analogie de ce mécanisme en imaginant la construction d'une tour circulaire avec l'ajout progressif de briques les unes après les autres et décalées entre elles d'une petite marche entre chaque étage.

Dans cette théorie, chaque nanotube peut être vu comme ayant une dislocation vis le long de son axe. Les nanotubes achiraux 'zigzag' et 'armchairs' sont spéciaux dans le sens où ils se composent d'une rangée atomique complètement uniforme (Figure 4.21 **a)** n°1)) à l'image d'un cristal parfait constitué de monocouches parfaitement empilées les unes sur les autres. Chaque autre nanotube chiral peut alors être considéré comme un simple 'zigzag' en introduisant un défaut (symbolisé en rouge sur la figure 4.21 **a)** n°2)-4)). Ce défaut génère une dislocation vis qui devient proportionnelle au vecteur de Burger \vec{b} que l'on peut définir comme étant égal à $\vec{b} = \vec{b}_y + \vec{b}_\perp$ (y étant l'axe vertical et \perp le plan perpendiculaire à y). Par conséquent, on retrouve ce défaut ou cette marche entre chaque

rangée atomique successive composant le nanotube qui a une hauteur égale à b_y . Chaque nanotube chiral d'indices conventionnels (n,m) correspond alors à un 'zigzag' $(n+m/2,0)$ mais avec une dislocation vis de la composante \vec{b}_y du vecteur de Burger qui devient égale à $\vec{b}_{y=m}(-1/2,1)$. Enfin, en suivant ce raisonnement, la vitesse de croissance G doit être proportionnelle à l'amplitude du vecteur de Burger caractérisant la dislocation vis et par la même occasion proportionnelle à l'angle chiral θ du nanotube.

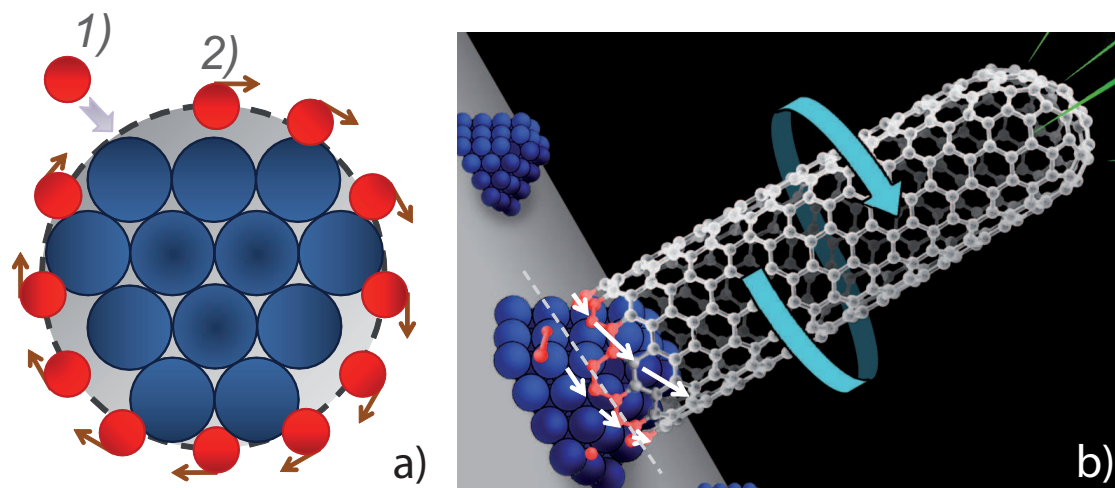


Figure 4.22 – *a) Schéma très simplifié représentant l'incorporation d'atomes carbonés (en rouge) sur une rangée atomique catalytique d'atomes de Ni (en bleu) par une vue de dessus. b) Vue générale du nanotube qui se forme sur le catalyseur en tournant autour de son axe de révolution.*

Une méthode expérimentale est nécessaire afin de valider cette théorie et permettre d'observer la croissance des nanotubes à cette échelle atomique. Notre dispositif de synthèse *in-situ* sous émission de champ est adéquat pour parvenir à cette observation du phénomène d'autant plus qu'il présente l'avantage de ne nécessiter aucune focalisation sur le nanotube individuel (contrairement à des études sous TEM) lorsque celui-ci croît axialement le long de la pointe de Tungstène.

En introduisant cette marche régulière entre les rangées atomiques successives, une des conséquences de cette théorie est l'apparition d'un phénomène de rotation pendant la croissance du nanotube. Nous pouvons alors nous poser la question : où cette marche apparaît-elle et pourquoi ? Sans pouvoir répondre avec certitude à cette question, nous sommes capables toutefois d'apporter quelques éléments de réponses exposés sur la figure 4.21 **b)**. Par exemple, dans le cas d'une croissance du nanotube par la base (qui est le type de croissance que nous avons supposé durant toutes nos synthèses), nous pouvons présumer localement l'existence d'une lacune sur la rangée atomique du catalyseur d'où

émerge le chapeau du nanotube. Cette lacune introduit une marche (coloriée en vert sur la figure) qui va se dupliquer sur chaque nouvel étage du nanotube tout au long de sa croissance et introduire la dislocation vis. Une autre manière d'expliquer cette rotation est d'imaginer par une vue de dessus l'incrustation des atomes carbonés formant la circonférence du nanotube sur les rangées atomiques du catalyseur (Figure 4.22). Ce schéma très basique montre qu'il pourrait y avoir un glissement à la fois longitudinal et rotationnel entre la particule catalytique et le bord d'un nanotube afin de donner l'espace nécessaire pour l'implémentation d'un nouveau dimère carboné. Ceci serait en accord avec les études réalisées *in-situ* sous TEM où des mouvements longitudinaux similaires ont été observés pendant la croissance du nanotube. Il serait notamment intéressant de calculer d'un point de vue théorique l'écart énergétique entre deux dimères carbonés voisins (symbolisés par les numéros 1) et 2) sur la figure 4.22) dont l'environnement local, décrit par la présence des atomes de Ni, est différent.

4.5.4 Autres types de croissances observées

- Des croissances hors axe ou trop soudaines

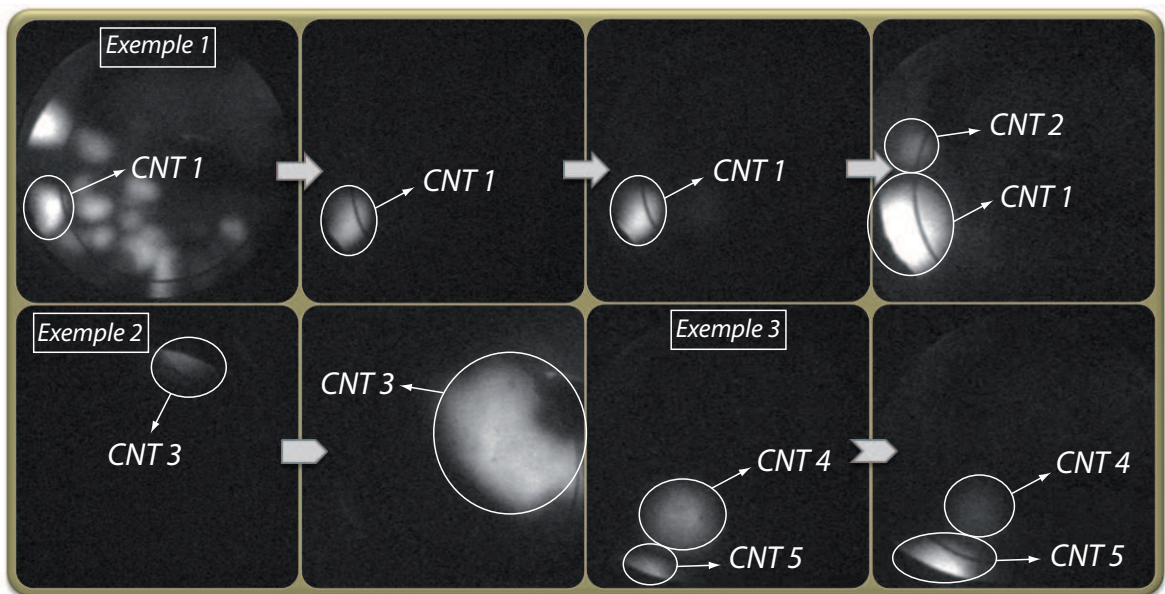


Figure 4.23 – *Autres exemples de croissances in-situ observées où la synthèse des nanotubes individuels ne se situe pas au voisinage de l'axe principal de la pointe excluant une visualisation complète du diagramme FEM.*

Nous avons aussi visualisé d'autres synthèses qui ne pouvaient pas être analysées correctement. Certaines d'entre-elles étaient caractérisées par une vitesse de croissance

particulièrement rapide et les diagrammes FEM finissaient par disparaître soudainement. Quant à l'évolution de la tension d'émission pendant la croissance du nanotube, sa valeur diminuait de moitié entre la phase de dépôt de Nickel et la disparition soudaine du diagramme FEM sur l'écran phosphore.

L'autre phénomène que nous avons observé dans la majorité des autres cas est représenté sur la figure 4.23. Elle montre trois exemples différents où le diagramme FEM a été visualisé pendant la synthèse sur le bord de l'écran phosphore. Cela signifie que la croissance du nanotube individuel n'a pas eu lieu sur l'axe principal de symétrie de la pointe à son extrémité mais plutôt sur l'un de ses côtés. Au cours de ces synthèses, nous avons pu mesurer néanmoins une diminution significative de la tension d'émission avec une différence qui pouvait atteindre des valeurs jusqu'à 800 V entre le début et la fin de croissance. Mais une exploitation détaillée du diagramme FEM devenait impossible d'autant plus que celui-ci était faussé par des réflexions parasites dues aux microcanaux périphériques du Micro Channel Plates qui amplifiaient défectueusement le faisceau électronique principal.

• Des croissances avec des rotations erratiques

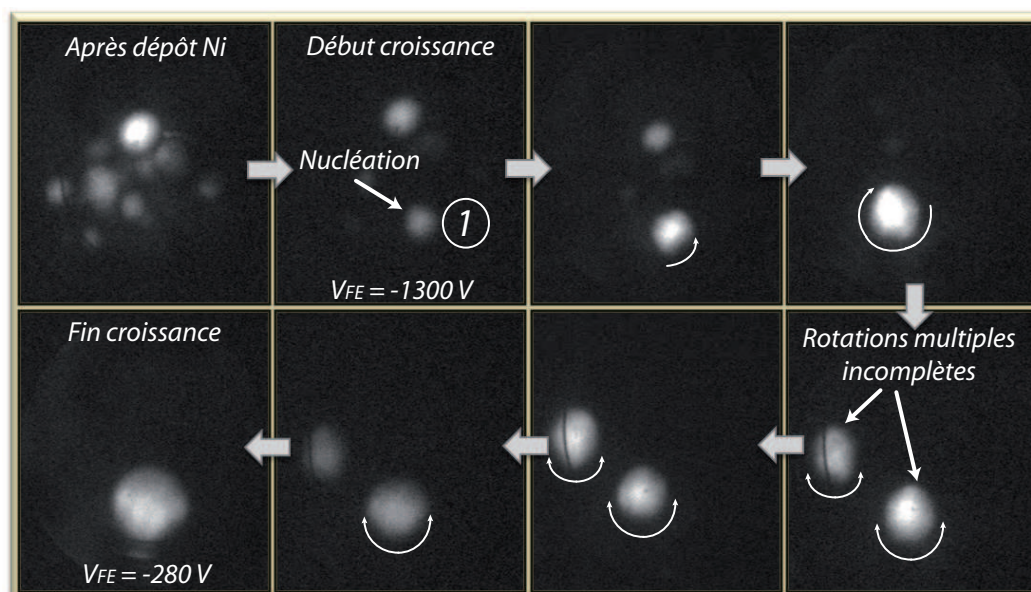


Figure 4.24 – Evolution des diagrammes FEM pendant la synthèse de deux nanotubes individuels qui suivent une rotation irrégulière autour de leurs axes respectifs pendant leurs croissances.

Nous avons aussi observé d'autres synthèses avec une rotation du diagramme FEM mais de façon beaucoup plus erratique. Au cours d'une synthèse, nous avons même visualisé la croissance simultanée de deux émetteurs différents caractérisés chacun par

une rotation irrégulière sur leurs diagrammes FEM (Figure 4.24). Nous avons mesuré une baisse notable de la tension d'émission V_{FE} qui a diminué de -1300 V après dépôt du catalyseur à -280 V à la fin de la croissance.

De la même manière que précédemment, nous avons analysé en détail l'une de ces rotations (celle symbolisée par le numéro 1 sur la figure 4.24). Les résultats de ces analyses sont présentés sur les figures 4.25(a) et 4.25(b). Sur la première figure, nous avons tracé en bleu l'angle de rotation cumulé en valeur absolue en fonction du temps. Ces mesures ont été faites image par image sur une période totale de 66 secondes. Nous avons volontairement superposé sur la figure 4.25(a) les valeurs précédemment mesurées (points rouges) qui correspondent à la rotation du diagramme FEM de la figure 4.18. Les résultats montrent que nous obtenons un tracé avec un coefficient directeur quasi-linéaire mais cependant plus faible que celui correspondant au tracé en rouge de la croissance précédente ce qui signifie soit une croissance plus lente, soit la croissance d'un nanotube de diamètre plus important.

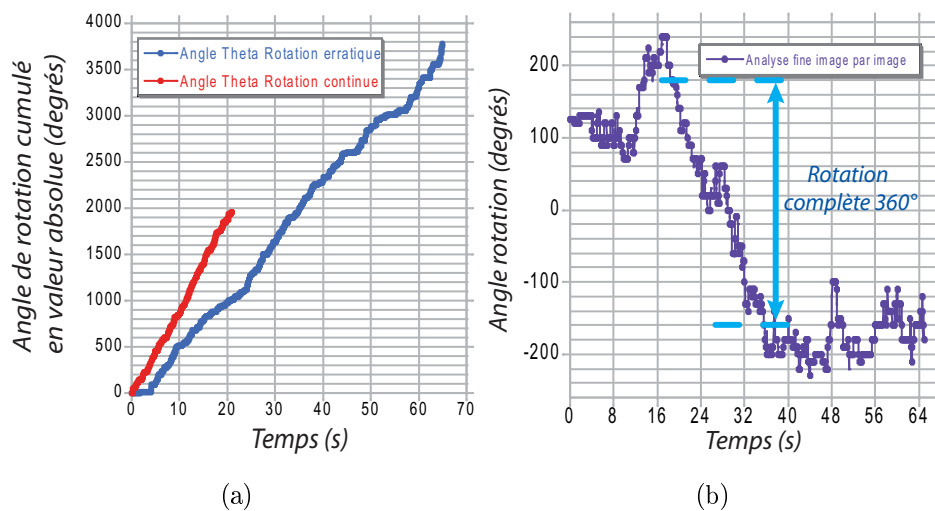


Figure 4.25 – *a)* Graphique représentant la mesure de l'angle cumulé absolu en degrés en fonction du temps pendant une période de 66 secondes au cours de la croissance (en bleu). Le tracé en rouge correspond à la mesure de l'angle de rotation pour la croissance de la figure 4.18 précédente. *b)* Analyse image par image de l'angle de rotation du diagramme FEM, pendant une période de 66 secondes environ. Au cours de cette synthèse, nous n'avons observé qu'une seule rotation complète de plus de 360° du diagramme FEM.

L'analyse visuelle image par image met aussi en évidence une rotation irrégulière de ce diagramme FEM (Figure 4.25(b)). En effet nous avons observé uniquement une seule rotation complète du diagramme FEM (ie. plus de 360° dans un sens) entre la 18^{ème} et la 35^{ème} seconde de l'analyse. En dehors de cet intervalle de temps de 17 secondes,

les autres points mesurés correspondent à une rotation beaucoup plus erratique du diagramme FEM de la figure 4.24. La comparaison entre la figure 4.25(b) et la figure 4.20(a) montre clairement la disparition de périodes régulières comme nous en avons visualisées sur le diagramme FEM de la précédente croissance.

Ces analyses peuvent-elles apporter des informations complémentaires sur la croissance de cet émetteur ? La différence de coefficient directeur entre les 2 croissances de la figure 4.25(a) peut être liée à une différence de diamètre. Ces 2 croissances étant réalisées dans des conditions expérimentales similaires, nous pouvons supposer que le taux d'insertion d'atomes carbonés est identique. Si nous supposons aussi que le mécanisme de croissance est le même pour cette croissance irrégulière et si le coefficient directeur des courbes est corrélé à la vitesse de croissance axiale G du nanotube, alors les résultats obtenus pour cette croissance signifient que le nanotube synthétisé ici possède un diamètre plus élevé que dans le cas de la croissance régulière. Ce résultat est d'autant plus plausible que lors de l'analyse image par image, nous avons observé 14 marches lorsque le diagramme FEM a tourné sur lui-même de 180° . En supposant obtenir 28 marches pour une rotation de 360° (valeur à comparer aux 24 marches de la précédente rotation régulière du diagramme FEM) et en supposant toujours que ce sont des dimères qui s'intègrent, 28×2 correspondrait alors à 56 atomes sur la circonférence soit un diamètre $\phi_{erratique} = 2,187 \text{ nm}$ pour un SWNT zigzag de chiralité (28,0) ou $\phi_{erratique} = 2,149 \text{ nm}$ pour un SWNT chiral (27,1). Ces diamètres estimés dans le cas de cette croissance erratique sont donc légèrement plus élevés que celui calculé précédemment et égal à $\phi_{régulière} = 1,88 \text{ nm}$ pour la croissance régulière. C'est peut être l'une des raisons pour lesquelles nous obtenons un coefficient directeur plus faible avec le tracé en bleu sur la figure 4.25(a).

Par ailleurs, en connaissant désormais ces diamètres et avec la valeur du coefficient directeur pour ces 2 types de croissance, nous pouvons calculer la vitesse angulaire et en déduire la vitesse de croissance axiale (grandeurs définies sur la figure 4.26 pour un SWNT que l'on supposera ici de chiralité zigzag). Le coefficient directeur nous donne directement accès à la valeur de la vitesse angulaire, égale à $w_{régulière} = 1,6877 \text{ rad.s}^{-1}$ pour la rotation régulière alors que pour le cas de la rotation erratique, cette vitesse vaut $w_{erratique} = 1,0163 \text{ rad.s}^{-1}$. Avec ces valeurs, nous pouvons théoriquement remonter au calcul de la vitesse axiale, déjà calculée précédemment avec la rotation régulière ($v_{régulière} = 0,06 \text{ nm/s}$) en estimant la hauteur d'une cellule élémentaire hexagonale de carbone ($h = 0,21 \text{ nm}$). En supposant que le SWNT zigzag s'agrandit d'un palier (c'est-à-dire une demi hauteur d'une rangée d'hexagones) lorsque nous avons une rotation complète de 360° sur le diagramme FEM, la durée nécessaire pour générer un nouveau

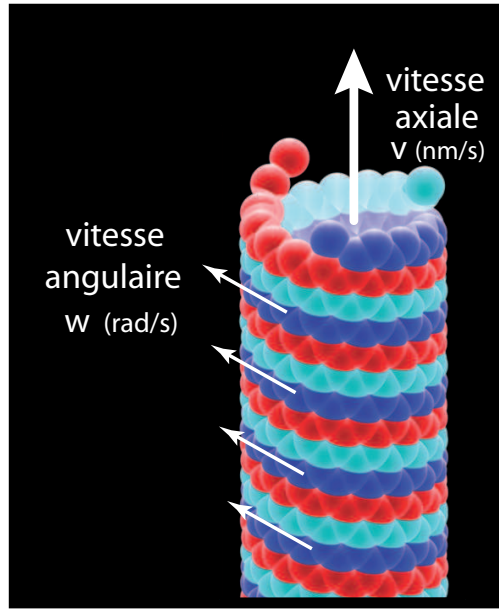


Figure 4.26 – Définition des vitesses axiale et angulaire sur un SWNT zig-zag. Image Ding et al. [76]

palier devient : $T_{régulière} = \frac{\text{périmètre}}{w_{régulière} r_{régulière}} = \frac{2\pi}{w_{régulière}} = 3,7229 \text{ s}$ pour la rotation régulière et $T_{erratique} = 6,1824 \text{ s}$ pour la rotation erratique. Il faut donc plus de temps pour générer une nouvelle rangée atomique sur la structure du SWNT dans le cas de la croissance erratique ce qui est logique puisque nous avons calculé au départ un diamètre $\phi_{erratique} > \phi_{régulière}$. Ces résultats se retrouvent aussi avec le calcul de la vitesse axiale définie sur la figure 4.26 et égale à $v_{régulière} = \frac{h}{T_{régulière}} = 0,055 \text{ nm/s}$ pour la rotation régulière. Cette valeur est supérieure à $v_{erratique} = 0,035 \text{ nm/s}$ pour la rotation erratique. Il faut noter que la vitesse $v_{régulière}$ obtenue est quasiment identique à celle calculée précédemment dans la section 1.5.3 ($v_{régulière} = 0,06 \text{ nm/s}$) ce qui valide davantage notre modèle. Les calculs effectués dans le cas de la rotation erratique et irrégulière montrent donc une vitesse de croissance plus faible ce qui semble être en accord avec la diminution du coefficient directeur observé sur la figure 4.25(a).

Enfin, parmi les autres interprétations possibles, il existe aussi les suivantes : si l'on considère avoir synthétisé des nanotubes monofeuillets individuels et en s'inspirant du modèle de dislocation vis, on peut imaginer la croissance du nanotube sur une particule catalytique présentant de nombreuses lacunes à l'endroit où émergent les parois du tube. Dans ce cas, il se pourrait que l'on observe une croissance irrégulière se traduisant par un renversement fréquent de son sens de rotation. Enfin, nous avons pu synthétiser des MWNT qui pourraient accentuer ce phénomène d'irrégularités si les parois composant le MWNT sont d'autant plus nombreuses.

4.5.5 Une synthèse difficile à contrôler

- Une statistique faible

Malgré les résultats présentés, nous avons eu beaucoup de difficultés à reproduire de manière systématique la synthèse *in-situ* de nanotubes individuels. Les statistiques de croissances étaient les suivantes : nous avons réussi 15 croissances incluant 4 rotations du diagramme FEM, 6 sans rotation et 5 où la croissance avait lieu hors axe et visualisées sur le bord de l'écran phosphore ne permettant pas une bonne observation du diagramme FEM. Il faut aussi préciser que, si le diagramme FEM observé est trop uniforme (phénomène qui s'accroît avec la température) ou si l'image est trop saturée en intensité, une rotation peut devenir indécélable. C'est pourquoi il est possible que sur certaines croissances, il y ait eu des rotations sur le diagramme FEM sans que nous soyons, toutefois, capables de les distinguer correctement.

- Amélioration à moyen terme

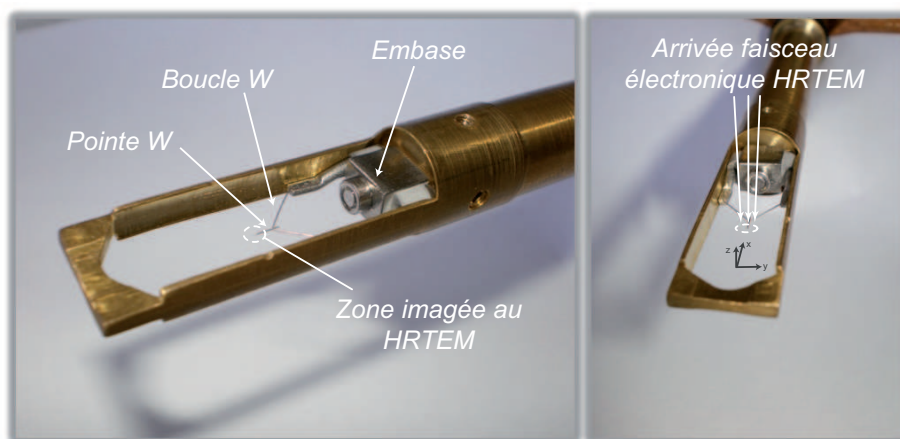


Figure 4.27 – Clichés du porte-échantillon HRTEM spécialement réalisé pour observer nos substrats sans les défaire de l'embase spécifique aux études sous émission de champ.

Parmi les raisons pouvant expliquer cette faible statistique, nous avons de nombreux indices qui laissent penser que le dépôt carboné et surtout la formation et le démouillage des particules catalytiques sont deux étapes clés pour amorcer correctement la nucléation et la croissance du nanotube. En effet, à chaque fois que l'une de ces deux étapes était mal respectée, nous n'avons pas réussi à observer le démarrage de la croissance.

Nous avons donc voulu procéder à des études systématiques pour tester d'une part différentes carburisations et d'autre part varier les différents dépôts catalytiques. Ces

études consistent à étudier l'influence de la variation d'un seul paramètre expérimental et observer la modification qu'il a engendré sur le substrat en visualisant le résultat par microscopie électronique en transmission. Cette procédure est particulièrement longue à mettre en oeuvre pour notre dispositif expérimental car elle nécessite à chaque fois d'établir un vide UHV sans compter la phase de prétraitement de la pointe sous émission de champ et l'étape de remise à l'air après manipulations sous UHV (en moyenne une période d'une semaine était nécessaire entre deux substrats différents!). De plus, nous avons remarqué que notre substrat devenait extrêmement fragile lorsque nous le manipulions pour l'observer notamment en HRTEM. Cela est certainement dû aux bombardements électroniques réalisés régulièrement sur les pointes ainsi que les différentes carburisations faites sur l'émetteur où, en chauffant la pointe à des températures supérieures à 1200°C pendant de longues périodes, le Tungstène accentue son aspect cassant. C'est pourquoi nous n'avons pu caractériser nos croissances par TEM car le substrat se cassait fréquemment en voulant le placer sur le porte-échantillon TEM haute résolution.

Afin de remédier à cette forte contrainte, nous avons construit un porte-échantillon TEM spécialement adapté à nos substrats dans lequel est inséré l'ensemble "embase + boucle" et pointe W. Ceci nous évite donc de casser la soudure de liaison entre la pointe et la boucle et de pouvoir ainsi replacer l'ensemble dans notre microscope à émission de champ sans avoir à fabriquer un nouvel échantillon. Théoriquement, il devient alors possible d'étudier l'effet d'un paramètre pendant la carburisation ou le dépôt catalytique sur la morphologie de la pointe, puis de replacer l'ensemble dans le microscope FEM pour continuer les manipulations expérimentales menant à la croissance des nanotubes.

• Premiers résultats d'études systématiques

Le paragraphe qui suit mentionne les premiers résultats obtenus en visualisant avec le porte-échantillon TEM spécialement conçu la morphologie de la pointe Tungstène après plusieurs tentatives de croissances. Malheureusement, nous ne sommes pas parvenus à reproduire dans le temps imparti de cette thèse une véritable croissance de nanotubes individuels comme celles présentées en détail dans ce chapitre. A défaut, je présente sur la figure 4.28 les résultats obtenus après avoir effectué plusieurs carburisations, dépôts catalytiques et essais de croissances.

Sur la première image (**a**) est représentée une mauvaise carburisation où le diagramme FEM correspondant (encart) met en évidence deux tâches mais surtout la présence d'électrons secondaires réfléchis sur l'écran phosphore. La tension d'émission V_{FE} était de -900 V alors que sa valeur était d'environ -1300 V pour la plupart des autres carburisations. On remarque la présence sur la pointe de particules graphitiques nanométriques. Ce sont

certainement ces particules qui augmentent le facteur β et diminuent la tension d'émission V_{FE} . Les images **b)** et **c)** montrent ensuite la forme des particules catalytiques de Nickel après plusieurs tentatives de croissances. On peut fortement supposer que la couche carbonée non négligeable présente sur le catalyseur Ni (**b)**) ainsi que l'absence de démouillage du Ni en particules sphériques (**c)**) sont des freins importants pour déclencher la nucléation et la croissance du nanotube. D'autres études complémentaires devront être menées pour parvenir à limiter la formation de ces "nano-cages".

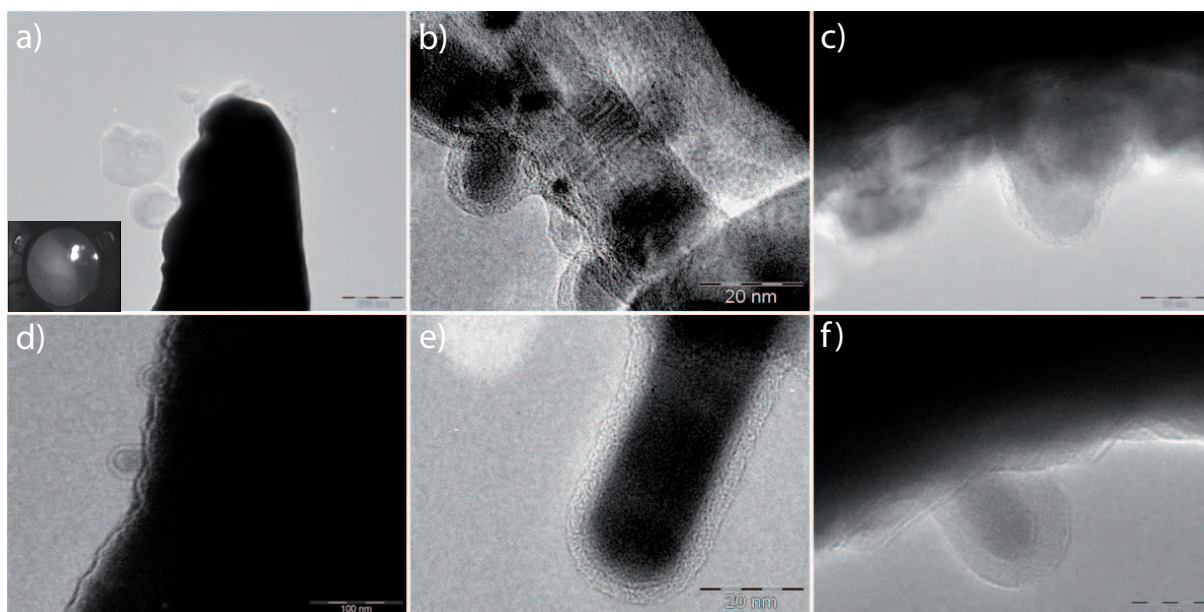


Figure 4.28 – Images par microscopie électronique à transmission de la surface d'une pointe Tungstène montrant divers états de surface empêchant la croissance directe de nanotubes individuels. **a)** Image montrant une mauvaise carburisation. **b)** et **c)** Images montrant l'empoisonnement du catalyseur par une couche carbonée amorphe et la mauvaise structuration du Nickel en particules sphériques. **d)**, **e)** et **f)** Clichés montrant l'apparition de "nano-oignons" de Nickel recouverts de carbone amorphe sur la surface du catalyseur.

Enfin les images **d)**, **e)** et **f)** montrent la formation de "nano-oignons" de Ni avec la présence de carbone sur la surface. Ces images ont été prises après plusieurs croissances avortées. Nous avons cependant observé sur les diagrammes FEM correspondants des tâches circulaires qui apparaissaient occasionnellement sur l'écran phosphore. En revanche, l'évolution de la tension d'émission était très faible, une diminution d'à peine 200 V entre le dépôt du catalyseur et la fin de la manipulation expérimentale. Néanmoins, la forme allongée du catalyseur laisse supposer une possible aspiration du Nickel ce qui a déjà été observé pour déclencher les toutes premières étapes menant à la nucléation d'un

nanotube. Ici, la nucléation ne s'est pas déclenchée à cause de la présence d'une couche carbonée amorphe et donc non cristalline qui a eu pour effet d'englober la nanoparticule catalytique et l'empoisonner. Les conditions expérimentales menant à la formation de plans graphitiques carbonés comme déjà observés lors de nos carburisations au lieu d'une couche mince amorphe ne sont pas encore bien comprises. Une meilleure connaissance de ces mécanismes lors du démouillage catalytique et lors de la formation de plans cristallins carbonés sera un atout essentiel pour parvenir à amorcer la croissance de nanotubes individuels de manière reproductible.

4.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus lors de la synthèse *in-situ* de nanotubes de carbone en microscopie à émission de champ. Après avoir analysé le phénomène de reconstruction de surface ("Build-Up") qui apparaît lors de l'émission de champ de pointes métalliques chauffées, nous avons évoqué les difficultés rencontrées pour réaliser la croissance de nanotubes directement sur des pointes catalytiques de Nickel.

Nous avons alors utilisé un autre type de substrat, des pointes métalliques de Tungstène, et établi un protocole expérimental spécifique pour déposer *in-situ* des particules sphériques de Nickel sur la surface émettrice de la pointe.

La poursuite de ces manipulations expérimentales nous a permis d'observer, par émission de champ, la synthèse de nanotubes de carbone individuels à l'extrémité de pointes de Tungstène. Ces synthèses ont été observées sur de très longues périodes de croissances, à des températures de l'ordre de 850 °C et à des pressions très faibles par rapport aux croissances classiques (pressions inférieures à 10^{-6} Torr). Nous avons ensuite analysé les différentes synthèses par l'observation de l'évolution du diagramme FEM du nanotube au cours de sa croissance. En comparant les résultats de simulations électrostatiques et l'évolution en diamètre du diagramme FEM et de la tension d'émission de champ correspondante, nous avons pu estimer la vitesse de croissance des nanotubes et leurs paramètres géométriques (rayon et longueur).

Enfin, une analyse fine du diagramme FEM observé au cours d'une autre synthèse a même permis de "voir" l'ajout séquentiel d'atomes de carbone formant progressivement la structure et la chiralité du nanotube. La décomposition image par image de ce diagramme a en effet révélé l'insertion répétitive de dimères d'atomes à partir de la base du nanotube provoquant peu à peu sa rotation. Ces observations inédites apportent un fort appui à un nouveau modèle de croissance des nanotubes de carbone basé sur la "dislocation vis" et soulèvent de nouvelles questions, aussi bien théoriques qu'expérimentales.

ELABORATION DE SUBSTRATS ADAPTÉS À L'ÉMISSION DE CHAMP

Sommaire

5.1	Une approche différente pour un objectif commun	140
5.2	Techniques expérimentales développées	140
5.2.1	Collage de MWNT sous microscopie optique	140
5.2.2	Collage de <i>B</i> -SWNT sous microscopie électronique	142
5.2.3	Désorption de champ de <i>B</i> -SWNT	145
5.2.4	Difficultés rencontrées	147
5.3	Caractéristiques de l'échantillon retenu	149
5.4	Conclusion	150

5.1 Une approche différente pour un objectif commun

Cette étude a été initiée dans le but de réaliser plusieurs échantillons spécifiques et d'analyser leurs propriétés physiques sous émission de champ. Bien que nous soyons parvenus à obtenir un tel substrat avec la synthèse *in-situ* de nanotubes sous émission de champ, les grandes difficultés rencontrées lors de son transfert *post-synthèse* ne permettent pas de déplacer le substrat vers un autre système d'émission de champ (décrit dans le chapitre suivant) comprenant notamment un analyseur en énergie, utilisé pour accéder aux propriétés physiques du nanotube.

C'est pourquoi nous avons élaboré une autre stratégie afin d'obtenir ce même type d'échantillon. Basé sur une approche "ascendante" (Bottom-Up), elle consiste, par exemple, à utiliser dans un MEB un nanomanipulateur pour fixer le nanotube individuel à l'extrémité d'une pointe métallique.

L'avantage d'utiliser cette démarche expérimentale est double : 1) fabriquer un émetteur parfaitement adaptable pour son intégration dans un dispositif à émission de champ spécifique et 2) surtout pouvoir le caractériser entièrement par microscopies MEB et HR-TEM (détermination de la longueur du nanotube, son diamètre, ses défauts, etc) avant ses premiers traitements sous émission de champ.

Dans ce chapitre, nous aborderons les diverses techniques expérimentales que nous avons mises en oeuvre pour fabriquer ces substrats. Nous évoquerons aussi les nombreuses difficultés que nous avons rencontrées et enfin, nous présenterons les caractéristiques morphologiques de l'émetteur retenu avant d'étudier en détail quelques unes de ses propriétés physiques sous émission de champ.

5.2 Techniques expérimentales développées

5.2.1 Collage de MWNT sous microscopie optique

Pour cette étude, nous avons utilisé un microscope optique pour fixer par collage un nanotube multifeuillet à l'extrémité d'une pointe métallique de Tungstène. Le microscope utilisé est un LEICA DM 2500 avec un grossissement maximal de $1000\times$ (Objectif $100\times$ avec un oculaire $10\times$). Ce travail, réalisé par Jean-Michel Benoit, a été fait à partir de MWNT synthétisés par arc électrique au cours de son doctorat (Figure 5.1(a)). Les différents clichés HRTEM obtenus à partir de ces nanotubes (Figures 5.1(b) et 5.1(c)) montrent une très bonne pureté cristalline ce qui en fait de très bons candidats pour des études sous émission de champ.

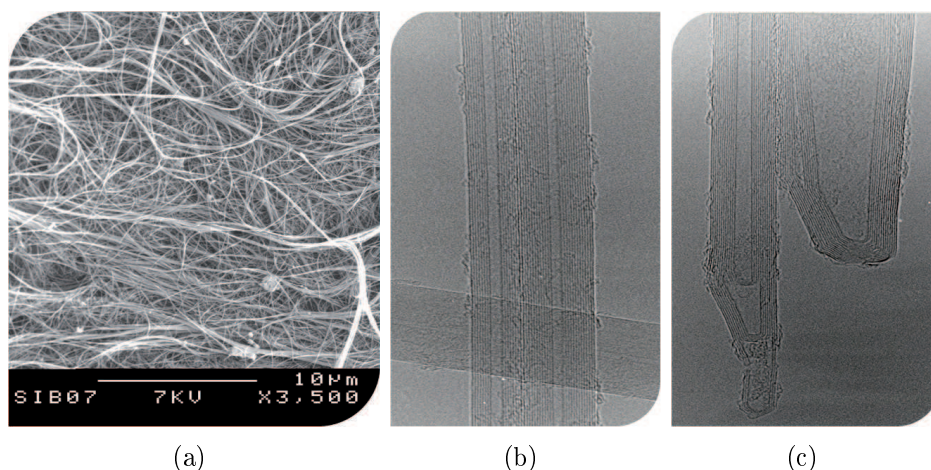


Figure 5.1 – a) Image MEB de nanotubes multifeuillets purifiés obtenus par arc électrique. b) et c) Images HRTEM des nanotubes correspondants. Grossissement $\times 390$ K. Thèse Jean-Michel Benoit [135].

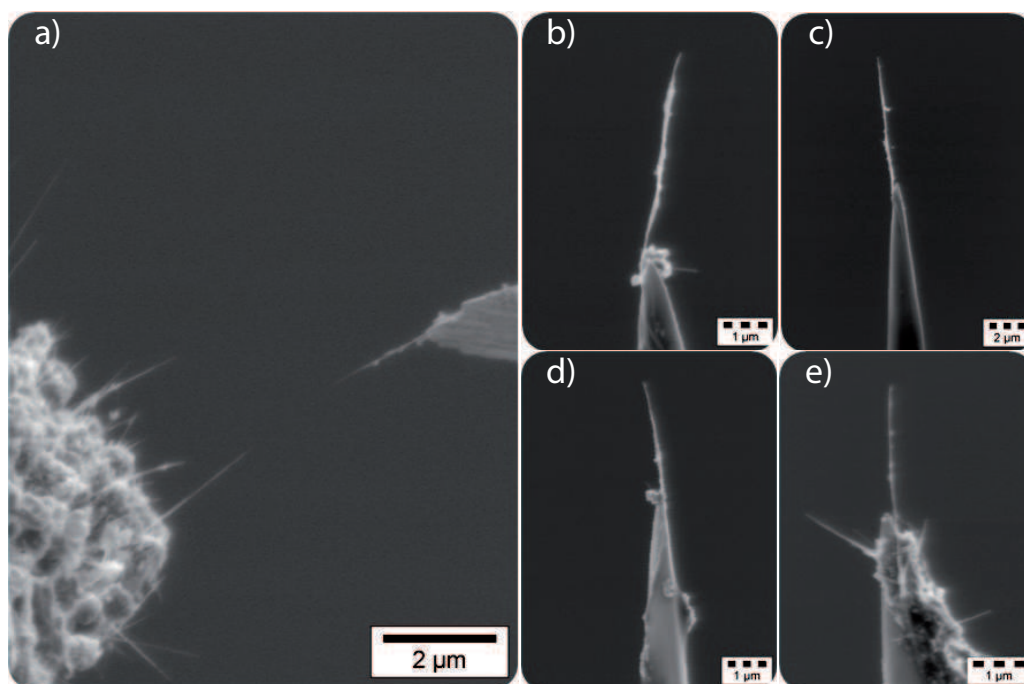


Figure 5.2 – a) Image MEB montrant une poudre de nanotubes de carbone multifeuillets obtenus par arc électrique ainsi que l'extrémité d'une pointe de Tungstène qui a été déplacée au voisinage de la poudre pour fixer par collage un MWNT à son extrémité. b), c), d), e) Images MEB de MWNT collés à l'extrémité de pointes W.

Le collage se fait de la manière suivante : la pointe W est préalablement trempée à son extrémité dans une "colle" réalisée à partir de scotch carboné assurant une bonne adhérence et un bon contact métallique entre le nanotube et la pointe. Les MWNT synthétisés par arc électrique sont déposés sous forme de poudre sur un support (ici en l'occurrence

une lame de scalpel). On déplace alors la pointe vers l'échantillon pour venir "piquer" un nanotube et l'"arracher" de ses voisins (Figure 5.2 a)). Lorsque le collage réussit, on obtient un MWNT collé à l'extrémité de la pointe (Figure 5.2 b) à e)).

5.2.2 Collage de *B*-SWNT sous microscopie électronique

◇ DESCRIPTION DU MOUVEMENT PIÉZOÉLECTRIQUE NANOMÉTRIQUE

Nous avons aussi réalisé la même expérience à l'intérieur d'un microscope électronique à balayage en utilisant un nanomanipulateur dans la chambre principale du MEB. Ce nanomanipulateur, présenté sur la figure 5.3, est composé de 3 mouvements piézoélectriques qui permettent des déplacements dans les 3 directions principales x, y et z (Figure 5.3). La pointe W , à l'extrémité de laquelle nous voulons fixer un *B*-SWNT, est placée sur l'ensemble composé des mouvements x et y . Quant à l'échantillon contenant les *B*-SWNT, il est placé sur le mouvement z .

De la même manière que dans un microscope optique, la pointe est approchée de l'échantillon puis retirée lentement. Le déplacement de la pointe et de l'échantillon se fait en appliquant des pulses de tensions alternatives variables sur les différents mouvements piézoélectriques reliés à un générateur de tension via une bride de liaison.

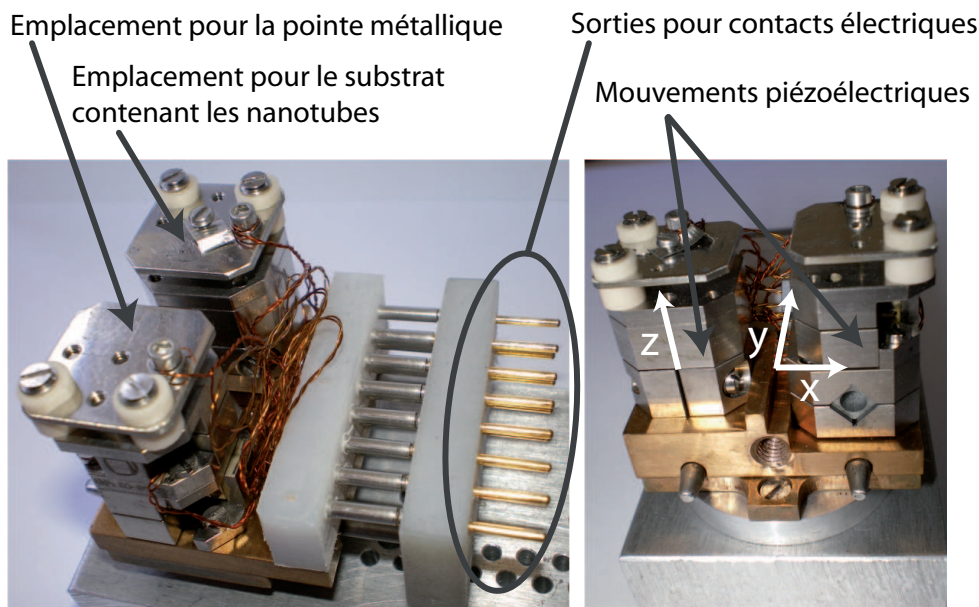


Figure 5.3 – Vue générale et de côté du nanomanipulateur utilisé à l'intérieur d'un microscope électronique à balayage pour le collage de *B*-SWNT à l'extrémité d'une pointe métallique.

◇ NATURE DES SUBSTRATS UTILISÉS

La synthèse directe de *B*-SWNT sur des substrats plans de Silicium ou de MWNT par PECVD ne permet pas d'"attraper" facilement un nanotube individuel pour le placer ensuite à l'extrémité d'une pointe métallique. En effet, les premiers essais effectués montrent que l'extrémité de cette pointe se casse instantanément lors du contact avec le nanotube et surtout avec le substrat massif de Silicium. Par ailleurs, nous sommes aussi limités par la résolution minimale du pas du mouvement piézoélectrique. C'est pourquoi nous avons dû concevoir un autre type de substrat pour s'affranchir de cette contrainte. Jean-Michel Benoit a donc mis en place un protocole permettant la synthèse de *B*-SWNT suspendus entre deux échantillons plans de Silicium oxydé. La figure 5.4 montre l'un des substrats utilisé pour le collage de fagots de SWNT à l'apex d'une pointe W. L'espace délimité par la frontière entre les 2 échantillons de Silicium placés côte à côte est d'environ $70\ \mu\text{m}$. Les *B*-SWNT sont synthétisés horizontalement sur le Silicium qui les supporte et ont tendance à s'orienter parallèlement entre eux en suivant le sens du flux gazeux.

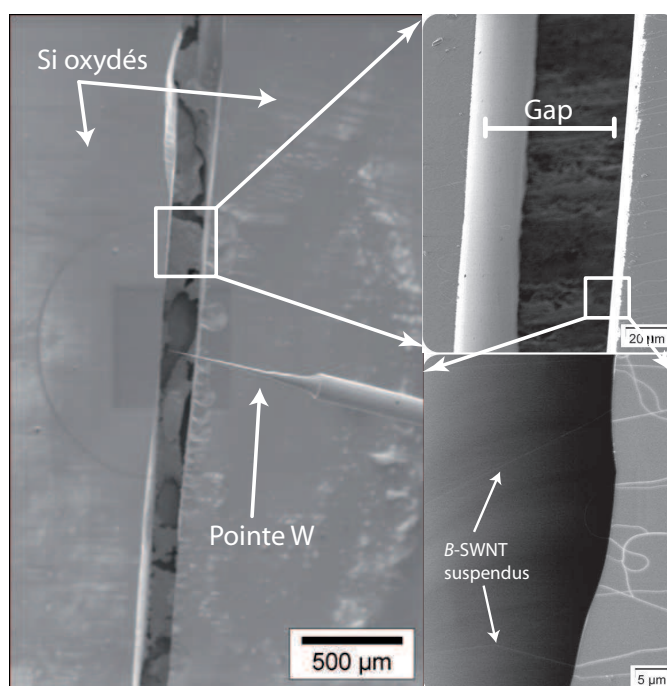


Figure 5.4 – Images MEB montrant la géométrie de l'échantillon utilisé pour fixer par collage un fagot de nanotubes monofeuillets à l'extrémité d'une pointe W. Sur l'une des images, on distingue les *B*-SWNT suspendus à l'intérieur de l'espace défini par la frontière entre les échantillons de Si oxydés.

Une fois réalisé, l'échantillon est placé sur le mouvement z du nanomanipulateur avec une inclinaison de 45° par rapport à sa base. Cette inclinaison nous permet d'approcher

l'extrémité d'une pointe métallique (placée initialement en face de l'échantillon et mobile dans le plan xy) au niveau de la zone où sont suspendus les fagots de SWNT et fixer ainsi l'un d'entre eux à son extrémité. Cette manipulation est réalisable uniquement lorsque les fagots monofeuillets suspendus se situent dans le même plan de focalisation que la pointe c'est-à-dire au même niveau z . Il est donc nécessaire de refocaliser en permanence l'échantillon lorsque celui-ci est déplacé sur son axe z . La comparaison entre la figure 5.5(a) et 5.5(b) montre que cette opération est délicate notamment lorsqu'il s'agit de faire la focalisation sur les B -SWNT suspendus à cause de l'absence du substrat de Si au niveau de cette zone.

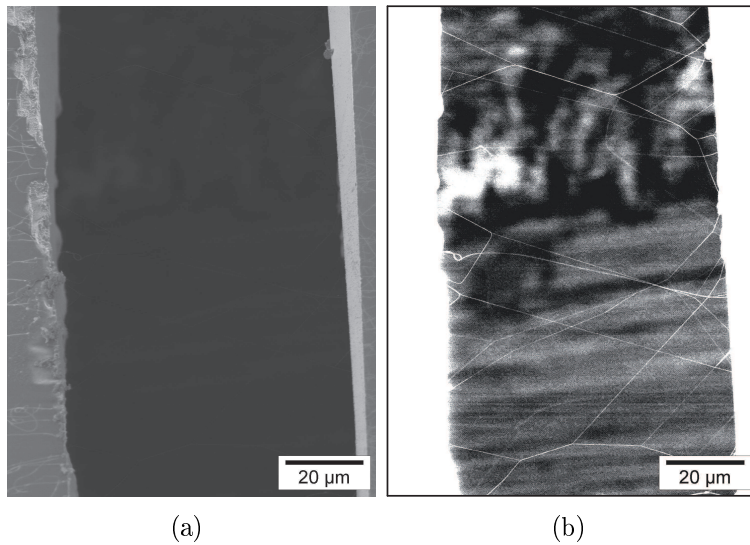


Figure 5.5 – *Comparaison de deux images MEB identiques mais prises avec des réglages différents montrant des fagots de nanotubes monofeuillets suspendus entre deux substrats de Silicium oxydés. En améliorant la focalisation du MEB avec un réglage manuel (Cas **b**) mais aussi en diminuant considérablement la tension d'extraction et d'accélération des électrons du MEB (4 kV au lieu de 15 kV), les nanotubes suspendus deviennent nettement plus visibles qu'avec un réglage automatique du MEB (Cas **a**). Cette mauvaise focalisation est due à l'absence de substrat de Si sur cette zone.*

◇ RÉSULTATS OBTENUS

En utilisant la méthode décrite ci-dessus, nous sommes parvenus à "coller" des B -SWNT à l'extrémité de plusieurs pointes métalliques. La figure 5.6 montre plusieurs sortes d'échantillons obtenus. Globalement, on distingue deux cas de figures lors du collage : soit le B -SWNT a une extrémité libre, soit il se recourbe subitement pour former une nanoboucle à l'apex de la pointe W . Cette boucle peut aussi se former lorsque l'on retire lentement la pointe de la zone "suspendue" après collage.

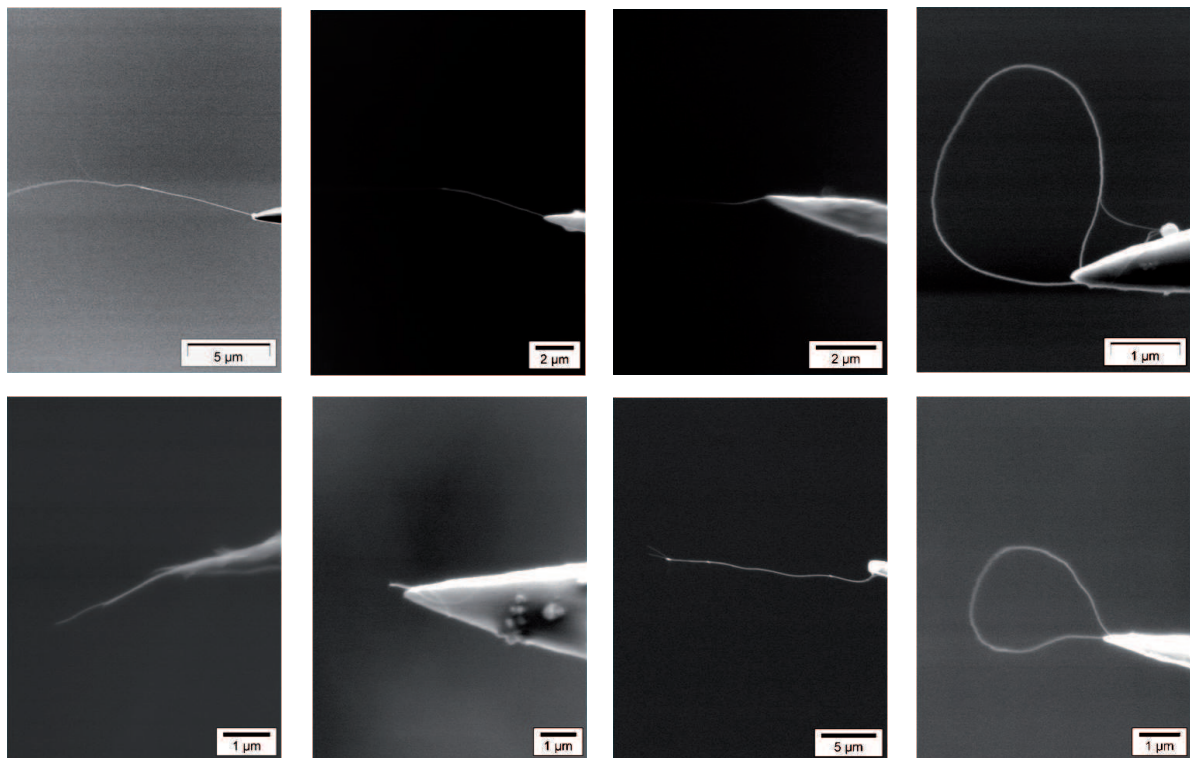


Figure 5.6 – Images MEB de fagots de nanotubes monofeuillets fixés à l’extrémité de pointes W à l’aide de mouvements piézoélectriques nanométriques utilisés à l’intérieur du MEB.

La figure 5.6 montre aussi deux images où les *B*-SWNT s’agglomèrent en faisant une boucle à l’extrémité de la pointe. Comme nous l’avons déjà mentionné, celle-ci se forme soudainement lorsque l’on retire lentement la pointe. Nous avons observé plusieurs fois ce phénomène lors de différents collages. C’est pourquoi nous avons voulu étudier l’influence d’une désorption de champ sur ce type d’échantillon.

5.2.3 Désorption de champ de *B*-SWNT

La désorption de champ consiste à appliquer, sous MEB, une forte tension positive sur la pointe juste après avoir collé un nanotube à son extrémité. L’échantillon contenant les autres *B*-SWNT suspendus est placé en face de la pointe à une distance d’environ 1 mm et relié électriquement à la masse du bâti du MEB.

La figure 5.7 montre l’évolution de la forme d’un fagot de monofeuillets collé sur une pointe W et soumis à une désorption de champ de plus en plus élevée. Lorsque la tension positive appliquée sur la pointe augmente, des charges électrostatiques de plus en plus conséquentes s’accumulent sur la surface de chacun des SWNT, les chargeant positivement

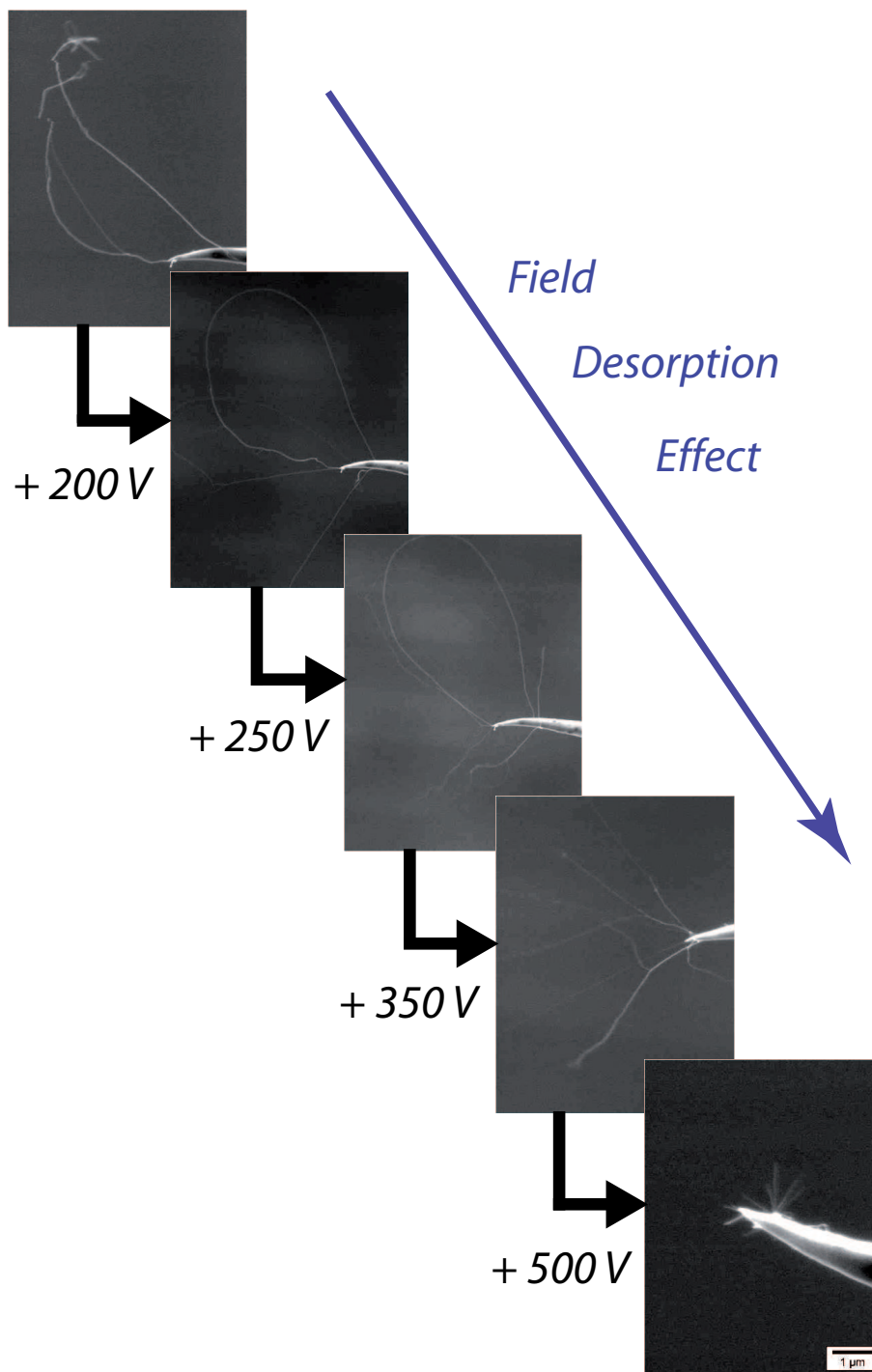


Figure 5.7 – Succession d'images MEB montrant l'éclatement d'un fagot de nanotubes monofeuillets sous désorption de champ. Sous l'effet de fortes tensions, la densité de charge surfacique des nanotubes augmente (identique sur chacun des nanotubes monofeuillets) et engendre une répulsion électrostatique entre les différents SWNT puis leurs destructions progressives.

et entraînent le "défagotage" des *B*-SWNT.

Ce phénomène a été observé récemment par Liu et al [136] lors de la séparation de fagots de SWNT localisés sur des substrats plans de Silicium. Il a été attribué à l'explosion coulombienne. Considérons pour simplifier deux SWNT individuels d'un fagot : avant d'être chargés électrostatiquement, ces nanotubes sont séparés entre eux par une distance de 0,315 nm due à l'énergie de liaison de Van der Waals. Lorsque les SWNT sont positivement chargés, les forces de Van der Waals et de répulsions coulombiennes coexistent simultanément. Les forces positives ainsi créées se distribuent à l'extrémité et sur la surface externe des SWNT.

A l'équilibre, le champ électrique résultant est perpendiculaire à la surface du SWNT et le potentiel électrostatique est identique pour un même élément de surface des deux SWNT. Quand la tension appliquée augmente, la force de répulsion coulombienne devient de plus en plus importante. Une fois une certaine limite franchie (définie par la limite d'instabilité de Rayleigh dans la théorie de l'explosion coulombienne), les forces de Van der Waals vont être annihilées par la répulsion coulombienne. A partir de cette limite, l'augmentation des charges provoquera l'explosion coulombienne et la séparation des SWNT du fagot originel.

Nous avons utilisé la désorption de champ afin d'éclater le fagot de nanotubes mono-parois et diminuer la longueur des SWNT. Ce résultat a été atteint mais malheureusement, nous n'avons pas réussi à obtenir un seul SWNT individuel à l'extrémité de la pointe W ce qui représentait l'objectif prioritaire de cette étude. La dernière image de la figure 5.7 semble montrer un SWNT à l'extrémité de l'une de ces pointes mais la faible longueur de ce SWNT associée à la présence voisine d'autres SWNT ne permettait pas d'utiliser ce substrat pour des études spécifiques sous émission de champ.

5.2.4 Difficultés rencontrées

◇ COLLAGE MWNT SOUS MICROSCOPE OPTIQUE

De nombreuses difficultés ont été rencontrées pendant les différents collages. Sous microscopie optique, le collage a été fortement limité par la résolution de l'appareil. Ainsi seuls les MWNT les plus grands en diamètres sont visibles sous le microscope. A noter aussi que la présence d'adsorbats sur leur surface favorise aussi leur observation par des phénomènes de diffraction.

Une autre contrainte est survenue lors de l'approche de l'extrémité de la pointe W sur l'échantillon contenant les MWNT synthétisés par arc électrique. Ayant la forme d'une poudre, l'échantillon est composé de nanotubes tous en contact les uns avec les

autres. Lorsque que l'on approche la pointe sur l'un d'entre eux, une grande "touffe" de MWNT est subitement arrachée et agglomérée à l'extrémité de la pointe où nous avons préalablement déposé une colle carbonée. Nous avons varié la composition et la préparation de la colle carbonée ainsi que son dépôt sur la pointe métallique pour un résultat final mitigé. Par conséquent, il nous a été très difficile d'obtenir de manière reproductible des substrats avec un seul MWNT collé à l'extrémité de la pointe.

◇ COLLAGE *B*-SWNT SOUS MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE

De même, d'autres contraintes sont apparues lors du collage de *B*-SWNT sous microscopie électronique à balayage. Une fois le contact établi entre le *B*-SWNT et l'extrémité de la pointe métallique, celle-ci est retirée très lentement de l'échantillon et il y avait environ 75% de chance pour que le *B*-SWNT se recourbe sous la forme d'une nanoboucle à l'extrémité (Cf. les 2 images de droite sur la figure 5.6). Cela peut être expliqué par la grande longueur initiale du fagot (indispensable toutefois pour être suspendu entre les deux Silicium composant l'échantillon) qui, une fois collé sur la pointe W, est obligé de se recourber pour assurer sa stabilité. En effet, le *B*-SWNT fixé sur la pointe a une de ses extrémités libre et, sous l'effet du faisceau électronique du MEB, peut se comporter comme un nanorésonateur. Nous avons observé ce phénomène à plusieurs reprises lors de l'acquisition de l'image d'un *B*-SWNT de grande longueur (Cf. figure 5.7 première image où l'on aperçoit le fagot vibrer sous le faisceau). Le faisceau peut charger petit à petit le fagot notamment à son extrémité et l'obliger à se recourber en boucle sur la pointe pour minimiser son énergie de surface.

L'autre contrainte principale que nous avons rencontrée est liée à la fragilité du substrat. Après avoir collé un fagot comme ceux présentés sur la figure 5.6, nous nous sommes rendus compte qu'il disparaissait ou se recourbait sur lui-même suite à un repompage dans l'enceinte du MEB, dans la chambre principale du TEM ou même dans le système sous émission de champ après avoir été parfaitement caractérisé ! De plus, nous nous sommes aussi aperçus que le *B*-SWNT pouvait disparaître simplement par contact d'une pincette sur la pointe métallique. Nous avons même utilisé en permanence un bracelet anti-électrostatique pour limiter l'accumulation des charges sur les nanotubes mais le résultat final a été identique !

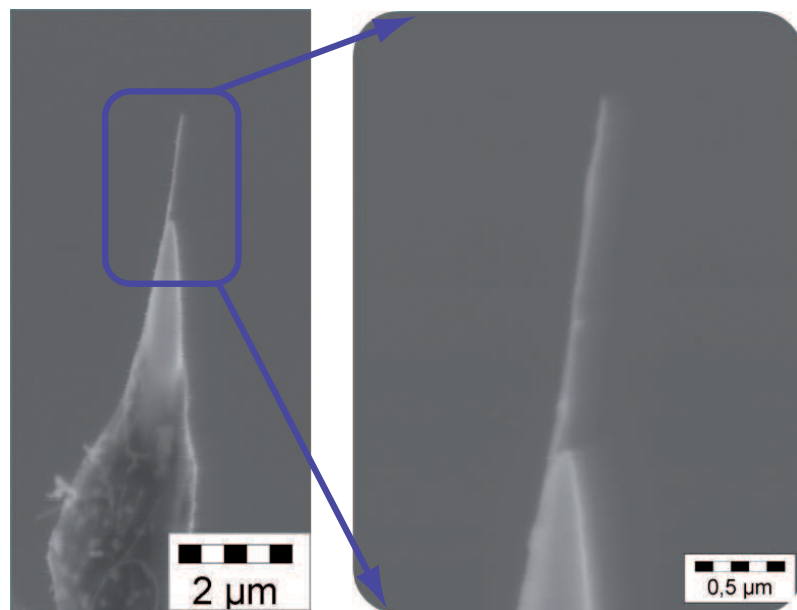


Figure 5.8 – Images MEB d'un MWNT fixé par collage à l'extrémité d'une pointe métallique de Tungstène sous microscopie optique. Les propriétés physiques de cet émetteur de champ seront étudiées en détail dans le chapitre 6.

5.3 Caractéristiques de l'échantillon retenu

Parmi tous les substrats réalisés et présentés sur les figures 5.2 et 5.6, aucun n'est resté en l'état après repompage, manipulation ou caractérisation plus détaillée dans un TEM. L'unique substrat que nous avons pu fabriquer est celui présenté sur la figure 5.8. Il s'agit d'un MWNT synthétisé par arc électrique et fixé à l'extrémité d'une pointe métallique de Tungstène sous microscopie optique. Sa longueur est de $1,422 \mu\text{m}$ pour un diamètre moyen de 40 nm . Nous l'avons aussi caractérisé par HRTEM afin de vérifier sa cristallinité et mettre en évidence des défauts sur toute sa longueur. Le MWNT est composé d'environ 24 parois avec un diamètre interne de l'ordre de $2,1 \text{ nm}$. Les images HRTEM montrent que ces défauts sont peu nombreux le long des parois du MWNT. La figure 5.9 c) montre la forme du MWNT à son extrémité. Malheureusement, l'auto oscillation du MWNT générée par le faisceau électronique du TEM à ce grossissement ne nous a pas permis d'obtenir une image plus précise. Nous avons tout de même observé l'absence de défauts majeurs à l'extrémité du MWNT.

Finalement, l'orientation géométrique de ce MWNT sur l'axe de la pointe métallique, sa caractérisation détaillée et sa robustesse nous ont amené à considérer ce substrat comme un émetteur de champ idéal pour étudier ses propriétés physiques sous émission de champ (Chapitre 6).

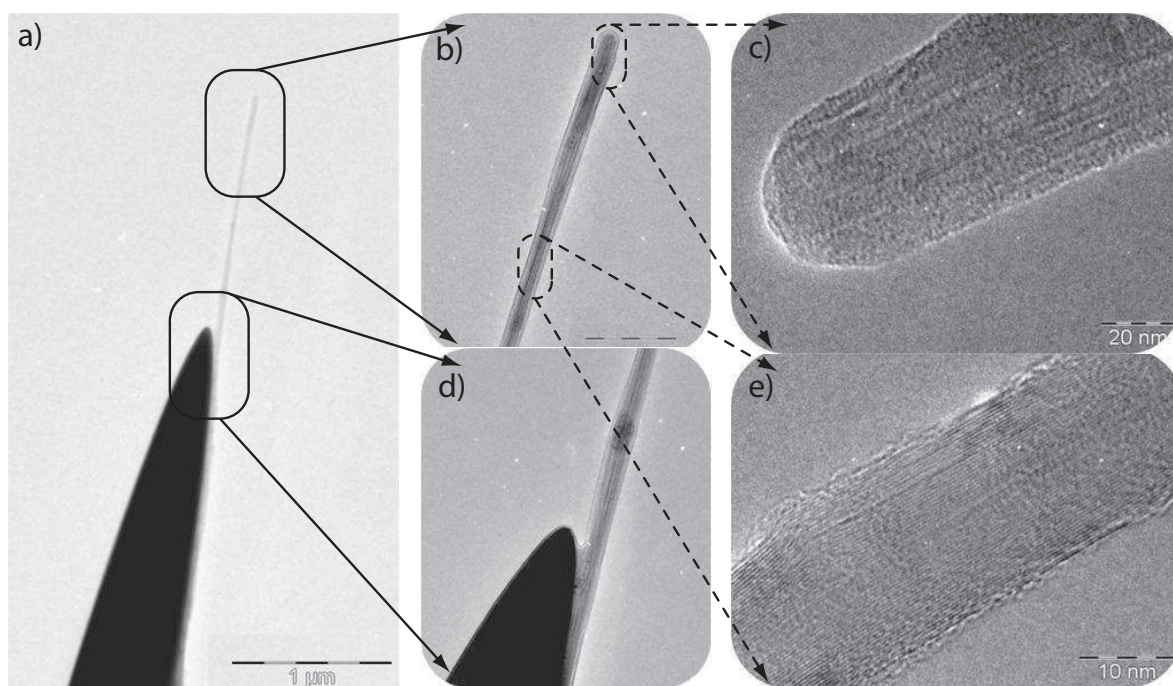


Figure 5.9 – Images HRTEM du MWNT présenté sur la figure 5.8. L'image 5.9 e) met en évidence 24 feuillets graphitiques pour un diamètre externe final moyen de 40 nm alors que l'image 5.9 c) montre l'extrémité du nanotube qui n'a pas pu être focalisée correctement à cause de l'auto-oscillation du MWNT sous le faisceau électronique du TEM.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les différentes techniques expérimentales développées par notre équipe, pour élaborer des substrats adaptés à nos études sous émission de champ. Ces substrats consistent en la fabrication de pointes de Tungstène au bout desquelles sont collés des nanotubes de carbone individuels.

Nous avons développé 2 protocoles différents pour cela :

- Collage, sous microscopie optique, de nanotubes de carbone multifeuillets synthétisés par arc électrique.
- Collage, sous microscopie électronique, de fagots de nanotubes de carbone mono-feuillets synthétisés par CVD. Ici, le collage est effectué à l'aide d'un nanomanipulateur piézoélectrique.

Lors de ces collages, nous avons aussi pu observer et décrire l'effet d'une désorption de champ sur des fagots de nanotubes mono-parois.

Pour chacune des différentes techniques expérimentales ayant pour objectif commun la fabrication d'un émetteur de champ idéal, nous avons évoqué les principales difficultés rencontrées.

Enfin une dernière partie a été consacrée à la caractérisation détaillée, par microscopie électronique à balayage et en transmission à haute résolution, des paramètres structuraux et géométriques du nanotube multifeuillet que nous avons retenu pour étudier son comportement sous émission de champ dans le dernier chapitre de ce manuscrit.

CARACTÉRISATION DÉTAILLÉE D'UN MWNT INDIVIDUEL SOUS ÉMISSION DE CHAMP

Sommaire

6.1	Introduction	154
6.2	Dispositif expérimental	154
6.3	A la découverte du nanotube	156
6.4	Diagrammes FEM du nanotube après désorption thermique	157
6.5	Vibration du nanotube sous émission de champ	158
6.6	Le nanotube a-t-il disparu ?	160
6.7	Comportement Fowler Nordheim du nanotube : mesure de courbes I-V	161
6.8	Déviations de la courbe Fowler-Nordheim à très faibles courants I_{FE} avec la température	163
6.8.1	Description du channeltron	163
6.8.2	Continuité de la courbe Fowler-Nordheim à courants I_{FE} très faibles	164
6.8.3	Analyse des résultats	165
6.9	Mesures de distribution d'énergie	166
6.9.1	Un moyen d'accès à plusieurs paramètres physiques du nanotube	166
6.9.2	Comparaison des spectres énergétiques entre un adsorbat et le nanotube	169
6.9.3	Distribution énergétique du nanotube dans son état propre	171
6.9.4	Mise en évidence de l'augmentation de la température à l'extrémité du nanotube pour un fort champ électrique	172
6.9.5	Etude des distributions énergétiques lors de chauffages thermiques contrôlés au niveau du substrat	175
6.10	Etudes préliminaires de photoémission de champ	179
6.11	Conclusion	183

6.1 Introduction

Ce chapitre présente les premières observations, mesures et analyses obtenues sur un nanotube de carbone multifeuillet (MWNT) individuel par émission de champ. Le nanotube utilisé est celui qui a été présenté en détail à la fin du chapitre précédent. Après avoir décrit le dispositif expérimental, nous exposerons différents diagrammes FEM obtenus à partir du nanotube et montrerons le comportement de la caractéristique courant-tension (Représentation de Fowler-Nordheim) mesurée à température ambiante. En utilisant un channeltron ou compteur d'électrons, nous étudierons ensuite la dépendance en température du comportement du nanotube à très faible courant sur les courbes Fowler-Nordheim. Des mesures de distribution en énergie seront également présentées afin d'estimer la variation de température à l'extrémité du nanotube en fonction de la température appliquée à sa base. Enfin, nous détaillerons l'appareillage expérimental et les tous premiers résultats établis lors de mesures de photoémission de champ sur ce nanotube.

6.2 Dispositif expérimental

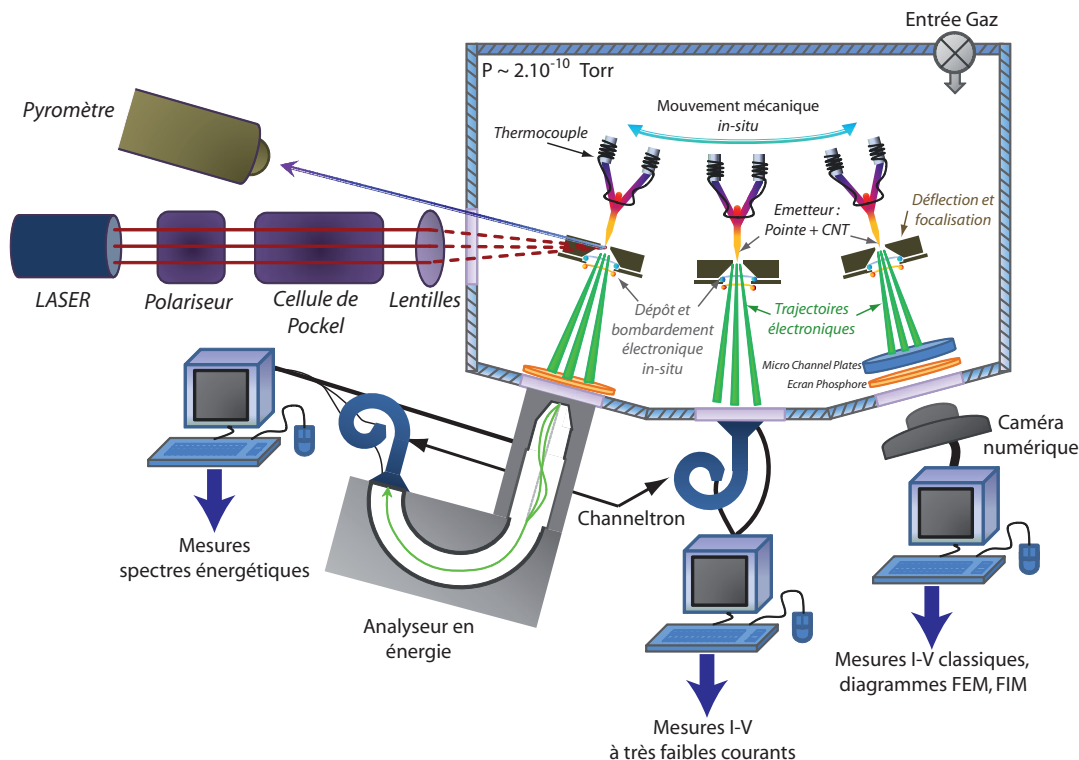


Figure 6.1 – Représentation schématique de l'installation expérimentale pour la caractérisation détaillée du MWNT sous émission de champ.

Le dispositif expérimental utilisé tout au long de ce chapitre est présenté sur la figure 6.1. Il présente de nombreuses similitudes avec le dispositif conçu pour la synthèse *in-situ* de nanotubes sous émission de champ (Cf. Chapitre 3) à l'exception près qu'il propose d'autres installations spécifiques permettant de caractériser l'émetteur de manière beaucoup plus précise.

Afin de limiter la présence d'adsorbats à la surface émettrice du nanotube, le système est pompé à environ 2.10^{-10} Torr à l'aide d'une pompe ionique et d'un ensemble composé de deux pompes Turbo couplées à une pompe à palette. Ce système possède aussi un filament de Titane chauffé avant chaque manipulation par un courant de 25 A pendant 10 secondes environ. L'intérêt de ce filament est de neutraliser et fixer les dernières molécules résiduelles présentes dans le système UHV. Similairement au microscope à émission de champ déjà présenté précédemment, le dispositif est étuvé après chaque changement d'échantillon en suivant une procédure optimale (Cf. Chapitre 3).

La 'tête d'émission', comprenant l'émetteur 'pointe W + nanotube', est composée d'une embase en céramique et en inox sur laquelle sont soudés 2 fils de Tungstène ($\phi_W = 125\mu m$). Ces fils ont la forme d'un "V" à la pointe duquel est soudé un tube de Ni placé dans l'axe principal de symétrie de la 'tête d'émission'. Ce tube de Ni a une longueur d'environ 4 mm, un diamètre externe $\phi_{ext} = 400 \mu m$ et un diamètre interne $\phi_{int} = 200 \mu m$. La pointe W avec le nanotube collé à son extrémité est insérée dans ce tube de Ni. Sur la surface externe du tube de Ni est soudé un thermocouple de NiCr qui mesure en continu la température à la base de la pointe W. En utilisant cette configuration géométrique et ces différents matériaux, nous pouvons aisément changer d'émetteur ou le déplacer pour des observations complémentaires en microscopie électronique à balayage. En revanche, il est impossible d'établir une température supérieure à $1450^\circ C$ sur la pointe W et par conséquent à la base du nanotube car cette valeur correspond au point de fusion du tube de Nickel.

Autour et à quelques millimètres de l'échantillon se trouvent quatre quadrupôles polarisés à une tension d'extraction V_B . Le potentiel sur chacun des déflecteurs peut être ajusté de façon symétrique pour modifier la trajectoire des électrons émis par la pointe. Similairement au dispositif précédent, deux boucles circulaires peuvent être ajoutées sur la 'tête d'émission' : l'une pour évaporer *in-situ* de la matière (Ni, Cr, etc) et une autre pour la réalisation de bombardement électronique. Enfin, cette installation possède une bride en éventail qui permet de pivoter mécaniquement la 'tête d'émission' afin de la positionner face à trois types de détecteurs :

- Le premier détecteur est constitué d'un MicroChannel Plate et d'un écran phosphore. Le diagramme FEM obtenu sur l'écran phosphore est enregistré à l'aide d'une

caméra numérique et transféré sur un écran d'ordinateur via une interface d'acquisition. Parallèlement à ces observations, nous pouvons mesurer simultanément la tension d'émission V_{FE} et le courant d'émission de champ I_{FE} pour réaliser des courbes courant-tension de type Fowler-Nordheim.

◦ Le deuxième détecteur a été ajouté au dispositif permettant de mesurer de très faibles courants I_{FE} inférieurs à 1 pA, valeur minimale mesurable par nos appareils de mesure conventionnels type Keithley. Il est composé d'un channeltron polarisé par une différence de potentiel de 1300 V entre son entrée et sa sortie. Nous 'comptons' alors les électrons qui arrivent successivement à la sortie du channeltron et en mesurant le temps de parcours moyen, nous pouvons calculer des courants d'émission I_{FE} pour différentes tensions V_{FE} qui atteignent des valeurs minimales jusqu'à $0,5 \cdot 10^{-19} A$.

◦ Un troisième détecteur est constitué d'un écran phosphore percé d'une petite ouverture circulaire (trou sonde) servant d'entrée à un analyseur en énergie lui-même constitué d'un channeltron à sa sortie. Cet analyseur nous permet de mesurer des spectres énergétiques provenant d'une zone nanométrique de l'émetteur avec une résolution de 20 meV. La combinaison du déplacement mécanique de l'émetteur et de l'ajustement électrostatique permet un bon alignement du faisceau électronique avec l'analyseur.

Enfin un système d'entrée de gaz permet l'introduction d'une pression contrôlée d'argon, d'azote, d'oxygène, etc, pour des traitements *in-situ* ou pour l'observation de diagrammes FIM (Field Ion Microscopy). Plusieurs hublots permettent d'observer l'échantillon pendant l'émission de champ pour des mesures pyrométriques par exemple. Notamment l'un d'entre eux est adéquat pour introduire un faisceau laser dans le système expérimental et irradier l'extrémité de la pointe W où est localisé le nanotube.

6.3 A la découverte du nanotube

Identiquement aux observations faites sur nos substrats pendant la croissance *in-situ* des nanotubes, les premières mesures expérimentales mettent en évidence un comportement instable du courant I_{FE} de l'émetteur en fonction du temps, des courbes Fowler-Nordheim non linéaires et des diagrammes FEM qui font apparaître des tâches circulaires fluctuantes et non représentatives de la véritable surface émettrice du nanotube. Ceci est caractéristique d'adsorbats à la surface du nanotube.

Par conséquent, un long travail de désorption thermique a été apporté afin de 'dégazer' localement les adsorbats présents à l'extrémité du nanotube multifeuillet. Ceci a été réalisé en chauffant progressivement la pointe W par effet Joule avec un courant continu pendant une durée variable. Lors de cette manipulation, nous arrêtons volontairement

l'observation du diagramme FEM. A chaque fin de cycle de chauffage, le diagramme FEM est à nouveau visualisé afin de constater l'évaporation progressive des adsorbats.

Cette manipulation se poursuit jusqu'à l'obtention d'un diagramme FEM faisant apparaître une signature particulière du MWNT couplé à une stabilité dans le temps du courant d'émission de champ et à la mesure de courbes Fowler-Nordheim linéaires sur une large gamme de I_{FE} .

6.4 Diagrammes FEM du nanotube après désorption thermique

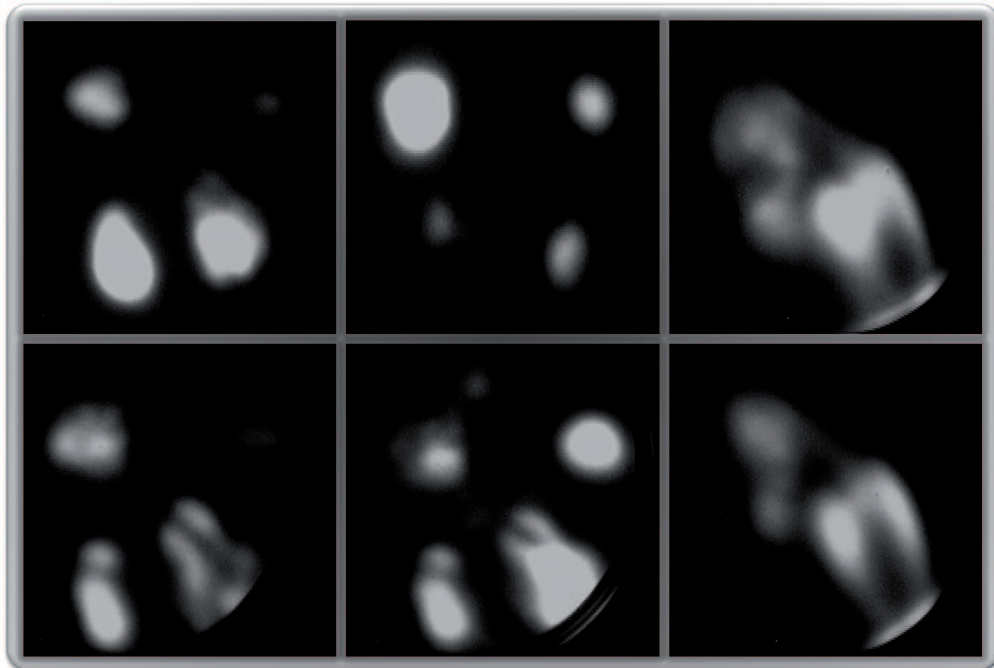


Figure 6.2 – *Visualisation de quelques diagrammes FEM stables obtenus sur le MWNT présenté dans ce chapitre après avoir procédé à plusieurs désorptions thermiques.*

La figure 6.2 montre plusieurs formes du diagramme FEM obtenu sur le nanotube multifeuillet. Ces diagrammes présentent des similitudes avec les résultats obtenus sur des MWNT dans des conditions similaires [124, 111]. Les clichés présentés ont été obtenus pour différentes tensions d'émission. Les premiers diagrammes FEM que nous observons sur l'écran phosphore sont obtenus lorsque le courant I_{FE} atteint une valeur de 15 pA environ (l'ensemble MCP + écran phosphore étant polarisé à 0/1000/1400 V). La tension correspondante que nous avons mesurée est alors de $V_{FE} = -260$ V, en accord avec les valeurs théoriques calculées pour l'émission de champ d'un nanotube individuel

dans cette configuration géométrique (Cf. Chapitre 2).

6.5 Vibration du nanotube sous émission de champ

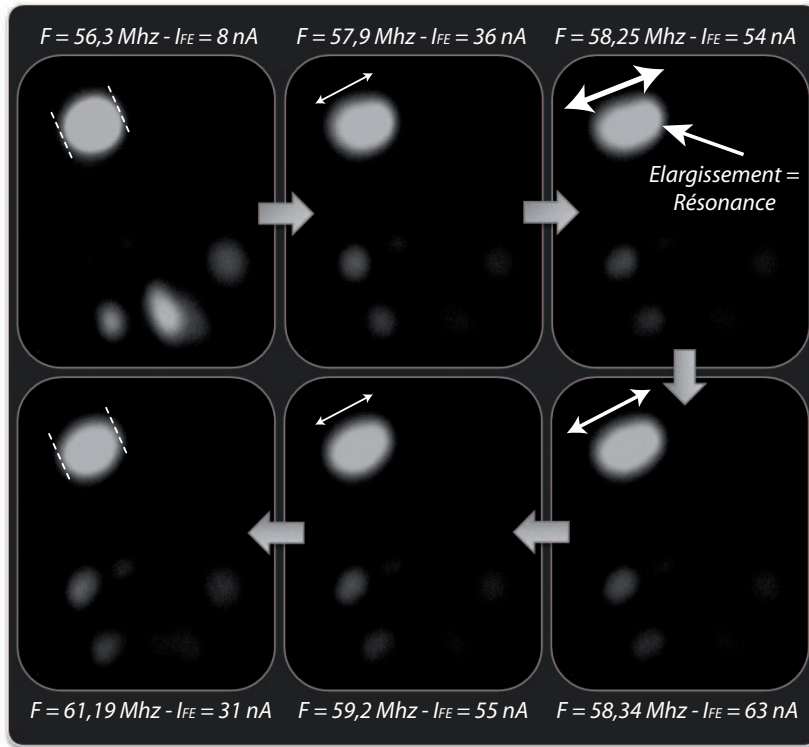


Figure 6.3 – Observation de la vibration du MWNT sous émission de champ. Le courant d'émission I_{FE} , proportionnel à la déformation du nanotube avec le facteur d'amplification β , varie fortement au voisinage de la résonance principale du nanotube.

De nombreux éléments tels que la tension faible d'émission V_{FE} , la bonne stabilité du courant I_{FE} dans le temps ou encore la forme particulière du diagramme FEM nous font présager que l'émission électronique provient de l'extrémité de la calotte sphérique du MWNT. Afin d'appuyer encore plus ces hypothèses, une autre manipulation expérimentale a été réalisée sur l'échantillon. Elle consiste à appliquer une tension sinusoïdale de fréquence et d'amplitude variables pour étudier la vibration du MWNT à sa fréquence de résonance. Le signal en fréquence est imposé généralement sur les quatre déflecteurs alors que la tension d'émission V_{FE} est appliquée sur l'émetteur. En plaçant la 'tête d'émission' en face du MCP et de l'écran phosphore, nous devons observer le diagramme FEM du nanotube qui s'élargit autour de sa position d'équilibre lorsque ce dernier entre en résonance.

La figure 6.3 montre l'évolution du diagramme FEM du nanotube autour d'une fré-

quence de résonance observée égale à 58,27 MHz. On constate un élargissement de certaines tâches composant le diagramme FEM lorsque la fréquence appliquée avoisine les 57,9 MHz. Lors de cette étude, nous avons appliqué une composante continue de 1 V sur le signal sinusoïdal. Parallèlement à ces observations, nous avons mesuré une forte variation du courant I_{FE} au voisinage de la fréquence de résonance. En effet, lorsque le MWNT entre en résonance, son facteur d'amplification β varie puisque que ce dernier est proportionnel à la longueur L de l'émetteur et plus particulièrement à L_Z définie comme étant la composante suivant la droite (Oz), passant par l'axe principal de symétrie de la pointe Tungstène. Lorsque le MWNT se met à vibrer, sa structure se déforme et par conséquent la grandeur L_Z change constamment. Nous observons alors une forte variation du courant I_{FE} au voisinage de la fréquence de résonance ($I_{FE} \propto F \propto \beta \propto L_Z$).

Connaissant la géométrie du MWNT (rayon, longueur, section) et en le modélisant en première approximation par une poutre simple encastree à sa base et libre à son extrémité, nous pouvons estimer le module d'Young E_y de l'émetteur. Le premier mode de vibration du nanotube peut être exprimé par la relation suivante :

$$f_n = \frac{\beta_1^2}{2\pi} \frac{1}{L^2} \sqrt{\frac{E_y I}{\rho S_c}} \quad (6.1)$$

où β_1 est une constante égale à 1,875, L étant la longueur du MWNT, I le moment quadratique du nanotube égal à $\frac{\pi(D_{ext}^4 - D_{int}^4)}{64}$ (D_{ext} et D_{int} étant respectivement le diamètre externe et interne du MWNT), ρ la masse volumique du graphite ($\rho = 2200 \text{ Kg.m}^{-3}$) et S_c la section du nanotube égale à $\frac{\pi(D_{ext}^2 - D_{int}^2)}{4}$. Dans notre cas, nous avons calculé un module d'Young de 0,5 GPa. Bien que cette valeur ait déjà été mesurée expérimentalement par Treacy et al. [137], nous nous attendions à obtenir une valeur de E_y de l'ordre de 50 GPa pour ce type de MWNT synthétisé par arc électrique [55]. En effet, des études complémentaires menées par notre équipe sur des MWNT de longueurs similaires ont permis d'obtenir des fréquences de resonance d'une dizaine de MHz pour le premier mode et d'aboutir à un module d'Young autour de la cinquantaine de GPa.

Par ailleurs, une autre propriété du nanotube doit être observée lorsque celui-ci entre en résonance sous émission de champ : il s'agit de l'effet de "pulling" [138]. Lorsqu'on applique une tension d'émission V_{FE} variable sur le nanotube et qu'on observe l'évolution de son premier mode de résonance, nous devons visualiser la résonance du nanotube qui se déplace vers les hautes fréquences lorsque la tension V_{FE} est de plus en plus élevée. Ceci est dû au fait que le nanotube ressent une force électrostatique de plus en plus conséquente, proportionnelle à V_{FE}^2 , qui va le "tirer" et modifier sa fréquence de résonance. Nous ne sommes pas parvenus à détecter l'effet de "pulling" avec ce MWNT, c'est pourquoi

nous pensons que la vibration présentée sur la figure 6.3 correspond très probablement à une résonance de cavité qui apparaît lorsque certaines pièces du dispositif expérimental entrent en résonance simultanément.

6.6 Le nanotube a t-il disparu ?

Les observations et analyses présentées ci-dessus peuvent laisser supposer que le nanotube a disparu de l'extrémité de la pointe Tungstène puisque la résonance observée est incompatible avec les caractéristiques géométriques du nanotube. Il a été démontré que la manipulation qui consiste à faire vibrer le MWNT sous FEM et celle qui lui est associée ("pulling") sont deux techniques expérimentales qui permettent d'établir clairement la présence ou non du nanotube [138]. Pourtant, ces résultats sont à débattre dans notre cas expérimental puisque la forme et la stabilité des diagrammes FEM couplées à une tension d'émission V_{FE} d'extraction faible et toujours constante (en moyenne de l'ordre de -260 V) laissent penser que le MWNT est toujours présent à l'apex de la pointe.

C'est pourquoi nous avons décidé de poursuivre les caractérisations physiques de ce 'nouvel' émetteur notamment avec les mesures de courbes Fowler-Nordheim et de distributions en énergie. Mais ce n'est qu'à la fin de toutes ces études que l'échantillon a été sorti du système UHV pour réaliser une nouvelle observation par microscopie électronique à balayage. Ce choix est d'autant plus justifié du fait que l'ensemble "pointe + MWNT" se fragilise après de nombreux traitements thermiques successifs sous émission de champ et que la manipulation de ce substrat de même que la répétition de pompages réguliers dans un MEB ou TEM augmentent les chances de détruire irrémédiablement le nanotube.

Cependant, afin de mieux comprendre les résultats présentés pour la suite de ce chapitre, nous exposons sur la figure 6.4 la forme de ce 'nouvel' émetteur après observation par microscopie électronique à balayage. La comparaison entre les figures 6.4 **c)** et 6.4 **e)** montre clairement le changement radical de la forme du MWNT. Celui-ci est toujours présent à l'extrémité de la pointe avec un diamètre du même ordre de grandeur qu'initialement ce qui explique les faibles tensions V_{FE} détectées. En revanche, le MWNT s'est nettement rétréci et la comparaison entre les figures 6.4 **a)** et 6.4 **b)** semble montrer que le MWNT s'est sectionné aux abords de deux oignons carbonés présents au départ sur la structure du MWNT à environ 250 nm de la surface de contact entre le nanotube et la pointe. Ces oignons carbonés étaient déjà présents initialement sur le MWNT, ils se sont formés lors de sa synthèse par arc électrique. Un cliché HRTEM de l'un de ces oignons est présenté sur la figure 6.4 **d)**.

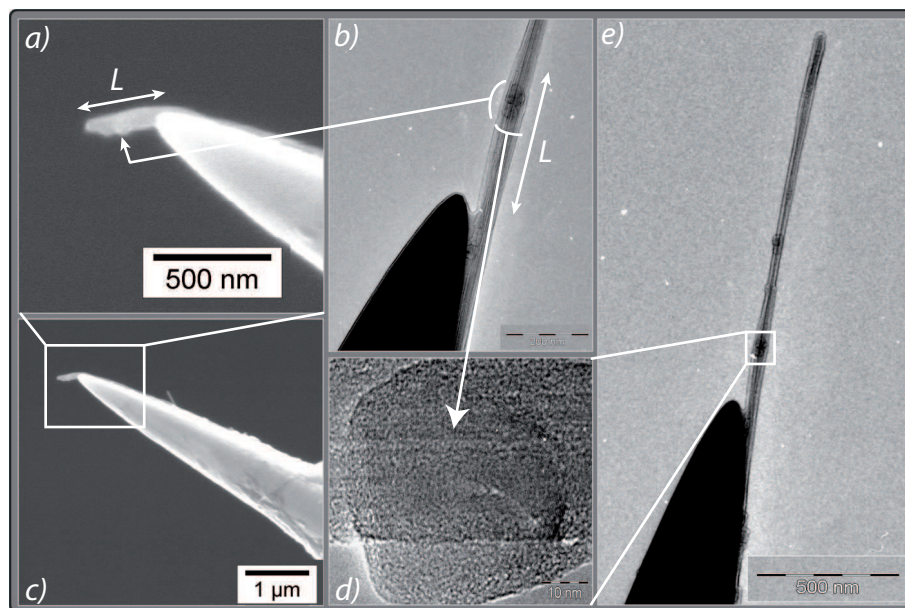


Figure 6.4 – Comparaison d’images par microscopies électroniques après (clichés a) et c)) et avant (clichés b), d) et e)) caractérisations sous FEM. Les images montrent que le MWNT s’est sectionné lors des toutes premières mesures sous émission de champ dans le système UHV.

Avec les images MEB, nous pouvons estimer les nouveaux paramètres géométriques du MWNT : une longueur L moyenne de 285 nm (au lieu des 1,422 μm initiaux) et un diamètre externe de 62 nm environ. Avec ces nouvelles dimensions, il apparaît maintenant évident qu’il est impossible d’observer la résonance du premier mode du nanotube car les estimations de calculs montrent que la fréquence de résonance doit se situer aux alentours du GHz. Toutefois, les diagrammes FEM montrés précédemment correspondent à l’émission d’électrons extraits de l’extrémité de cet émetteur car dès les premières études réalisées sur cet échantillon, nous n’avons pas observé de variation brutale de la tension d’émission V_{FE} . Il est donc fort probable que le MWNT s’est sectionné lorsque nous avons placé la pointe W dans le tube de Ni ou même lors de la mise en route du pompage UHV de notre système comme nous l’avons déjà observé précédemment avec les nanomanipulations réalisées dans un MEB (Cf. Chapitre 5).

6.7 Comportement Fowler Nordheim du nanotube : mesure de courbes I-V

Un autre aspect fondamental de l’émission sous champ du nanotube est sa caractéristique courant-tension. La figure 6.5(a) représente la variation du courant d’émission

I_{FE} mesuré en fonction de la tension V_{FE} appliquée. Sur la figure 6.5(b) est représentée la courbe de Fowler-Nordheim correspondante. Dans les deux cas, nous avons mesuré le courant I_{FE} pendant la montée puis la descente en tension afin de vérifier la stabilité du nanotube en émission de champ. Dans la représentation Fowler-Nordheim ($\ln(I/V^2) = f(1/V)$), nous obtenons une droite linéaire conformément à la théorie où le courant est exponentiellement proportionnel à la tension appliquée. Le coefficient directeur α_{FN} de cette droite est proportionnel à $\frac{\phi^{3/2}}{\beta}$. En supposant un travail de sortie $\phi = 4,7 \text{ eV}$ (valeur moyenne pour un MWNT), nous avons mesuré un facteur d'amplification de champ β de l'ordre de $2,18.10^6 \text{ m}^{-1}$ en accord avec les simulations électrostatiques faites avec le logiciel CPO.

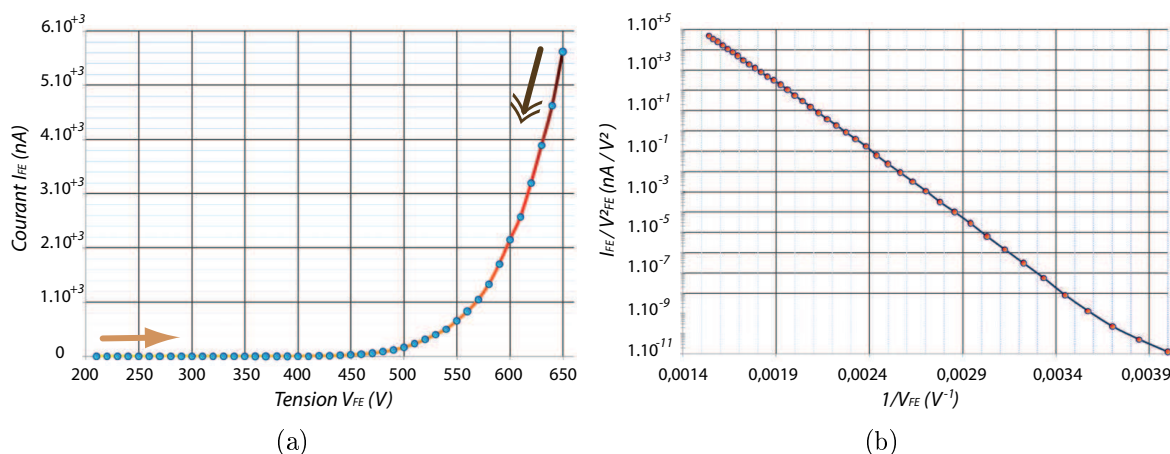


Figure 6.5 – *Caractéristiques courant-tension du MWNT sous émission de champ. a) Représentation linéaire $I_{FE} = f(V_{FE})$ b) Représentation Fowler-Nordheim $I_{FE}/V_{FE}^2 = f(1/V_{FE})$ du MWNT pour une gamme de courant allant de 0,1 pA à 6 μ A.*

Le fait de mesurer une droite sur la représentation de Fowler-Nordheim signifie que le MWNT est de bonne qualité structurale avec très peu d'adsorbats localisés sur sa surface émettrice. Cependant, contrairement à de nombreux travaux publiés dans ce domaine¹, cette mesure ne peut être validée que si elle est répétitive dans le temps et surtout si elle reste valable sur une large gamme de courants-tensions. C'est la raison pour laquelle nous avons accordé une attention particulière à mesurer des courbes Fowler-Nordheim sur une grande amplitude de courant I_{FE} . La figure 6.5(b) présentée a été obtenue en faisant varier la tension d'émission V_{FE} appliquée sur la pointe de -210 V à -650 V ce qui correspond à des courants de 0,1 pA à 6 μ A et par conséquent à la représentation d'une courbe Fowler-Nordheim définie sur 16 ordres de grandeurs en ordonnée. Nous avons

1. Voir pour exemple Seelaboyina et Al., "Enhanced field emission of thin multiwall carbon nanotubes by electron multiplication from microchannel plate", *Applied Physics Letters*, Vol. **88** 194104 (2006)

donc réussi à étudier le comportement et la stabilité du MWNT sur une large gamme de courant d'émission de champ.

6.8 Déviation de la courbe Fowler-Nordheim à très faibles courants I_{FE} avec la température

6.8.1 Description du channeltron

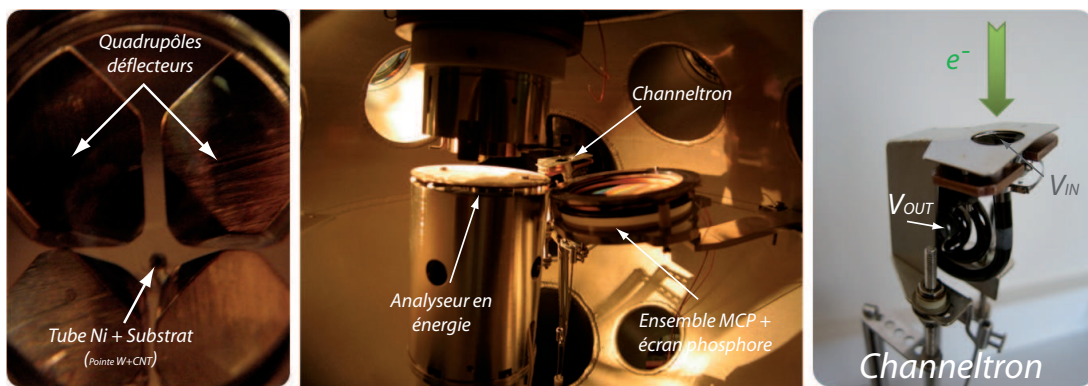


Figure 6.6 – Vues d'intérieur du système sous émission de champ. Au centre : vue d'ensemble. A gauche : vue détaillée du support du substrat et des quatre défecteurs quadripôlaire. A droite : vue détaillée du channeltron pour les mesures à faibles courants.

Nous avons ajouté au dispositif expérimental, et plus particulièrement en face de la 'tête d'émission', un ensemble composé de passages électriques et d'un channeltron permettant de mesurer de très faibles courants d'émission de champ dans une gamme allant de $0,5 \cdot 10^{-19}$ A à environ 50 pA. Une vue détaillée du channeltron (ou Electron Counter) est présentée sur l'image de droite de la figure 6.6. En appliquant une différence de potentiel entre l'entrée du channeltron (V_{IN}) et sa sortie (V_{OUT}), nous 'comptons' alors les électrons ayant une énergie cinétique suffisante pour atteindre la sortie du channeltron. Nous accédons à la mesure du courant d'émission de champ I_{FE} correspondant avec la relation suivante :

$$I_{FE} = \frac{Ne}{\tau} \quad (6.2)$$

où N est le nombre d'électrons détectés par le channeltron, e la charge de l'électron et τ le temps de comptage des électrons compris dans un intervalle d'énergie cinétique choisi par l'expérimentateur.

Avec ce dispositif, il est possible d'étudier à très faibles courants la variation de l'intensité du courant en fonction de la température appliquée sur le substrat et la déviation sur les courbes Fowler-Nordheim correspondantes.

6.8.2 Continuité de la courbe Fowler-Nordheim à courants I_{FE} très faibles

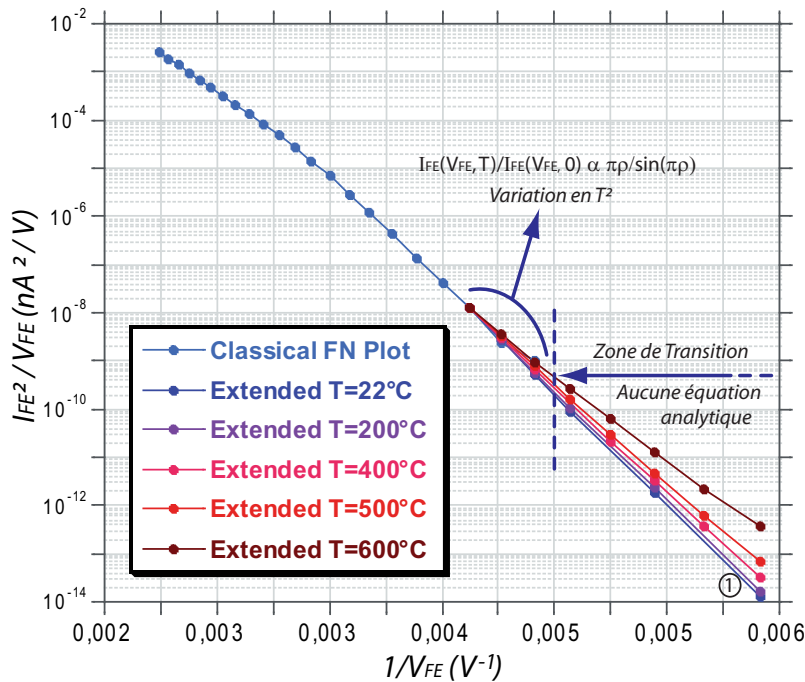


Figure 6.7 – Continuité de la courbe I - V en représentation Fowler-Nordheim obtenue en utilisant un channeltron pour les mesures à très faibles courants I_{FE} . La courbe met en évidence l'influence de la température appliquée à la base du nanotube sur la déviation des courbes Fowler-Nordheim correspondantes à très faibles courants. Courant minimal mesuré : $0,5 \cdot 10^{-19}$ A (Point n°1 sur la figure)

La figure 6.7 montre la superposition de la courbe Fowler-Nordheim (FN) obtenue à température ambiante (en bleu clair) avec celles mesurées à différentes températures avec le channeltron à très faibles courants. L'amplitude des courants mesurés avec le channeltron varie de $0,5 \cdot 10^{-19}$ A à 50 pA environ. La figure met en évidence la déviation de la courbe FN en fonction de la température appliquée à l'extrémité de la pointe de Tungstène et donc à la base du nanotube pour des tensions $V_{FE} \leq -240$ V. Nous pouvons remarquer qu'avec l'utilisation du channeltron, nous augmentons la continuité de la courbe FN classique (à $T = 22^\circ\text{C}$) en la prolongeant sur plus de 6 ordres de grandeurs par rapport à la valeur du courant en ordonnée.

6.8.3 Analyse des résultats

Avec ces données expérimentales, nous pouvons étudier le terme supplémentaire dans l'équation de Fowler-Nordheim à $T \neq 0$ Kelvin (terme qui traduit l'apport d'énergie thermique au système) et qui multiplie la densité de courant Fowler-Nordheim classique obtenue à $T=0$ Kelvin selon la relation :

$$\frac{J_{TFN}(V_{FE}, T)}{J_{FN}(V_{FE}, 0)} = \frac{\pi\rho}{\sin(\pi\rho)} \simeq 1 + \frac{1}{6}(\pi\rho)^2 \simeq 1 + \frac{1}{6} \left(\frac{2\pi k_B t(y_0) \sqrt{2m\phi}}{e\hbar\beta V_{FE}} \right)^2 T^2 \quad (6.3)$$

avec $\rho = \frac{k_B T}{d}$, $d = \frac{e\hbar\beta V_{FE}}{2t(y_0)\sqrt{2m\phi}}$, $t(y_0) \approx 1,049$.

Il faut préciser que cette relation n'est valable que si elle vérifie la condition :

$$\rho = 9,22 \cdot 10^{+3} \sqrt{\phi} \frac{T}{\beta V_{FE}} \leq 0,7 \quad (6.4)$$

soit approximativement

$$\frac{J_{TFN}(V_{FE}, T)}{J_{FN}(V_{FE}, 0)} = \frac{I_{FE}(V_{FE}, T)}{I_{FE}(V_{FE}, 0)} \leq 5 \quad (6.5)$$

Chaque point mesuré avec le channeltron sur la figure 6.7 correspond à une tension V_{FE} fixée. Par conséquent, nous pouvons tracer, pour chacune des tensions V_{FE} imposées, l'évolution du rapport $I_{FE}(T)/I_{FE}(0)$ en fonction de la température appliquée et vérifier si ce rapport est proportionnel à T^2 comme cela a été montré ci-dessus. A première vue, les résultats présentés sur la figure 6.8 semblent montrer ce comportement mais si nous essayons d'ajuster les courbes expérimentales avec une fonction en T^2 , nous nous rendons compte que seule la courbe obtenue avec une tension V_{FE} de -230 V justifie cette dépendance quadratique. Par ailleurs, nous remarquons que les 2 courbes mesurées avec le channeltron aux tensions d'émission les plus faibles possibles avec ce nanotube ($V_{FE}=-170$ et -190 V) révèlent un rapport $I_{FE}(T)/I_{FE}(0) \geq 5$ pour des températures $T \geq 800$ K. L'équation (6.3) ne peut être applicable pour ces deux courbes et c'est aussi la raison pour laquelle leur comportement ne varie pas en T^2 .

Avec ces observations et analyses, nous pouvons établir une conclusion sur la représentation Fowler-Nordheim de ce nanotube sous émission de champ : les 3 premiers points mesurés avec le channeltron qui correspondent à des tensions d'émission respectives de $V_{FE}=-250$, -240 et -230 V, vérifient l'équation (6.3) et la variation en T^2 . Les autres points

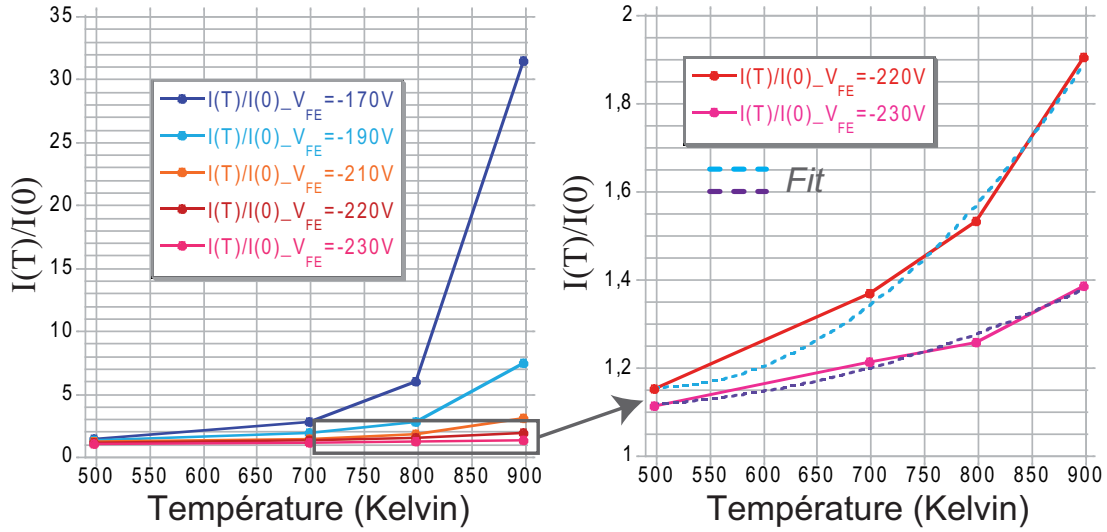


Figure 6.8 – Evolution du rapport $I(T)/I(0)$ en fonction de la température appliquée à la base du nanotube pour une tension V_{FE} fixée. L'image de droite montre que seule la courbe obtenue à $V_{FE} = -230 V$ permet de justifier la dépendance quadratique du courant I_{FE} mesuré en fonction de la température T .

correspondant à des tensions $V_{FE} < -230 V$ ne satisfont pas l'équation (6.3) et par conséquent ne peuvent être décrits par une solution analytique. Nous pouvons en déduire que nous avons mesuré expérimentalement le courant d'émission qui provient de la zone de transition entre le régime classique d'émission de champ et le régime d'émission thermo-électronique du nanotube. Ce résultat est encore plus justifié lorsque nous comparons les valeurs estimées du champ électrique F dans ce régime de transition et les simulations présentées dans le chapitre 2 (Voir notamment la figure 2.3) qui permettent de localiser la zone interdite de transition pour un champ F et une température T fixée de l'émetteur. La comparaison entre ces données expérimentales et théoriques montre clairement que nous nous situons dans ce régime de transition.

6.9 Mesures de distribution d'énergie

6.9.1 Un moyen d'accès à plusieurs paramètres physiques du nanotube

Nous avons présenté dans le chapitre 2 l'expression de la densité de courant $J_{FN}(E)$ en fonction de l'énergie des électrons émis et avons montré que les courbes de distribution énergétique correspondantes (TED) étaient proportionnelles à la valeur du champ F (et donc de V_{FE}) et à la température T_{NT} induite par effet Joule à l'extrémité de la

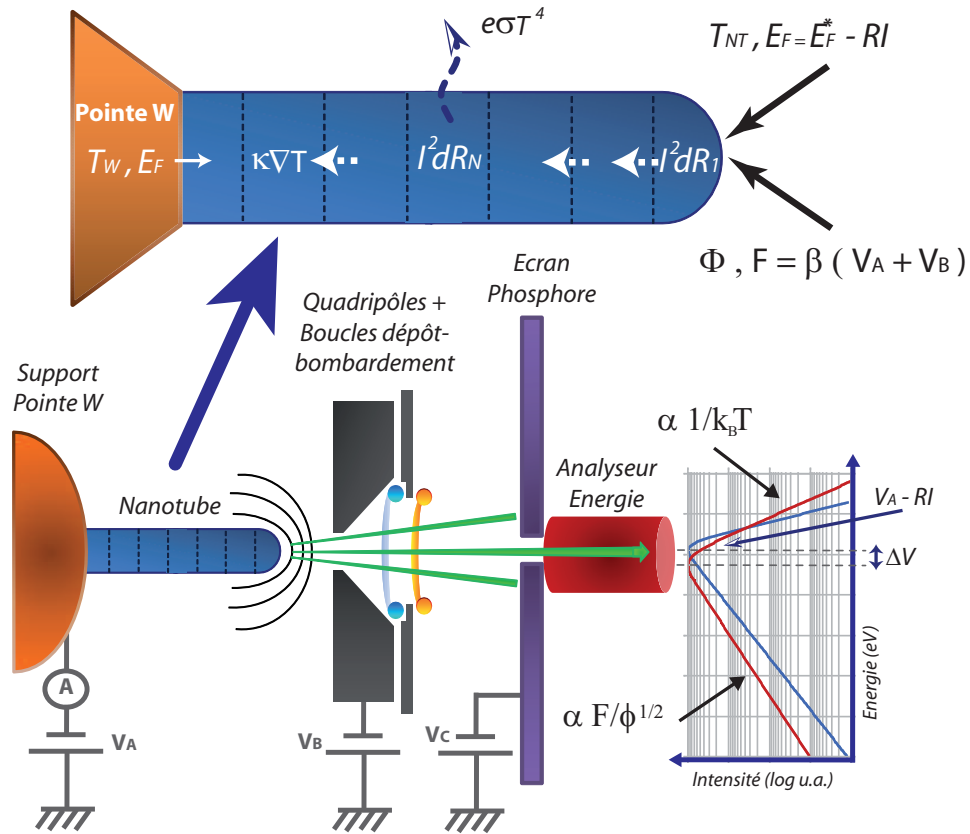


Figure 6.9 – Schéma représentatif du principe de mesure de distribution énergétique des électrons émis sous émission de champ et décomposition unidimensionnelle du nanotube expliquant les échanges d'énergie à l'intérieur de celui-ci.

calotte sphérique du nanotube. Le concept physique de cette mesure ainsi que la mise en oeuvre expérimentale sont explicités sur la figure 6.9.

Pour mesurer les distributions énergétiques, nous plaçons la 'tête d'émission', composée de l'émetteur (pointe W + MWNT) et des déflecteurs quadripolaires, en face de l'entrée de l'analyseur en énergie. Nous appliquons une tension négative V_A d'extraction, une tension positive V_B d'accélération et une tension d'attraction V_C (généralement identique à V_B) à l'entrée de l'analyseur. Avec cette configuration, les électrons sont extraits de l'extrémité du nanotube par émission de champ comme pour des mesures I-V classiques ou pour des observations du diagramme FEM du nanotube.

En considérant notre dispositif comme un système isolé et conservatif d'un point de vue énergétique, le potentiel appliqué V_A (en Volt) sur la pointe W va être intégralement "transféré" aux électrons extraits à l'extrémité du nanotube. Ces électrons auront une énergie cinétique incidente égale à $V_A - \Delta V$ (en eV). ΔV est un terme qui traduit la chute de potentiel dans le nanotube, il est égal à $\Delta V = R_{NT}I$ où R_{NT} est la résistance du nanotube [124]. Ce terme est très important car il nous donne accès à la résistance du

nanotube mais aussi à l'évolution de sa résistivité électrique en fonction de la température selon la relation :

$$\rho(T) = \frac{R_{NT}(T)S}{L} \quad (6.6)$$

Le calcul de ρ n'est possible que si la longueur L , le diamètre ϕ et la section S sont parfaitement connus. C'est d'ailleurs l'une des raisons pour lesquelles nous cherchons à synthétiser et caractériser uniquement un nanotube de carbone individuel sur une pointe métallique et non une forêt dense de tubes qui ne permettrait pas d'accéder à ces paramètres géométriques.

La chute de tension ΔV est mesurée expérimentalement sur les distributions en énergie en mesurant l'écart énergétique entre deux déplacements du niveau de Fermi montrés sur la figure 6.9 et mesurés à deux courants I_{FE} distincts. D'autre part, la forme des spectres énergétiques change lorsque nous augmentons le courant d'émission I_{FE} . A titre d'exemple, la figure 6.9 montre deux spectres différents obtenus à faible courant (Bleu) et à fort courant d'émission (Rouge). La comparaison entre ces deux spectres souligne un élargissement général du spectre de part et d'autre du niveau de Fermi lorsque le courant d'émission du nanotube augmente. En développant un programme d'interpolation entre les données expérimentales et théoriques, nous pouvons accéder à la mesure de T_{NT} du côté des hautes énergies (c'est-à-dire pour une énergie $E > E_F$ où le coefficient directeur de la courbe varie en $1/k_B T$) et à la mesure de $F/\sqrt{\phi}$ du côté des basses énergies (pour une énergie $E < E_F$).

Enfin, en assimilant le nanotube à un conducteur unidimensionnel fixé sur une pointe W (considérée comme un réservoir à la température T_W), nous pouvons modéliser les échanges thermiques à l'intérieur de celui-ci et établir une équation différentielle qui vaut à l'état d'équilibre :

$$-\kappa S dx \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - 2\pi r \sigma dx (T^4 - T_W^4) + dR_N I_{FE}^2 = 0 \quad (6.7)$$

où S est un élément de surface d'une longueur dx du nanotube, σ la constante de Stephan-Boltzman ($\sigma = 5,675 \cdot 10^{-8} \text{ W.m.K}^{-4}$) et κ la conductivité thermique du nanotube. L'état d'équilibre signifie que nous ne nous intéressons pas à l'évolution temporelle de la température lors d'une augmentation du courant.

Pour des courants inférieurs à 150 nA environ, cette équation se simplifie et se ramène à l'équilibre entre deux termes : celui correspondant à la puissance dissipée par effet Joule, due au passage du courant, et celui correspondant au terme de conduction de la chaleur.

La solution analytique devient :

$$\Delta T = T_{NT} - T_W = \frac{\rho}{2\kappa} \frac{L^2}{\pi^2 r^4} I_{FE}^2 \quad (6.8)$$

où ΔT est l'écart de température entre la base du nanotube (T_W) et son extrémité (T_{NT}), ρ la résistivité, κ la conductivité thermique du nanotube, L et r respectivement la longueur et le rayon du nanotube.

A partir de ces caractéristiques, notre équipe a mis en évidence le chauffage local d'un nanotube de carbone multifeuillet synthétisé par voie CVD et a réussi à déterminer la variation de sa résistance en fonction de la température ainsi que l'estimation de sa conductivité thermique $\kappa(T)$ [139]. Nous allons voir comment ces résultats vont nous servir ici pour étudier l'écart de température ΔT et estimer la résistivité $\rho(T)$ avec les mesures effectuées sur un MWNT.

6.9.2 Comparaison des spectres énergétiques entre un adsorbant et le nanotube

Comme avec l'observation des premiers diagrammes FEM, les premières mesures de distribution en énergie présentaient des formes inattendues par la théorie classique d'émission métallique. La figure 6.10(a) représente la distribution énergétique d'un adsorbant localisé sur l'émetteur pour 3 courants d'émission I_{FE} différents tandis que la figure 6.10(b) représente les distributions mesurées avec le nanotube dans son état propre. A titre de comparaison, nous avons volontairement choisi des courants d'émission de champ identiques.

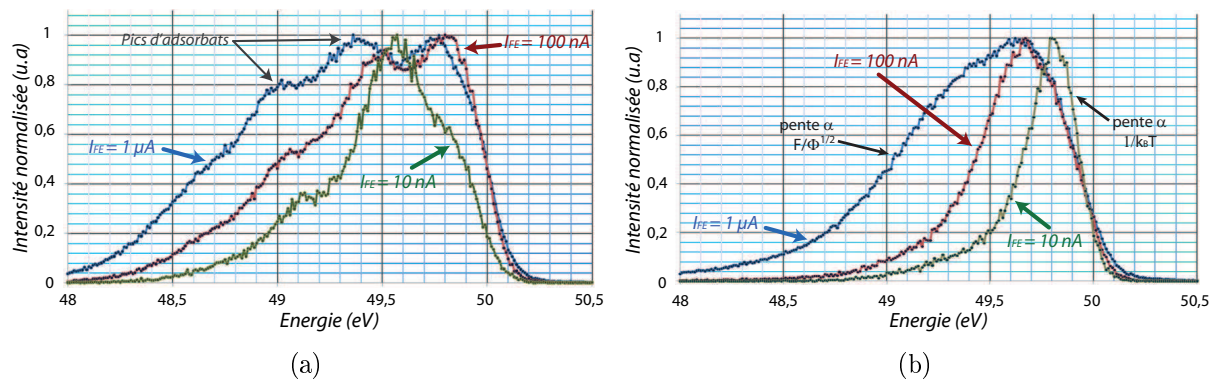


Figure 6.10 – Figures représentant les distributions énergétiques (TED) obtenues avec 3 courants d'émission différents. **a)** TED obtenues pour un adsorbant localisé sur le nanotube. **b)** TED obtenues de la surface émettrice du nanotube dans son état propre.

Les spectres issus de l'adsorbat font apparaître des nouveaux pics qui deviennent de plus en plus prononcés lorsque le courant d'émission augmente. En comparant avec les TED du nanotube dans son état propre, on remarque que la distribution énergétique dans le cas de l'adsorbat s'élargit considérablement de part et d'autre du pic principal de Fermi avec un courant I_{FE} identique. La position du pic principal devient même difficile à discerner clairement dans le cas de l'adsorbat lorsque le courant d'émission devient supérieur à 100 nA.

L'apparition de nouveaux pics d'émission dans le cas de l'adsorbat peut être expliqué un modèle d'émission d'effet tunnel résonnant. Ce modèle a été introduit pour décrire les TED obtenues dans le cas d'atomes adsorbés sur des surfaces métalliques [140]. Les adsorbats entraînent l'apparition d'états localisés à la surface du métal qui se comportent comme des fenêtres pour l'émission. Ces états se traduisent donc par des nouveaux pics dans la distribution en énergie des électrons émis.

Cette dispersion énergétique s'accompagne d'une pente irrégulière du côté des hautes énergies ($E > E_F$) de sorte qu'il est impossible d'ajuster correctement la courbe expérimentale avec les données théoriques, et d'accéder ainsi correctement à la température T_{NT} à l'extrémité du nanotube. Enfin, la présence de l'adsorbat provoque des irrégularités dans le déplacement du pic de Fermi lorsque I_{FE} augmente. Normalement, si nous négligeons en première approximation l'effet Nottingham, le pic de Fermi doit se déplacer du côté des basses énergies avec l'augmentation du courant. Ceci peut être expliqué par le fait que la chute résistive dans le nanotube devient de plus en plus conséquente. Ce phénomène est observé sur la figure 6.10(b) avec le nanotube dans son état propre alors qu'il ne l'est pas du tout avec l'adsorbat (Figure 6.10(b)).

Aussi il est important de limiter au maximum la présence de ces adsorbats sur les distributions énergétiques. Au cours de nos mesures, nous avons observé que la probabilité d'avoir un adsorbat sur notre zone émettrice augmentait considérablement avec des courants $I_{FE} > 300$ nA. Nous avons aussi remarqué qu'après avoir chauffé la pointe W à une température $T_W \simeq 800^\circ C$ pendant quelques minutes, l'adsorbat finissait par s'extraire de la zone émettrice mais qu'il entraînait une légère modification de la position du niveau de Fermi originel. Cela nous obligeait donc à recommencer de nouveau la série expérimentale depuis le début afin d'obtenir au final un enchaînement de distributions énergétiques cohérentes sur une large gamme de courant.

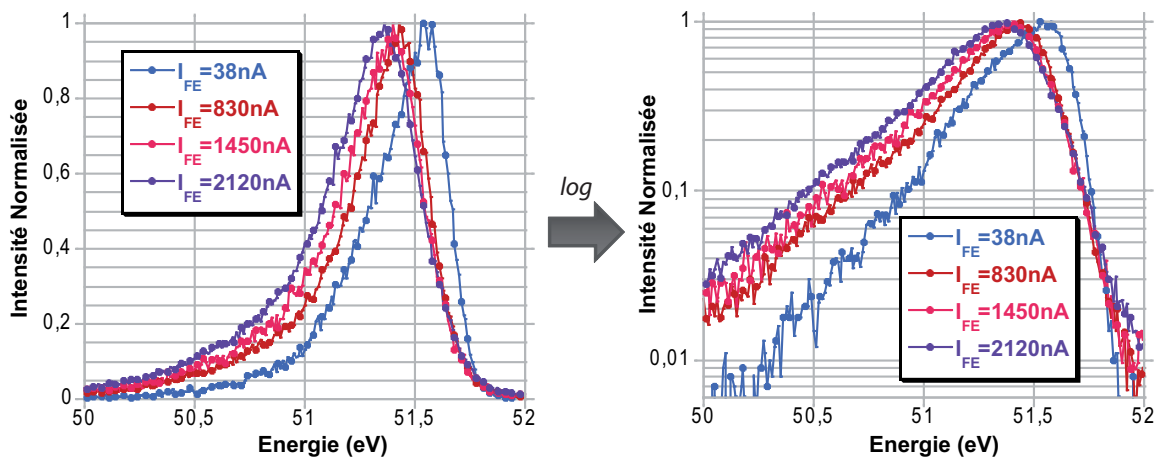


Figure 6.11 – Série expérimentale de distributions énergétiques des électrons émis à l'extrémité du nanotube pour différents courants d'émission I_{FE} à $T_W = 298 K$.

6.9.3 Distribution énergétique du nanotube dans son état propre

La figure 6.11 montre une série de distributions énergétiques effectuée sur le nanotube dans son état propre. Préalablement, nous avons procédé à plusieurs traitements thermiques successifs sur le nanotube afin d'éliminer les adsorbats résiduels. Les courbes expérimentales ont été obtenues en appliquant au départ une tension d'extraction V_A de $-50 V$ sur la pointe W et une tension d'accélération V_B d'environ $-380 V$. Puis le potentiel V_B est progressivement augmenté ce qui a pour effet d'amplifier le courant I_{FE} correspondant.

Nous pouvons remarquer que le pic principal de Fermi obtenu pour $I_{FE} = 38 nA$ se trouve à une valeur de $51,6 eV$. La différence de $1,6 eV$ avec le potentiel de départ peut s'expliquer par le fait que la source de tension utilisée lors de ces manipulations ne délivrait pas exactement $50 V$ mais aussi que l'analyseur n'est pas calibré de façon parfaitement optimale. En effet, il faudrait le calibrer préalablement en réalisant la même mesure avec une pointe de Tungstène seule et ajuster le potentiel appliqué sur cette pointe et l'énergie cinétique correspondante détectée par l'analyseur. Néanmoins, à ce courant d'émission ($I_{FE} = 38 nA$), aucun phénomène de chauffage local n'est décelé et seule la variation du déplacement du pic de Fermi est à prendre en compte pour nos analyses.

Les différentes courbes mesurées présentent la forme asymétrique caractéristique de l'émission de champ d'un métal. Lorsque le courant I_{FE} augmente, nous observons un décalage du pic de Fermi vers les basses énergies ($E < E_F$) couplé à un élargissement progressif des courbes expérimentales. Cet élargissement est observé du côté des basses

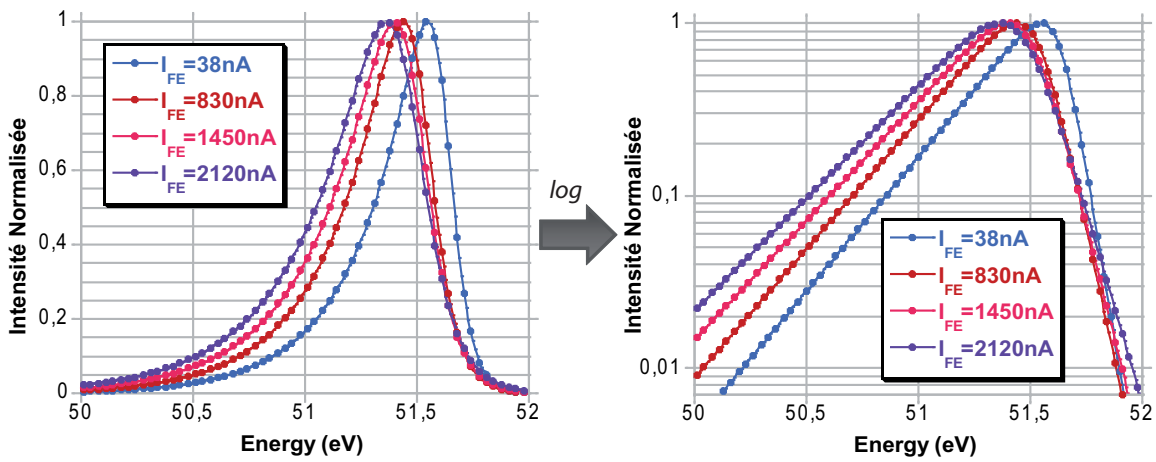


Figure 6.12 – Tracé d'une série de distributions en énergie après ajustement des courbes expérimentales de la figure 6.11 avec l'équation de la densité de courant en fonction de l'énergie des électrons émis. L'ajustement de la théorie avec les données expérimentales permet de mesurer la position du niveau de Fermi et d'estimer la température T_{NT} à l'extrémité du nanotube.

énergies puisque le champ $F = \beta V_{FE}$ devient de plus en plus fort mais aussi du côté des hautes énergies ($E > E_F$) où la variation du coefficient directeur des courbes fait apparaître un phénomène de chauffage local à l'extrémité du nanotube. Ce phénomène est encore plus significatif avec le tracé des courbes expérimentales en base logarithmique où le changement de pente est clairement accentué (Tracé de droite sur la figure 6.11).

Afin d'estimer numériquement la température générée par ce phénomène de chauffage local, nous avons développé un programme qui permet d'ajuster les données expérimentales avec la relation théorique qui définit la densité de courant en fonction de l'énergie des électrons émis (Section 2.2.7 Chapitre 2). La figure 6.12 montre le résultat de ce traitement et l'ajustement avec les données expérimentales. Il faut toutefois préciser la nécessité d'obtenir au départ de parfaites courbes expérimentales car cela aboutit, dans le cas contraire, à un mauvais accord avec la théorie et fausse complètement l'estimation de la température à l'extrémité du nanotube. Les résultats fournis par ce programme nous permettent de mesurer la variation du déplacement du niveau de Fermi et d'aboutir à la température T_{NT} à l'extrémité du nanotube en fonction du courant d'émission I_{FE} .

6.9.4 Mise en évidence de l'augmentation de la température à l'extrémité du nanotube pour un fort champ électrique

La figure 6.13 montre l'évolution du pic de Fermi en fonction du courant d'émission I_{FE} . Nous obtenons des résultats similaires à ceux déjà présentés par notre équipe

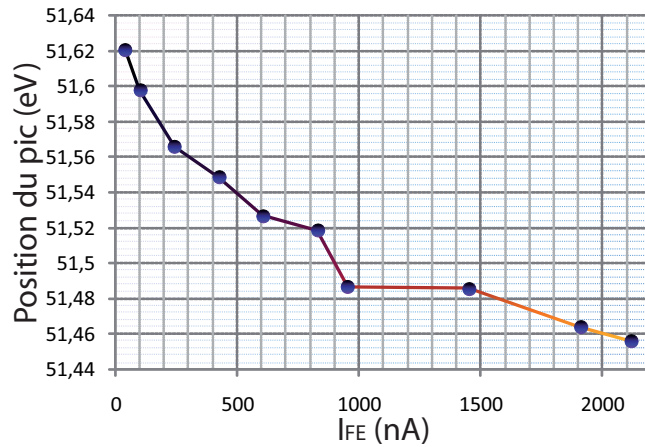


Figure 6.13 – Evolution du déplacement du pic de Fermi en fonction du courant d'émission de champ I_{FE} .

sur un MWNT synthétisé par voie CVD [124]. On peut montrer que ce déplacement n'est pas linéaire avec la tension d'émission mais plutôt avec le courant I_{FE} si bien que le déplacement du pic est interprété comme une chute résistive le long du nanotube.

Parallèlement à ces observations, nous avons représenté sur la figure 6.14 l'évolution de la température T_{NT} à l'extrémité du nanotube en fonction du courant d'émission. Cette température s'accroît au fur et à mesure que le courant d'émission augmente et devient supérieure à 1100 K pour des courants $I_{FE} > 3 \mu A$. L'analyse des distributions en énergie permet donc de mettre en évidence un chauffage local à l'extrémité du nanotube qui augmente avec le courant d'émission bien que la température appliquée sur la pointe Tungstène et donc à la base du nanotube demeure à 298 K.

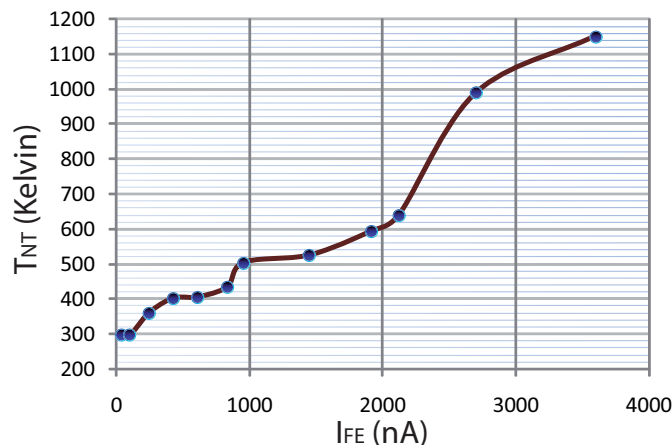


Figure 6.14 – Evolution de la température T_{NT} à l'extrémité du nanotube en fonction du courant d'émission.

L'analyse de ces données nous permet aussi de tracer l'évolution de la résistivité différentielle et de la résistance différentielle du nanotube en fonction de la température à son extrémité (Figure 6.15). La résistivité différentielle est calculée en utilisant la relation (6.6) avec une longueur et un diamètre du nanotube de 285 nm et 64 nm respectivement. Globalement, cette résistivité décroît avec la température mesurée en diminuant de $6,8 \cdot 10^{-3} \Omega.m$ à température ambiante jusqu'à une valeur minimale de $1,1 \cdot 10^{-5} \Omega.m$ à 540 K environ. Puis nos mesures indiquent une légère remontée vers une valeur $7,6 \cdot 10^{-4} \Omega.m$ lorsque la température T_{NT} atteint 1000 K.

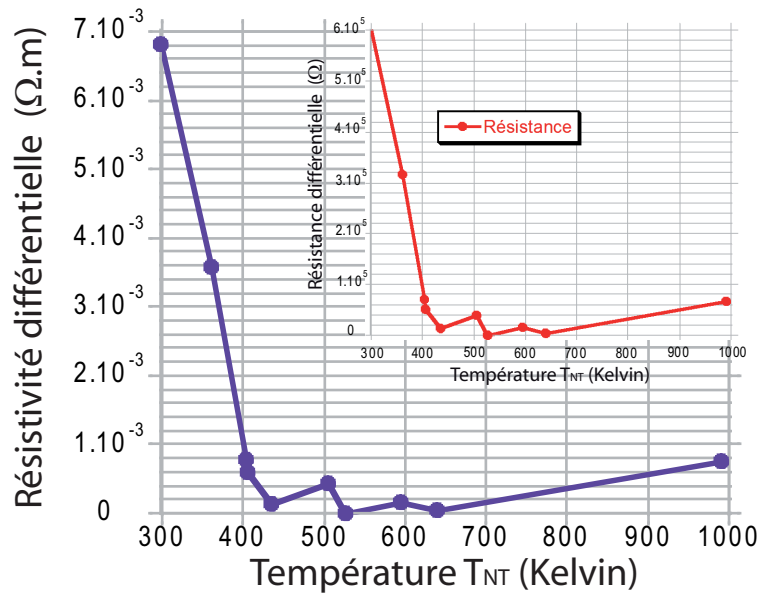


Figure 6.15 – Evolution de la résistivité et de la résistance du nanotube (encadré) en fonction de la température T_{NT} estimée à son extrémité.

Il convient cependant de discuter des limites de ces résultats. La détermination de la résistance se faisant à partir du déplacement du pic de Fermi, l'incertitude de la position exacte du pic entraîne une incertitude importante sur la valeur de la résistance. Il est également à noter que la résistance mesurée représente la somme des contributions de chaque partie du nanotube portée à une température variable. La détermination de la résistance du nanotube en fonction de la température requiert donc au préalable la connaissance du profil de température le long du nanotube. De même, le calcul de la résistivité est uniquement réalisable si nous connaissons préalablement les paramètres géométriques du nanotube. Les valeurs calculées ici ont été obtenues en prenant les valeurs de longueur et de rayon du nanotube évaluées par microscopie électronique à balayage à la fin de ce travail de thèse et après de nombreuses manipulations expérimentales. Il est fort probable

qu'au moment de ces mesures de distributions en énergie, le nanotube ne possédait pas le même ratio L/r .

Enfin nous avons jusqu'à présent attribué la chute de potentiel à une chute résistive le long du nanotube. Nous devons cependant tenir compte, à priori, d'une éventuelle résistance de contact entre le support et le nanotube de carbone. La résistance mesurée serait alors la somme de deux contributions : celle du nanotube et celle de la jonction entre le nanotube et la surface de contact avec la pointe de Tungstène. Cependant, des mesures récentes ont été réalisées par notre groupe sur des nanotubes de carbone fixés de la même façon au bout de pointes W en utilisant une colle carbonée identique et ont montré une chute de tension relativement faible et une résistance de contact de l'ordre de $10\text{ k}\Omega$.

6.9.5 Etude des distributions énergétiques lors de chauffages thermiques contrôlés au niveau du substrat

Jusqu'à présent, les mesures de distribution en énergie ont été réalisées à température ambiante c'est-à-dire que la température appliquée sur l'émetteur (pointe W + base du MWNT) était de 298 K. Cette température peut être accrue par un chauffage externe du support en appliquant un courant continu de quelques ampères sur la pointe W qui, par effet Joule, va être chauffée à une température T_W . Nous pouvons alors effectuer des mesures de distributions énergétiques similaires à celles présentées précédemment afin d'étudier une dépendance entre la température T_W et celle induite par un chauffage local à l'extrémité du nanotube notée T_{NT} .

Les figures 6.16(a) et 6.16(b) représentent une série de distributions en énergie expérimentales (Tracé de gauche) et leur ajustement avec l'équation théorique (Tracé de droite). La figure 6.16(a) est représentée en échelle linéaire tandis que la figure 6.16(b) est tracée en échelle logarithmique afin de mieux mettre en évidence le changement de pente sur les courbes du côté des hautes énergies et ainsi mieux distinguer l'augmentation de la température T_{NT} liée au chauffage local du nanotube. Nous avons appliqué quatre températures différentes T_W à l'extrémité de la pointe W au niveau de la base du nanotube. La température appliquée à la base du nanotube était constamment contrôlée avec un pyromètre optique au travers d'un hublot en verre. La première courbe de distribution en énergie a été mesurée à température ambiante ($T_W = 22\text{ }^\circ\text{C}$) en augmentant progressivement le courant d'émission de champ. Puis après chaque fin de cycle, nous avons augmenté la température à l'extrémité de la pointe W à des valeurs de 200, 500 et 600 $^\circ\text{C}$ et avons recommencé à nouveau une série de spectres énergétiques. Les résultats obtenus avec ces distributions sont présentés sur la figure 6.17.

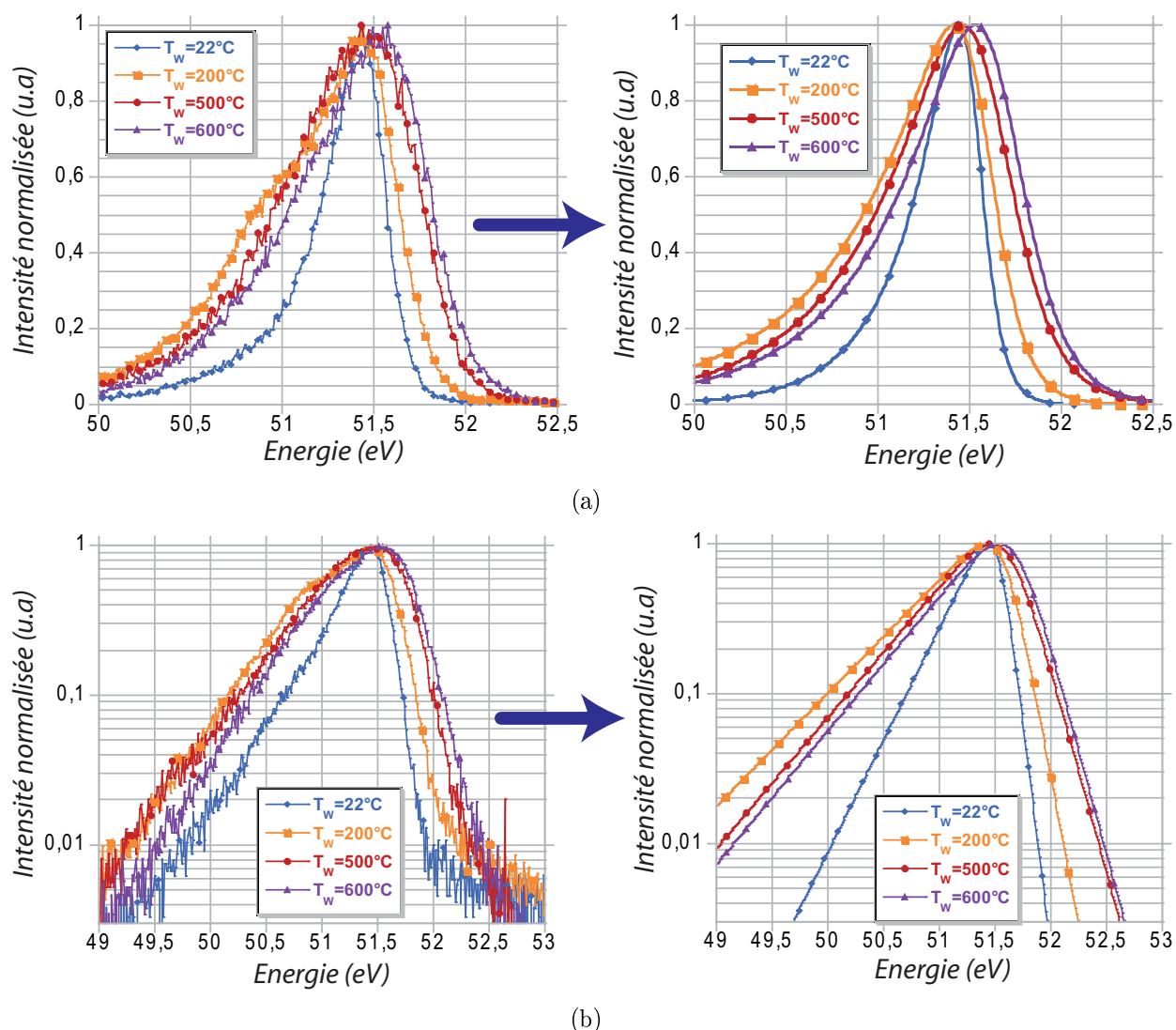
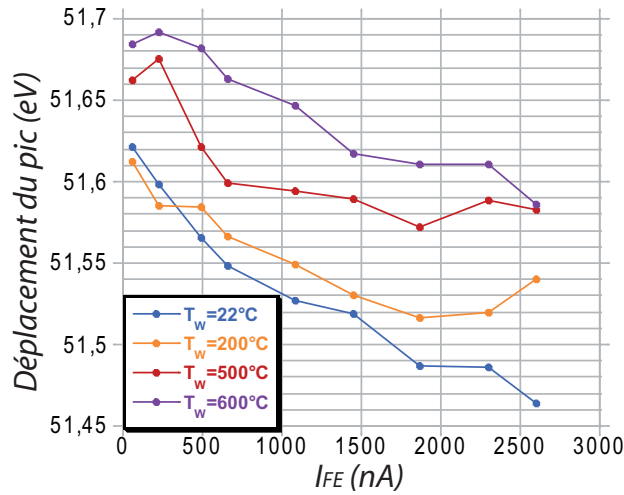


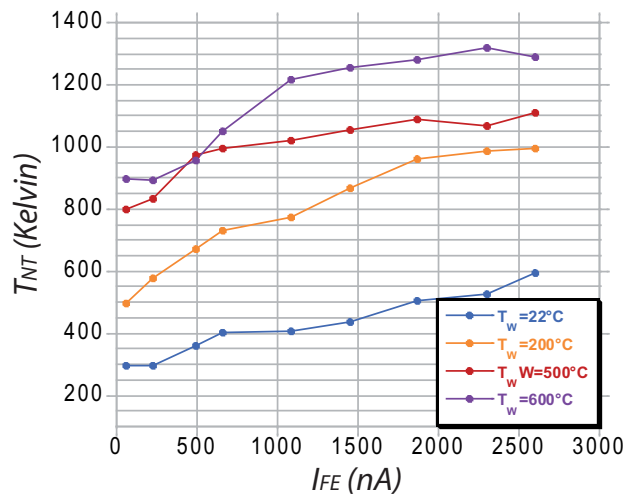
Figure 6.16 – Série de distributions énergétiques expérimentales (tracés de gauche) et obtenues après accordement avec la théorie (tracés de droite) en appliquant 4 températures T_W croissantes sur la pointe de Tungstène au niveau de la base du nanotube. **a)** Représentation en échelle linéaire. **b)** Représentation en échelle logarithmique.

Nous avons représenté sur la figure 6.17(a) le déplacement des pics pour chacune des températures T_W en fonction du courant I_{FE} . Le premier point mesuré sur chaque courbe a été volontairement choisi à un courant $I_{FE} = 40 \text{ nA}$. A ce courant, aucun phénomène de chauffage local dans le nanotube n'est observé ce qui nous permet de calibrer la température à l'extrémité du nanotube à la valeur de 298 K. Lorsque $I_{FE} = 40 \text{ nA}$, le pic des courbes énergétiques, pour chacune des 4 températures T_W , se situe à 4 endroits différents et sa valeur augmente avec la température T_W . Nous remarquons ensuite un déplacement

global de la position des pics qui décroît de la même façon pour chacune des températures T_W appliquées.



(a)



(b)

Figure 6.17 – **a)** Variation du déplacement des pics des spectres énergétiques en fonction du courant d'émission I_{FE} pour 4 températures T_W différentes appliquées au niveau de la base du nanotube. **b)** Evolution de la température estimée T_{NT} à l'extrémité du nanotube en fonction du courant d'émission I_{FE} pour 4 températures T_W différentes.

D'autres observations peuvent être faites avec l'estimation de la température à l'extrémité du nanotube en fonction du courant I_{FE} et de T_W . La figure 6.17(b) semble montrer une augmentation moyenne de 300 K pour chaque température T_W lorsque le courant I_{FE} varie de 50 nA à 2,6 μA avec toutefois une augmentation plus prononcée pour $T_W = 200^\circ\text{C}$. Le premier point de chacune des courbes a été calculé en supposant qu'il n'existe pas de chauffage local à l'extrémité du nanotube lorsque $I_{FE} = 50 \text{ nA}$ et

que la température à son extrémité est égale à la température T_W à sa base.

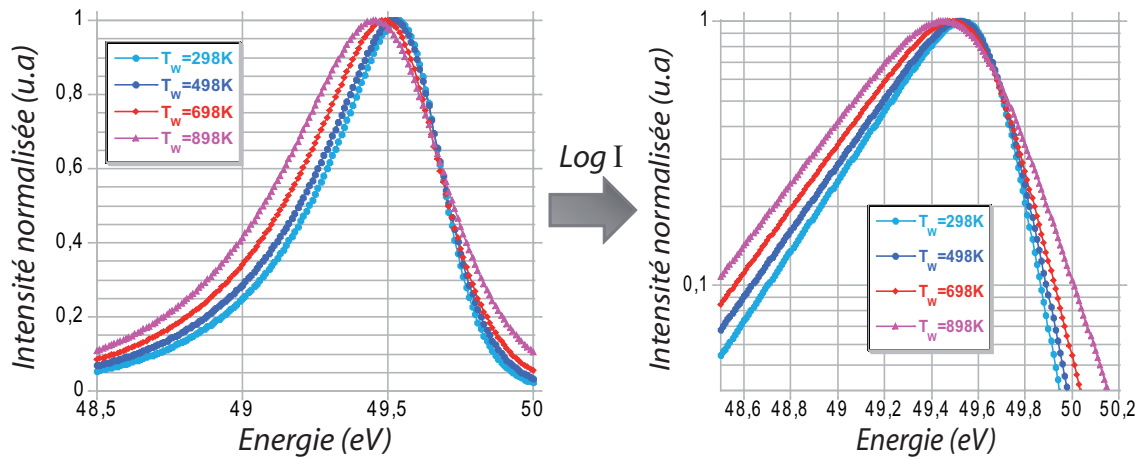


Figure 6.18 – Série de distributions énergétiques obtenue avec un courant d'émission de champ I_{FE} constant de 28 nA en chauffant progressivement la base du nanotube à une température T_W .

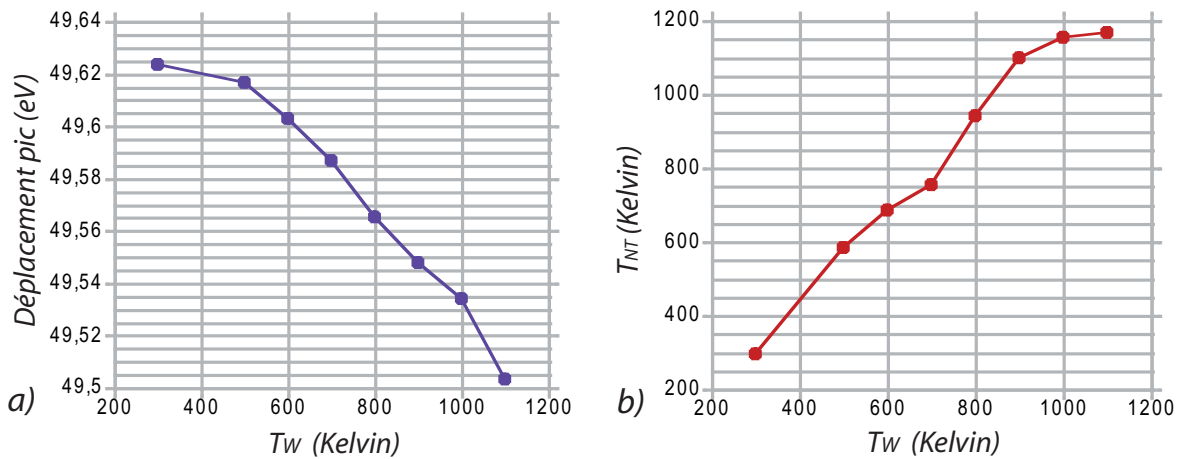


Figure 6.19 – **a)** Variation du déplacement des pics des spectres énergétiques à courant constant $I_{FE} = 28$ nA en fonction de la température T_W appliquée sur la pointe de Tungstène au niveau de la base du nanotube. **b)** Evolution de la température T_{NT} estimée à l'extrémité du nanotube en fonction de la température T_W .

Enfin, nous avons entrepris une dernière série expérimentale pour étudier la dépendance de la température appliquée à la base du nanotube avec celle estimée à son extrémité. Elle consiste à travailler uniquement à un courant d'émission I_{FE} constant égal à 28 nA et de mesurer la distribution énergétique correspondante en augmentant progressivement la température T_W . La figure 6.18 montre l'ajustement des courbes expérimentales de distribution en énergie avec la relation théorique $I_{FE}(E)$ pour une température T_W qui

varie de 298 à 898 K. Ces courbes nous permettent de tracer sur la figure 6.19 **a)** le déplacement des pics des spectres énergétiques en fonction de la température T_W appliquée sur la pointe de Tungstène à la base du nanotube et sur la figure 6.19 **b)**, l'évolution de la température T_{NT} à l'extrémité du nanotube en fonction de T_W . Nous remarquons que le déplacement du pic est quasiment linéaire avec la température T_W appliquée à la base du nanotube. Ce comportement linéaire semble aussi se répercuter sur la variation de la température T_{NT} en fonction de T_W . Chaque point de la courbe met en évidence un léger chauffage local le long du nanotube puisque la température T_{NT} est faiblement supérieure à T_W à la base du nanotube.

Toutes les courbes présentées dans cette section permettent de fournir une base de données expérimentales solide. Ces résultats expérimentaux doivent encore être confrontés avec des simulations de transport au sein même du nanotube avant de pouvoir évoquer une hypothèse de transport balistique (ou non) des électrons dans le nanotube. Nous devons en particulier examiner les solutions de l'équation différentielle proposée en (6.7) en couplant les grandeurs $[T_W, T_{NT}]$ avec les autres paramètres physiques caractérisant ce nanotube multifeuillet.

6.10 Etudes préliminaires de photoémission de champ

• Présentation du dispositif expérimental

Notre installation expérimentale a été complétée par l'ajout récent d'un banc optique afin d'étudier les propriétés optiques de notre échantillon sous émission de champ (photoémission de champ). La photoémission de champ consiste à réaliser des études de photoémission classique sur un substrat lui-même soumis à un processus d'émission de champ. Dans ce modèle, une partie des électrons, extraits par effet tunnel à travers la barrière de potentiel du vide, est préalablement excitée par des photons du laser. Les photons excitent les électrons et les déplacent sur des niveaux d'énergie supérieurs où la largeur de la barrière du vide est plus étroite ce qui favorise leur extraction sous émission de champ.

La figure 6.20 montre en détail le dispositif expérimental. Sur l'image **a)** de la figure 6.20 est montrée la source laser ionique à Ar que nous avons utilisée pour cette étude. Ses principales caractéristiques sont les suivantes :

- Longueur d'onde : 8 raies allant du vert (516 nm) au bleu violet (476 nm)
- Puissance de 0 à ~ 300 mW
- Stabilité en puissance : $\pm 1\%$
- Diamètre du faisceau : 1,8 mm $\pm 10\%$

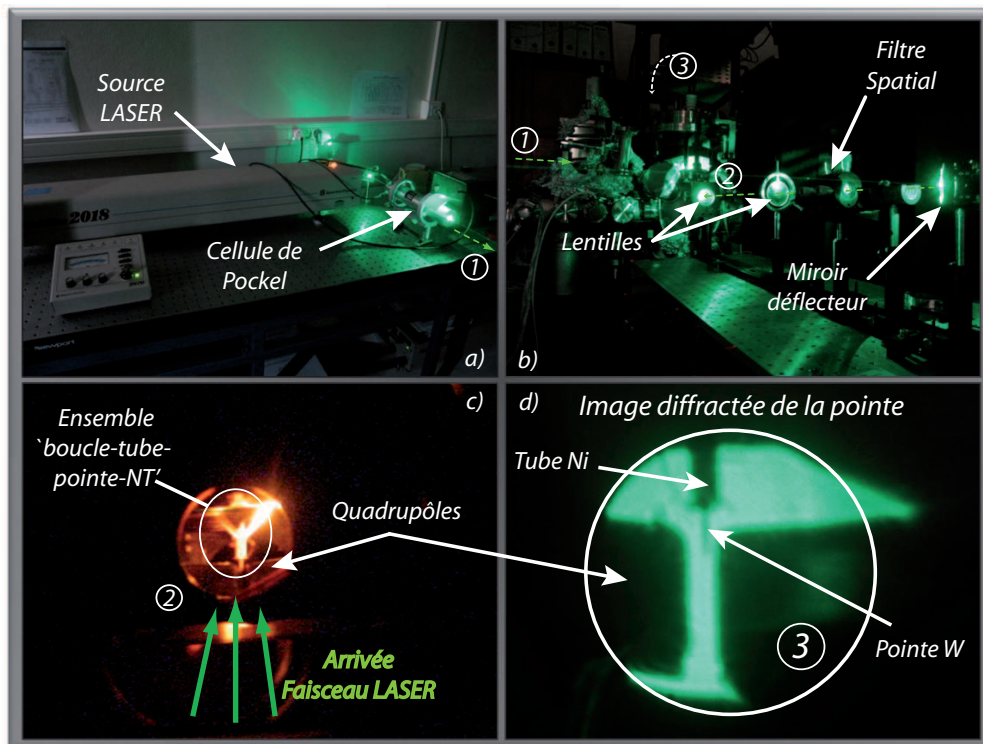


Figure 6.20 – Images du dispositif expérimental permettant de faire converger un faisceau laser sur notre substrat comprenant la pointe et le nanotube multifeuillet. **a)** Image montrant le laser utilisé et un polariseur. **b)** Image montrant la déviation du faisceau laser sur un miroir défecteur, un filtre spatial et un ensemble de lentilles. **c)** Arrivée du faisceau laser sur notre ensemble 'Pointe W + nanotube' qui a été chauffé ici à une température $T_W \approx 800^\circ\text{C}$ pour mieux le discerner. **d)** Image montrant la diffraction du faisceau laser par notre substrat observée sur un écran d'observation placé perpendiculairement au faisceau transmis.

- Divergence du faisceau : $0,7 \text{ mrad} \pm 10\%$
- Polarisation : ≥ 100 : vertical
- Système de refroidissement à eau
- Mode de fonctionnement : continu ou modulé (TTL) grâce à un modulateur électro-optique à effet Pockels : DC-20MHz

Le banc optique comporte un polariseur et un modulateur électronique à effet Pockel (Figure 6.20 **a**), 2 miroirs défecteurs, un filtre spatial ainsi que deux lentilles de focalisation (Figure 6.20 **b**). Le faisceau laser est focalisé sur l'échantillon dans le vide à travers un hublot en verre (Figure 6.20 **c**).

La focalisation est effectuée grâce à l'ombre du système qui est observée sur un écran après diffraction du faisceau laser sur l'émetteur et sur les défecteurs quadrupôlares (Figure 6.20 **d**). Cet écran est placé derrière un hublot en verre placé dans l'axe principal de

direction du faisceau Laser incident afin d'observer l'image diffractée de la pointe W par le Laser. Nous focalisons de façon à ce que cette image diffractée couvre au maximum la zone lumineuse sur l'écran. Puis la netteté de l'image est ajustée avec un réglage micrométrique très précis de la position de l'une des lentilles. L'ajustement de la focalisation est détecté par le courant d'émission de champ dont la valeur augmente sensiblement lorsque le laser est focalisé sur le nanotube. Nous obtenons un réglage optimal lorsque le courant détecté pour une puissance fixée du laser est maximal. Enfin, la puissance du laser est mesurée à l'aide d'une photodiode à la sortie du laser.

• **Premières mesures réalisées sur le nanotube**

Nous présentons ici les tous premiers résultats obtenus par photoémission de champ sur le nanotube multifeuillet. Les mesures ont été effectuées avec un faisceau laser continu de longueur d'onde $\lambda = 514 \text{ nm}$ ($h\nu = 2,4 \text{ eV}$) et la puissance du laser a été variée de 0 à 230 mW.

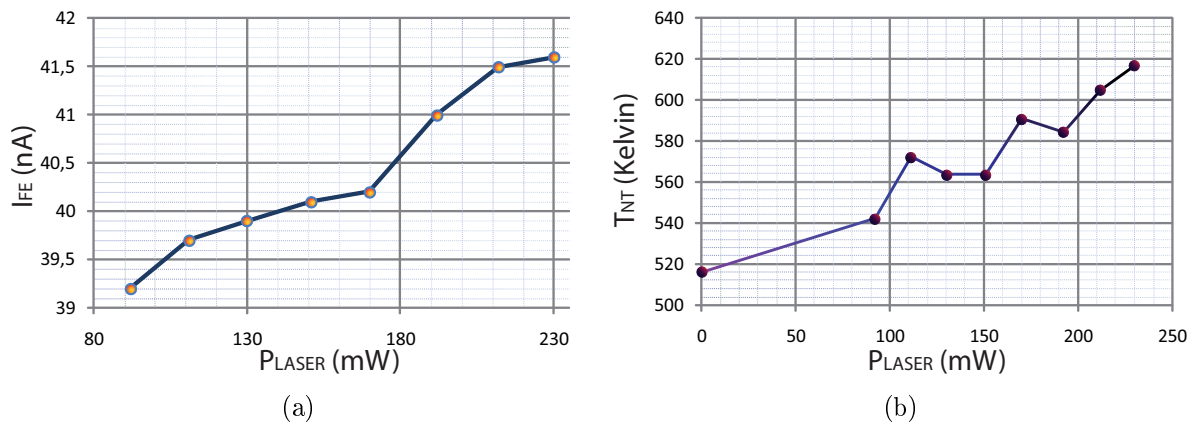


Figure 6.21 – *a) Evolution du courant d'émission de champ I_{FE} en fonction de la puissance délivrée par le faisceau laser. b) Evolution de la température T_{NT} à l'extrémité du nanotube en fonction de la puissance délivrée par le faisceau laser.*

La figure 6.21(a) montre l'évolution du courant d'émission de champ I_{FE} en fonction de la puissance délivrée par le faisceau laser. Chaque point est obtenu en réglant le laser à une puissance donnée et en mesurant le courant d'émission de champ correspondant avec une température de la pointe W de 298 K. Les résultats indiquent une augmentation du courant I_{FE} qui évolue de 39,2 à 41,6 nA lorsque la puissance du laser augmente de plus de 140 mW. Par ailleurs sur la figure 6.21(b) est représentée l'évolution de la température T_{NT} à l'extrémité du nanotube en fonction de la puissance délivrée par le faisceau laser. Chaque point a été obtenu à partir des mesures de distributions en énergie

correspondantes en utilisant un courant I_{FE} constant de 40 nA ce qui permet par la suite d'accéder à la mesure de T_{NT} . Les résultats montrent une augmentation de température de seulement 100 K lorsque la puissance du laser augmente de plus de 230 mW.

Les faibles augmentations de température T_{NT} et de courant I_{FE} semblent être en accord avec les résultats déjà établis sur des pointes métalliques de Tungstène ou de Tantale [141, 142, 143, 144, 145, 146]. Ces études ont montré que ces pointes métalliques, qui étaient soumises à un champ électrique intense et à une radiation d'énergie inférieure à leur travail de sortie, fournissaient un très faible photocourant avec un gain inférieur à un dixième dans le meilleur des cas.

Nous devons également mentionner les difficultés que nous avons constatées pour focaliser parfaitement le faisceau laser sur le nanotube. Comme il s'agit d'un MWNT, ce dernier a un comportement métallique qui s'ajoute à celui de la pointe W qui le supporte si bien que la variation du courant I_{FE} est très faible pendant la phase de focalisation du faisceau laser. La même procédure expérimentale avec un nanofil semi-conducteur *SiC* permet de mesurer une variation de I_{FE} plus grande et améliore considérablement la focalisation du faisceau [147].

Par ailleurs, la comparaison avec les mesures effectuées dans des conditions similaires avec ces nanofils *SiC* semi-conducteurs peut être discutée en terme de surface d'irradiation. La longueur moyenne d'un nanofil est de 15 μm pour un diamètre d'environ 100 nm alors que les dimensions de notre MWNT sont de 1,422 μm pour sa longueur et 60 nm pour son diamètre. Les observations par microscopie électronique à balayage faites après ces dernières mesures ont même montré que le nanotube s'est sectionné à une longueur de 285 nm. Par conséquent, la très faible surface irradiée couplée aux propriétés métalliques du nanotube ne faciliteraient certainement pas une bonne focalisation et la détection d'un photocourant important sous émission de champ. Ce constat est d'autant plus justifié que le diamètre minimal du faisceau laser arrivant sur l'échantillon après focalisation est de l'ordre de 20 μm dans le meilleur des cas. La comparaison de cette valeur avec celle caractérisant la longueur du nanotube (285 nm) montre qu'il est fort probable que les très faibles photocourants détectés ont pu provenir de la pointe W.

Malgré tout, ces premières mesures devront être complétées par d'autres études qui permettront d'apporter des éléments de compréhension supplémentaires sur le comportement du nanotube soumis à une irradiation laser sous émission de champ. Nous pouvons citer pour exemple la variation de l'énergie d'excitation des photons incidents en modifiant la longueur d'onde de notre laser mais aussi l'étude des déviations des courbes Fowler-Nordheim du nanotube en fonction de la puissance du laser et de la température appliquée à la base du MWNT. Enfin, citons comme dernier exemple l'évolution des courbes de dis-

tributions en énergie et l'estimation de la température T_{NT} qui en découle en fonction de la modulation de l'intensité du signal laser à travers une cellule de Pockel.

6.11 Conclusion

Ce sixième et dernier chapitre présente les résultats obtenus sur la caractérisation détaillée d'un nanotube de carbone multifeuillet et individuel sous émission de champ. Nous avons commencé par décrire le dispositif expérimental se démarquant de celui utilisé jusqu'à maintenant par la présence des éléments suivants :

- Un channeltron qui nous a permis de mesurer des courants minimaux d'émission de champ de $0,5 \cdot 10^{-19}$ A.
- Un analyseur en énergie pour mesurer les distributions en énergie des électrons émis à la surface émettrice du nanotube.
- Un système composé d'un banc optique et d'un laser pour étudier la photoémission de champ de l'émetteur.

Les premiers diagrammes FEM stables du nanotube ont été observés pour une tension d'émission de champ moyenne de -260 V en accord avec les valeurs estimées par les simulations électrostatiques. Nous avons ensuite caractérisé le comportement du nanotube par la mesure classique de courbes Fowler-Nordheim qui a été validée sur 16 ordres de grandeur en ordonnée. Puis l'analyse des propriétés vibrationnelles du nanotube sous émission de champ associée à des observations par microscopie électronique à haute résolution en transmission a révélé une diminution de la longueur du nanotube qui s'est sectionné dans une zone où étaient localisés deux oignons carbonés présents initialement à la surface du nanotube.

Nous avons malgré tout continué les analyses de cet émetteur et avons étudié la dépendance en température sur le comportement Fowler-Nordheim du nanotube à très faibles courants. Cette étude a pu être réalisée avec l'utilisation d'un channeltron et nous avons montré, sur la courbe étendue de Fowler-Nordheim, les différents régimes d'émission électronique décrits théoriquement dans le chapitre 2.

Des mesures de distributions en énergie ont ensuite été réalisées et ont mis en évidence une chute résistive dans le nanotube ainsi qu'un phénomène de chauffage local à son extrémité. Ce phénomène a déjà été observé précédemment par notre équipe sur un nanotube multifeuillet obtenu par voie CVD. Dans notre cas, la connaissance des nouveaux paramètres géométriques du nanotube nous a permis d'estimer la résistance totale et la résistivité du nanotube. En faisant varier graduellement puis continuellement la température à la base du nanotube, nous avons aussi apporté une base de données expérimentales

solide qui permettra de développer des modèles de simulation ultérieurs et d'apporter de nouveaux renseignements sur les propriétés électroniques de transport au sein même du nanotube.

Enfin, nous avons exploré les premières mesures de propriétés optiques du nanotube par la mesure du photo-courant d'émission de champ. Les premiers résultats obtenus montrent un photo-courant avec un gain très faible similaire à ceux obtenus sur des pointes uniquement métalliques. Ces études, initiées très récemment, ouvrent des perspectives intéressantes notamment pour des mesures sur des nanotubes de carbone monofeuillets semi-conducteurs.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

L'ensemble des résultats présentés dans ce manuscrit porte sur la synthèse, la préparation de substrats à base de nanotubes de carbone individuels et la caractérisation de leurs mécanismes de croissance et de leurs propriétés physiques par émission de champ.

Particulièrement, les nombreux travaux entrepris dans la croissance de nanotubes par voie CVD (Chemical Vapor Deposition) classique et les déclinaisons PE et HFCVD qui nous avons développées au sein de notre équipe, ont abouti à la mise en évidence de la modification de la tension de surface du catalyseur, permettant d'agir sur la taille et la densité des particules et donc des nanotubes synthétisés. En optimisant les paramètres expérimentaux pour chacune de ces différentes voies CVD et en travaillant sur la nature et la forme du substrat originel, nous avons réussi à fabriquer des dispositifs spécifiques à base de nanotubes alignés pour des applications spécialement ciblées, telles que la superhydrophobicité en microfluidique.

Par ailleurs, nos travaux nous ont menés à élaborer plusieurs protocoles expérimentaux qui ont permis de fixer par collage un nanotube individuel, de caractéristiques géométriques parfaitement déterminées, à l'extrémité de pointes métalliques conductrices. Les substrats réalisés sont devenus des émetteurs de champ idéaux pour obtenir de nouvelles données pertinentes sur le comportement d'un nanotube individuel soumis au processus d'émission de champ.

L'émission de champ d'un nanotube multifeuillet individuel a notamment été étudiée au cours de ce travail de doctorat par l'analyse approfondie de son comportement courant-tension sous champ dans sa représentation Fowler-Nordheim. En repoussant les limites de détection du courant d'émission avec l'utilisation d'un channeltron, nous avons obtenu des résultats originaux qui ont permis d'étudier la dépendance en température du comportement du nanotube sous émission de champ à des régimes de courants extrêmement faibles (résolution de 10^{-19} A). L'ensemble des données expérimentales obtenues avec l'étude des distributions en énergie des électrons émis par ce nanotube, a révélé une chute résistive au sein même du nanotube et l'apparition d'un phénomène de chauffage local par effet Joule à l'extrémité de la surface émettrice du nanotube. Les résultats obtenus confortent

ceux déjà établis par notre équipe il y a quelques années et fournissent une solide base de données complémentaires pour étudier ultérieurement les propriétés électroniques de transport liées à la structure du nanotube. Enfin, des premières mesures de photoémission de champ ont été présentées et laissent entrevoir de nouveaux champs de recherche à explorer avec ce type d'émetteur.

Des simulations électrostatiques ont également été effectuées et ont permis d'étudier le comportement des trajectoires électroniques émises à la surface d'un nanotube sous différents régimes d'émission électronique. Ces simulations ont abouti aux calculs de variation de profil du facteur d'amplification de champ, de la tension d'émission et du diamètre du diagramme FEM lors de la croissance progressive d'un nanotube à l'extrémité d'une pointe métallique. Les résultats de ces différentes simulations ont notamment permis d'expliquer l'apparition d'anneaux intenses sur les diagrammes FEM, phénomène particulier qui se manifeste parfois lors de l'émission électronique d'un nanotube à fort champ accentué avec un apport d'énergie thermique.

Mais les principaux résultats novateurs de ce manuscrit demeurent assurément ceux obtenus lors de l'observation de la synthèse *in-situ* de nanotubes de carbone individuels sous émission de champ. Pour cela, nous avons mis au point une nouvelle méthode pour observer la croissance de nanotubes par émission de champ en élaborant un microscope à émission de champ couplé à un réacteur CVD afin d'observer directement la croissance de nanotubes de carbone individuels sur des nanoparticules catalytiques déposées *in-situ* sur des pointes émettrices. Cette méthode permet d'observer la particule de catalyseur, le début de la nucléation ainsi que la cinétique de croissance du nanotube. Cette technique expérimentale, exclusive à notre équipe, nous donne des informations uniques à l'échelle atomique et inaccessibles par d'autres techniques telles que la microscopie électronique en transmission. Nous avons notamment découvert que les nanotubes tournent souvent axialement pendant leur croissance, soutenant ainsi un modèle de " dislocation vis ". Les résultats obtenus ont permis d'augmenter grandement le niveau de compréhension du mécanisme de croissance des nanotubes. L'analyse détaillée des résultats obtenus montre que nous avons directement observé la croissance atome par atome d'un nanotube mono-feuillet individuel avec ajout d'un dimère de carbone à la fois à sa base. Il est ainsi possible de "voir" les atomes de carbone s'insérer les uns après les autres dans un nanotube de la même façon qu'on ajoute des briques les unes après les autres pour la construction d'une tour circulaire.

Ces résultats prometteurs ont fait l'objet d'une publication dans *Nanoletters*² et ont permis d'aboutir à l'acceptation d'une ANR sur la Synthèse Optimisée et Sélective de Nanotubes de Carbone (SOS-Nanotubes, 2009-2012). Ces résultats soulèvent d'ailleurs de nouvelles questions qui pourront être résolues dans le cadre de cette ANR avec la réalisation des objectifs suivants :

- *Améliorer la reproductibilité de la technique et déterminer l'influence de la nature du catalyseur, de la nature et de la pression du gaz et de la température.*

La croissance de nanotubes de carbone apparaît dans une fenêtre de paramètres très étroite ; aussi est-il indispensable de contrôler parfaitement ces paramètres afin d'assurer la reproductibilité de la technique. Des analyses détaillées des vidéos de croissance, des images d'émission de champ et de microscopie ionique et des mesures I/V permettront de déterminer les caractéristiques du nanotube (longueur, rayon, chiralité). Il faudra par la suite comparer ces données avec celles fournies par la microscopie électronique en transmission réalisée sur les meilleurs échantillons.

- *Comprendre les mécanismes de croissance des nanotubes de carbone à l'échelle atomique pour relier la cinétique de croissance à différents paramètres comme la chiralité par exemple.*

Le but est ici de corrélérer la structure des nanotubes aux conditions de croissance (durée, taille et structure des particules catalytiques, température, gaz, etc). Ces résultats viendront appuyer des simulations réalisées dans le cadre de collaborations sur la proportionnalité entre la vitesse de croissance et la chiralité des nanotubes. En effet, les microscopies à émission de champ et électronique en transmission permettront de déterminer à la fois l'angle chiral et la vitesse de croissance. Cela donnera des éléments de réponse à une question fondamentale concernant la formation des nanotubes : les atomes de carbone s'intègrent-ils dans le tube sous forme de dimères ou de monomères ?

- *Croissance et étude contrôlées de nanotubes individuels dans un microscope à émission de champ.*

Pour compléter ces études, il est envisagé également de faire varier les paramètres

2. Marchand M., Journet C., Guillot D., Benoit J.M., Yakobson B. et Purcell S.T., "Growing a Carbon Nanotube Atom by Atom : And Yet It Does Turn", *Nanoletters*, Vol. **9** (2009), p. 2961-2966.

intervenant lors de la croissance afin d'observer en temps réel leur influence sur les caractéristiques du nanotube. Il faudra essayer notamment d'arrêter et de redémarrer la croissance pour voir si cela induit un changement de chiralité et/ou l'insertion de défauts. Enfin, l'émission de champ sera utilisée pour mesurer les propriétés physiques des nanotubes obtenus, comme par exemple ses caractéristiques I/V, son absorption optique et ses propriétés mécaniques.

SOURCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques du chapitre 1

- [1] Iijima S., « Helical microtubules of graphitic carbon », dans : *Nature* **354** (1991), p. 56–58.
- [2] Monthieux M. et Kuznetsov V.L., « Who should be given the credit for the discovery of carbon nanotubes ? », dans : *Carbon* **44** (2006), p. 1621–1623.
- [3] *Nanotube de carbone* - *Wikipédia*, [en ligne]. Disponible sur <http://fr.wikipedia.org/wiki/Nanotube_de_carbone>, (consulté le 25/05/09).
- [4] Radushkevich L.V. et Lukyanovich V.M., « About the carbon structure, thermal CO decomposition on metal contact synthesized », dans : *Journal of Physical Chemistry* **26** (1952), p. 88–95.
- [5] Baker R.T.K., Harris P.S., Thomas R.B. et Waite R.J., « The formation of filamentous carbon from iron, cobalt and chromium catalyzed decomposition of acetylene », dans : *Journal of Catalysis* **30** (1973), p. 86–95.
- [6] Oberlin A., Endo M. et Koyama T., « Filamentous growth of carbon through benzene decomposition », dans : *Journal of Catalysis* **32** (1976), p. 335–349.
- [7] Abrahamson J., Wiles P.G. et Rhoades B.L., « Structure of Carbon Fibers Found on Carbon Arc Anodes », dans : *Carbon* **37** (1999), p. 1873–1874.
- [8] Izvestiya Akademii Nauk SSSR, dans : *Metals* **3** (1982), p. 12–17.
- [9] Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F. et Smalley R.E., « C_{60} : Buckminsterfullerène », dans : *Nature* **318** (1985), p. 162–163.
- [10] Krätschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K. et Huffman D.R., « Solid C_{60} : a new form of carbon », dans : *Nature* **347** (1990), p. 354–358.
- [11] Iijima S. et Ichihashi T., « Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter », dans : *Nature* **363** (1993), p. 603–605.
- [12] Bethune D.S., Klang C.H., De Vries M.S., Gorman G., Savoy R., Vazquez J. et Beyers R., « Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls », dans : *Nature* **363** (1993), p. 605–607.
- [13] Hashimoto A., Suenaga K., Gloter A., Urita K. et Iijima S., « Direct evidence for atomic defects in graphene layers », dans : *Nature* **430** (2004), p. 870–873.
- [14] Hamada N., Sawada S.I. et Oshiyama A., « New one-dimensional conductors : Graphitic microtubules », dans : *Physical Review Letters* **68** (1992), p. 1579–1581.
- [15] Journet C., Maser W.K., Bernier P., Loiseau A., Lamy DeLaChapelle M., Lefrant S., Deniard P., Lee R. et Fischer J.E., « Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique », dans : *Nature* **388** (1997), p. 756–758.

- [16] Saito R., Dresselhaus G. et Dresselhaus M.S., *Physical Properties of Carbon Nanotubes*, Imperial College Press, 1998.
- [17] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. et Avouris P., *Carbon Nanotubes : Synthesis, Structure, Properties, and Application*, Springer, 2001.
- [18] Baker R.T.K. et Harris P.S., *Chemistry and Physics of Carbon*, éditions Walker P.I. et Thrower J.A., Vol. 14, pages 83-165, 1978.
- [19] Wiesmann H., Ghosh A.K., McMahon T. et Strongin M., « a-Si : H produced by high-temperature thermal decomposition of silane », dans : *Journal Of Applied Physics* **50** (1979), p. 3752–3754.
- [20] Seidel R., Duesberg G.S., Unger E., Graham A.P., Liebau M. et Kreupl F., « Chemical Vapor Deposition Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes at 600 °C and a Simple Growth Model », dans : *Journal Of Physical Chemistry B* **108** (2004), p. 1888–1893.
- [21] Maruyama S, Kojimaa R., Miyauchia Y., Chiashia S. et Kohnob M., « Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon nanotubes from alcohol », dans : *Chemical Physics Letters* **360** (2002), p. 229–234.
- [22] Min Y.S., Bae E.J., Oh B.S., Kang D. et Park W., « Low-Temperature Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes by Water Plasma Chemical Vapor Deposition », dans : *Journal Of American Chemical Society* **127** (2005), p. 12498–12499.
- [23] Cantoro M., Hofmann S., Pisana S., Scardaci V., Parvez A., Ducati C., Ferrari A.C., Blackburn A.M., Wang K.Y. et Robertson J., « Catalytic Chemical Vapor Deposition of Single-Wall Carbon Nanotubes at Low Temperatures », dans : *Nanoletters* **6** (2006), p. 1107–1112.
- [24] Kang Z., Wang E., Gao L., Lian S., Jiang M., Hu C. et Xu L., « One-Step Water-Assisted Synthesis of High-Quality Carbon Nanotubes Directly from Graphite », dans : *Journal Of American Chemical Society* **125** (2003), p. 13652–13653.
- [25] Hata K., Futaba D.N., Mizuno K., Namai T., Yumura M. et Iijima S., « Water-Assisted Highly Efficient Synthesis of Impurity-Free Single-Walled Carbon Nanotubes », dans : *Science* **306** (2004), p. 1362–1364.
- [26] Yamada T., Maigne A., Yudasaka M., Mizuno K., Futaba D.N., Yumura M., Iijima S. et Hata K., « Revealing the Secret of Water-Assisted Carbon Nanotube Synthesis by Microscopic Observation of the Interaction of Water on the Catalysts », dans : *Nanoletters* **8** (2008), p. 4288–4292.
- [27] Hafner J.H., Bronikowski M.J., Azamian B.R., Nikolaev P., Rinzler A.G., Colbert D.T., Smith K.A. et Smalley R.E., « Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes from metal particles », dans : *Chemical Physics Letters* **296** (1998), p. 195–202.
- [28] Pinault M., Pichot V., Khodja H., Launois P., Reynaud C. et Mayne-L’Hermite M., « Evidence of Sequential Lift in Growth of Aligned Multiwalled Carbon Nanotube Multilayers », dans : *Nanoletters* **5** (2005), p. 2394–2395.

- [29] Nessim G.D., Hart A.J., Kim J.S., Acquaviva D., Oh J., Morgan C.D., Seita M., Leib J.S. et Thompson C.V., « Tuning of Vertically-Aligned Carbon Nanotube Diameter and Areal Density through Catalyst Pre-Treatment », dans : *Nanoletters* **8** (2008), p. 3587–3593.
- [30] Maruyama S., Einarsson E., Murakami Y. et Edamura T., « Growth process of vertically aligned single-walled carbon nanotubes », dans : *Chemical Physics Letters* **403** (2005), p. 320–323.
- [31] Ding L., Tselev A., Wang J., Yuan D., Chu H., McNicholas T.P., Li Y. et Liu J., « Selective Growth of Well-Aligned Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes », dans : *Nanoletters* **9** (2009), p. 800–805.
- [32] Liu L.W., Fang J.H., Lu L., Ma Y.J., Zhang Z., Yang H.F., Jin A.Z. et Gu C.Z., « Chemical Vapor Deposition of Individual Single-Walled Carbon Nanotubes Using Nickel Sulfate as Catalyst Precursor », dans : *Journal Of Physical Chemistry B* **108** (2004), p. 18460–18462.
- [33] Lee Y.D., Lee H.J., Han J.H., Yoo J.E., Lee Y.H., Kim J.K., Nahm S. et Ju B.K., « Synthesis of Double-Walled Carbon Nanotubes by Catalytic Chemical Vapor Deposition and Their Field Emission Properties », dans : *Journal Of Physical Chemistry B* **110** (2006), p. 5310–5314.
- [34] Takagi D., Kobayashi Y., Hibino H., Suzuki S. et Homma Y., « Mechanism of Gold-Catalyzed Carbon Material Growth », dans : *Nanoletters* **8** (2008), p. 832–835.
- [35] Noda S., Sugime H., Osawa T., Tsuji Y., Chiashi S., Murakami Y. et Maruyama S., « A simple combinatorial method to discover Co - Mo binary catalysts that grow vertically aligned single-walled carbon nanotubes », dans : *Carbon* **44** (2006), p. 1414–1419.
- [36] Harutyunyan A.R., Pradhan B.K., Kim U.J., Chen G. et Eklund P.C., « CVD Synthesis of Single Wall Carbon Nanotubes under 'Soft' Conditions », dans : *Nanoletters* **2** (2002), p. 525–530.
- [37] Zhou W., Han Z., Wang J., Zhang Y., Jin Z., Sun X., Zhang Y., Yan C. et Li Y., « Copper Catalyzing Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on Substrates », dans : *Nanoletters* **6** (2006), p. 2987–2990.
- [38] Takagi D., Homma Y., Hibino H., Suzuki S. et Kobayashi Y., « Single-Walled Carbon Nanotube Growth from Highly Activated Metal Nanoparticles », dans : *Nanoletters* **6** (2006), p. 2642–2645.
- [39] Yuan D., Ding L., Chu H., Feng Y., McNicholas T.P. et Liu J., « Horizontally Aligned Single-Walled Carbon Nanotube on Quartz from a Large Variety of Metal Catalysts », dans : *Nanoletters* **8** (2008), p. 2576–2579.
- [40] Li X., Cao A., Jung Y.J., Vajtai R. et Ajayan P.M., « Bottom-Up Growth of Carbon Nanotube Multilayers : Unprecedented Growth », dans : *Nanoletters* **5** (2005), p. 1997–2000.

- [41] Iwasaki T., Zhong G., Aikawa T., Yoshida T. et Kawarada H., « Direct Evidence for Root Growth of Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes by Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition », dans : *Journal Of Physical Chemistry B* **109** (2005), p. 19556–19559.
- [42] Zhong G., Iwasaki T., Robertson J. et Kawarada H., « Growth Kinetics of 0.5 cm Vertically Aligned Single-Walled Carbon Nanotubes », dans : *Journal Of Physical Chemistry B* **111** (2007), p. 1907–1910.
- [43] Li Y.L., Kinloch I.A. et Windle A.H., « Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis », dans : *Science* **304** (2004), p. 276–278.
- [44] Zhu H.W., Xu C.L., Wu D.H., Wei B.Q., Vajtai R. et Ajayan P.M., « Direct Synthesis of Long Single-Walled Carbon Nanotube Strands », dans : *Science* **296** (2002), p. 894–896.
- [45] Ma W., Song L., Yang R., Zhang T., Zhao Y., Sun L., Ren Y., Liu D., Liu L., Shen J., Zhang Z., Xiang Y., Zhou W. et Xie S., « Directly Synthesized Strong, Highly Conducting, Transparent Single-Walled Carbon Nanotube Films », dans : *Nanoletters* **7** (2007), p. 2307–2311.
- [46] Ishigami N., Ago H., Nishi T., Ikeda K., Tsuji M., Ikuta T. et Takahashi K., « Unidirectional Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes », dans : *Journal Of American Chemical Society* **130** (2008), p. 17264–17265.
- [47] Lee D.H., Lee W.J. et Kim S.O., « Highly Efficient Vertical Growth of Wall-Number-Selected, N-Doped Carbon Nanotube Arrays », dans : *Nanoletters* **9** (2009), p. 1427–1432.
- [48] Tu Y., Huang Z.P., Wang D.Z., Wen J.G. et Ren Z.F., « Growth of aligned carbon nanotubes with controlled site density », dans : *Applied Physics Letters* **80** (2002), p. 4018–4020.
- [49] Haynes C.L., McFarland A.D., Smith M.T., Hulteen J.C. et Van Duyne R.P., « Angle-Resolved Nanosphere Lithography : Manipulation of Nanoparticle Size, Shape, and Interparticle Spacing », dans : *Journal Of Physical Chemistry B* **106** (2002), p. 1898–1902.
- [50] Hulteen J.C., Treichel D.A., Smith M.T., Duval M.L., Jensen T.R. et Van Duyne R.P., « Nanosphere Lithography : Size-Tunable Silver Nanoparticle and Surface Cluster Arrays », dans : *Journal Of Physical Chemistry B* **103** (1999), p. 3854–3863.
- [51] Ryu K., Badmaev A., Gomez L., Ishikawa F., Lei B. et Zhou C., « Synthesis of Aligned Single-Walled Nanotubes Using Catalysts Defined by Nanosphere Lithography », dans : *Journal Of American Chemical Society* **129** (2007), p. 10104–10105.
- [52] Park K.H., Lee S., Koh K.H., Lacerda R., Teo K.B.K. et Milne W.I., « Advanced nanosphere lithography for the areal-density variation of periodic arrays of vertically aligned carbon nanofibers », dans : *Journal Of Applied Physics* **97** (2005), p. 024311–024314.

- [53] Dürkop T., *Electronic properties of carbon nanotubes studied in field-effect transistor geometries*. Thèse de doctorat, Université du Maryland, 2004.
- [54] Franklin N.R., Li Y., Chen R.J., Javey A. et Dai H., « Patterned growth of single-walled carbon nanotubes on full 4-inch wafers », dans : *Applied Physics Letters* **79** (2000), p. 4571–4573.
- [55] Gouttenoire V., *Exploitation de nouveaux phénomènes dans les systèmes nanoélectromécaniques : Réalisation d'un nanorésonateur accordable*, Thèse de doctorat, Université de Lyon 1, 2009.
- [56] Chowalla M., Teo K.B.K., Ducati C., Rupesinghe N.L., Amaratunga G.A.J., Ferrari A.C., Roy D., Robertson J. et Milne W.I., « Growth process conditions of vertically aligned carbon nanotubes using plasma enhanced chemical vapor deposition », dans : *Journal Of Applied Physics* **90** (2001), p. 5308–5317.
- [57] Saito Y., « Nanoparticles and filled nanocapsules », dans : *Carbon* **33** (1995), p. 979–988.
- [58] Amara H., Roussel J.M., Bichara C., Gaspard J.P. et Ducastelle F., « Tight-binding potential for atomistic simulations of carbon interacting with transition metals : Application to the Ni-C system », dans : *Physical Review B* **79** (2009), p. 014109–014126.
- [59] Charlier J.C., Vita A.D., Blase X. et Car R., « Microscopic growth mechanisms for carbon nanotubes », dans : *Science* **275** (1997), p. 646–649.
- [60] Lee Y.H., Kim S.G. et Tomanek D., « Catalytic growth of single-wall carbon nanotubes : an ab initio study », dans : *Physical Review Letters* **78** (1997), p. 2393–2396.
- [61] Fan X., Buczko R., Puzos A.A., Geohegan D.B., Howe J.Y., Pantelides S.T. et Pennycook S.J., « Nucleation of single-walled carbon nanotubes », dans : *Physical Review Letters* **90** (2003), p. 145501–145505.
- [62] Ding F., Larsson P., Larsson J.A., Ahuja R., Duan H., Rosén A. et Bolton K., « The importance of strong carbon-metal adhesion for catalytic nucleation of single-walled carbon nanotubes », dans : *Nanoletters* **8** (2008), p. 463–468.
- [64] Nagy J.B., Bister G., Fonseca A., Méhn D., Kónya Z., Kiricsi I., Horváth Z.E. et Biró L.P., « On the Growth Mechanism of Single-Walled Carbon Nanotubes by Catalytic Carbon Vapor Deposition on Supported Metal Catalysts », dans : *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **4** (2004), p. 326–345.
- [65] Baker R.T.K., « Catalytic growth of carbon filaments », dans : *Carbon* **4** (1988), p. 315–323.
- [66] Gohier A., *Cinétique de croissance de nanotubes de carbone mono-parois et multi-parois orientés par procédé plasma*, Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2007.
- [67] Ducati C., Alexandrou I., Chhowalla M., Robertson J. et Amaratunga G.A.J., « The role of the catalytic particle in the growth of carbon nanotubes by plasma enhanced chemical vapor deposition », dans : *Journal of Applied Physics* **95** (2004), p. 6387–6391.
-

- [68] Helveg S., Lopez-Cartes C., Sehested J., Hansen P.L., Clausen B.S., Rostrup-Nielsen J.R., Abild-Pedersen F. et Nørskov J.K., « Atomic-scale imaging of carbon nanofibre growth », dans : *Nature* **427** (2004), p. 426–429.
- [69] Choi G.S., Cho Y.S., Hong S.Y., Park J.B., Son K.H. et Kim D.J., « Carbon nanotubes synthesized by Ni-assisted atmospheric pressure thermal CVD », dans : *Journal of Applied Physics* **91** (2002), p. 3847–3854.
- [70] Park J.B., Cho Y.S., Hong S.Y., Choi K.S., Kim D., Choi S.Y., Ahn S.D., Song Y.H., Lee J.H. et Cho K.I., « Cross-sectional transmission electron microscopy of carbon nanotubes catalyst substrate heterostructure using a novel method for specimen preparation », dans : *Thin Solid Films* **415** (2002), p. 78–82.
- [71] Bower C., Zhou O., Zhu W., Werder D.J. et Jin S., « Nucleation and growth of CNTs by microwave plasma chemical vapor deposition », dans : *Applied Physics Letters* **77** (2000), p. 2767–2769.
- [72] Ren Z.F., Huang Z.P., Xu J.W., Wang J.H., Bush P., Siegal M.P. et Provencio P.N., « Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass », dans : *Science* **282** (1998), p. 1105–1107.
- [73] Choi J.H., Lee T.Y., Choi S.H., Han J.H., Yoo J.B., Park C.Y., Jung T., Yu S., Yi W., Han I.T. et Kim J.M., « Density control of CNTs using NH_3 plasma treatment of Ni catalyst layer », dans : *Thin Solid Films* **435** (2003), p. 318–323.
- [74] Dai H., Rinzler A.G., Nikolaev P., Thess A., Colbert D.T. et Smalley R.E., « Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide », dans : *Chemical Physics Letters* **260** (1996), p. 471–475.
- [75] Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H., Petit P., Robert J., Xu C., Lee Y.H., Kim S.G., Rinzler A.G., Colbert D.T., Scuseria G.E., Tománek D., Fischer J.E. et Smalley R.E., « Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes », dans : *Science* **273** (1996), p. 483–487.
- [76] Ding F., Harutyunyan A.R. et Yakobson B.I., « Dislocation theory of chirality-controlled nanotube growth », dans : *Proceedings of the National Academy of Sciences* **106** (2009), p. 2506–2509.
- [77] Sharma R., Rez P., Brown M., Du G. et Treacy M.M.J., « Dynamic observations of the effect of pressure and temperature conditions on the selective synthesis of carbon nanotubes », dans : *Nanotechnology* **18** (2007), p. 125602–125610.
- [78] Sharma R. et Iqbal Z., « In situ observations of carbon nanotube formation using environmental transmission electron microscopy », dans : *Applied Physics Letters* **84** (2004), p. 990–992.
- [79] Lin M., Tan J.P.Y., Boothroyd C., Loh K.P., Tok E.S. et Foo Y-L., « Direct Observation of Single-Walled Carbon Nanotube Growth at the Atomistic Scale », dans : *Nanoletters* **6** (2006), p. 449–452.
- [80] Zhu H., Suenaga K., Hashimoto A., Urita K., Hata K. et Iijima S., « Atomic-Resolution Imaging of the Nucleation Points of Single-Walled Carbon Nanotubes », dans : *Small* **12** (2005), p. 1180–1183.

- [81] Yoshida H., Takeda S., Uchiyama T., Kohno H. et Homma Y., « Atomic-Scale In-situ Observation of Carbon Nanotube Growth from Solid State Iron Carbide Nanoparticles », dans : *Nanoletters* **8** (2008), p. 2082–2086.
- [82] Lin M., Tan J.P.Y., Boothroyd C., Loh K.P., Tok E.S. et Foo Y-L., « Dynamical Observation of Bamboo-like Carbon Nanotube Growth », dans : *Nanoletters* **7** (2007), p. 2234–2238.
- [83] Hofmann S., Sharma R., Ducati C., Du G., Mattevi C., Cepek C., Cantoro M., Pisana S., Parvez A., Cervantes-Sodi F., Ferrari A.C., Dunin-Borkowski R., Lizzit S., Petaccia L., Goldoni A. et Robertson J., « In situ Observations of Catalyst Dynamics during Surface-Bound Carbon Nanotube Nucleation », dans : *Nanoletters* **7** (2007), p. 602–607.
- [84] Bonard J.M., Croci M., Klinke C., Conus F., Arfaoui I., Stöckli T. et Chatelain A., « Growth of carbon nanotubes characterized by field emission measurements during chemical vapor deposition », dans : *Physical Review B* **67** (2003), p. 085412–085423.
- [109] Bonard J.M., Croci M., Conus F., Stöckli T. et Chatelain A., « Watching carbon nanotubes grow », dans : *Applied Physics Letters* **81** (2002), p. 2836–2838.

Références bibliographiques du chapitre 2

- [17] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. et Avouris P., *Carbon Nanotubes : Synthesis, Structure, Properties, and Application*, Springer, 2001.
- [63] Loiseau A., Launois P., Petit P., Roche S. et Salvétat J.-P., *Understanding Carbon Nanotubes*, Springer, 2006.
- [85] Wood R.W., « A New Form of Cathode Discharge and the Production of X-Rays, together with Some Notes on Diffraction. Preliminary Communication », dans : *Physical Review I* **5** (1897), p. 1–10.
- [86] Fowler R.H. et Nordheim L.W., « Electron emission in intense electric fields », dans : *Proceedings Of The Royal Society A* **119** (1928), p. 173–181.
- [87] Nordheim L.W., « The effect of the image force on the emission and reflection of electrons by metals », dans : *Proceedings Of The Royal Society A* **121** (1928), p. 626–639.
- [88] Nordheim L.W., « Die theorie der elektronenemission der metalle », dans : *Zeitschrift Physik* **30** (1929), p. 177–196.
- [89] Müller E. W. et Tsong T.T., *Field ion microscopy : principles and applications*, American Elsevier Pub. Co., 1969.
- [90] Bonard J.M., Dean K.A., Coll B.F. et Klinke C., « Field Emission of Individual Carbon Nanotubes in the Scanning Electron Microscope », dans : *Physical Review Letters* **89** (2002), p. 197602.

- [91] De Jonge N., Lamy Y., Schoots K. et Oosterkamp T.H., « High brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotube », dans : *Nature* **420** (2002), p. 393–395.
- [92] Lovall D., Buss M., Graugnard E., Andres R.P. et Reifengerger R., « Electron emission and structural characterization of a rope of single-walled carbon nanotubes », dans : *Physical Review B* **61** (2000), p. 5683–5691.
- [93] Xu Z., Bai X.D. et Wang E.G., « Field emission of individual carbon nanotube with *in-situ* tip image and real work function », dans : *Applied Physics Letters* **87** (2005), p. 163106–163109.
- [94] De Heer W.A., Chatelain A. et Ugarte D., « A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source », dans : *Science* **270** (1995), p. 1179–1180.
- [95] Zhu W., Bower C., Zhou O., Kochanski G. et Jin S., « Large current density from carbon nanotube field emitters », dans : *Applied Physics Letters* **75** (1999), p. 873–875.
- [96] Murphy E.L. et Good Jr R.H., « Thermionic Emission, Field Emission, and the Transition Region », dans : *Physical Review* **102** (1956), p. 1464–1473.
- [97] Christov S.G., « General Theory Of Electron Emission From Metals », dans : *Physica Status Solidi* **17** (1966), p. 11–26.
- [98] Christov S.G., « Recent Test And New Applications Of The Unified Theory Of Electron Emission », dans : *Surface Science* **70** (1978), p. 32–51.
- [99] Gröning O., Kuettel O.M., Emmenegger C., Gröning O. et Schlapbach L., « Field emission properties of carbon nanotubes », dans : *Journal Of Vacuum Science Technology B* **18** (2000), p. 665–678.
- [100] Wentzel G., « Eine Verallgemeinerung der Quantenbedingung für die Zwecke der Wellenmechanik », dans : *Zeitschrift der Physik* **38** (1926), p. 518–529.
- [101] Burgess R.E., Kroemer H. et Houston J.M., « Corrected Values of Fowler-Nordheim Field Emission Functions $v(y)$ and $s(y)$ », dans : *Physical Review* **90** (1953), p. 515–515.
- [102] Modinos A., *Field, thermionic, and secondary electron emission spectroscopy*, Plenum Publishing corporating N.Y., 1984.
- [103] Fursey G.N., « Field emission in vacuum micro-electronics », dans : *Applied Surface Science* **215** (2003), p. 113–134.
- [104] Niemann D.L., Ribaya B.P., Gunther N., Rahman M., Leung J. et Nguyen C.V., « Effects of cathode structure on the field emission properties of individual multi-walled carbon nanotube emitters », dans : *Nanotechnology* **18** (2007), p. 485702–485709.
- [105] Bonard J.M., Croci M., Arfaoui I., Noury O., Sarangi D. et Châtelain A., « Can we reliably estimate the emission field and field enhancement factor of carbon nanotube film field emitters ? », dans : *Diamond and Related Materials* **11** (2002), p. 763–768.

- [106] Forbes R.G., Edgcombe C.J. et Valdrè U., « Some comments on models for field enhancement », dans : *Ultramicroscopy* **95** (2003), p. 57–65.
- [107] *Welcome to the Charged Particle Optics Programs*, [en ligne]. Disponible sur <<http://www.electrooptics.com>>, (consulté le 25/06/09).
- [108] Dean K.A., Allmen P.V. et Chalamala B.R., « Three behavioral states observed in field emission from single-walled carbon nanotubes », dans : *Journal Of Vacuum Science Technology B* **17** (1999), p. 1959–1969.
- [110] Dean K.A., Burgin T.P. et Chalamala B.R., « Evaporation of carbon nanotubes during electron field emission », dans : *Applied Physics Letters* **79** (2001), p. 1873–1875.
- [111] Saito Y., Hamaguchi K., Hata K., Uchida K., Tasaka Y., Ikazaki F., Yumura M., Kasuya A. et Nishina Y., « Conical beams from open nanotubes », dans : *Nature* **389** (1997), p. 554–555.
- [112] Nikolski K.N., Baturin A.S., Knyazev A.I., Tchesov R.G. et Sheshin E.P., « Formation of rings around a field-emission image and possible applications of this effect », dans : *Technical Physics Letters* **49** (2004), p. 250–253.
- [113] Dyke W.P., Trolan J.K., Martin E.E. et Barbour J.P., « The Field Emission Initiated Vacuum Arc. I. Experiments on Arc Initiation », dans : *Physical Review* **91** (1953), p. 1043–1054.
- [114] Dolan W.W., Dyke W.P. et Trolan J.K., « The Field Emission Initiated Vacuum Arc. II. The Resistively Heated Emitter », dans : *Physical Review* **91** (1953), p. 1054–1057.
- [115] Sokol'skaya I.L. et Furse G.N., « Publication Soviétique dont le titre est inconnu », dans : *Radiotekh. Electron.* **7** (1962), p. 1474–1483.
- [116] Sokol'skaya I.L. et Furse G.N., « Publication Soviétique dont le titre est inconnu », dans : *Radiotekh. Electron.* **7** (1962), p. 1484–1493.
- [117] Batrakov A.V. et Proskurovski D.I., « Nature of the "ring effect" in intense field emission », dans : *Technical Physics Letters* **25** (1999), p. 444–447.
- [118] Marchand M., Journet C., Adessi C. et Purcell S., « Understanding the ring patterns during high current field emission from carbon nanotubes », dans : *Accepted* **80** (2009).
- [119] Adessi C. et Devel M., « Theoretical study of field emission by a four atoms nanotip : implications for carbon nanotubes observation », dans : *Ultramicroscopy* **85** (2000), p. 215–223.
- [120] Dionne M., Coulombe S. et Meunier J.L., « Field emission calculations revisited with Murphy and Good theory : a new interpretation of the Fowler-Nordheim plot », dans : *Journal of Physics D : Applied Physics* **41** (2008), p. 245304–245312.
- [121] Ehrlich C.D. et Plummer E.W., « Measurement of the absolute tunneling current density in field emission from tungsten (110) », dans : *Physical Review B* **18** (1978), p. 3767–3771.

- [122] Miller M.K. et Burke M.G., *Atom Probe Field-Ion Microscopy : Imaging at the Atomic Level*, Oxford University Press, 1990.
- [123] Hata K., Takakura A. et Saito Y., « Field emission microscopy of adsorption and desorption of residual gas molecules on a carbon nanotube tip », dans : *Surface Science* **490** (2001), p. 296–300.
- [124] Vincent P., *Synthèse, caractérisation et étude des propriétés d'émission de champ de nanotubes de carbone*, Thèse de doctorat, Université de Lyon 1, 2002.
- [125] Poncharal P., Wang Z.L., Ugarte D. et de HEER W.A., « Electrostatic Deflections and Electromechanical Resonances of Carbon Nanotubes », dans : *Science* **283** (1999), p. 1513–1516.
- [126] Purcel S.T., Vincent P., Journet C. et Vu Thien B., « Hot Nanotubes : Stable Heating of Individual Multiwall Carbon Nanotubes to 2000 K Induced by the Field-Emission Current », dans : *Physical Review Letters* **88** (2002), p. 105502–105506.

Références bibliographiques du chapitre 3

- [127] *PHOTONIS.COM - Advanced Performance MCP Detectors*, [en ligne]. Source http://www.photonis.com/upload/industryscience/pdf/mco_detectors/EP109.pdf, (consulté le 16/09/09).

Références bibliographiques du chapitre 4

- [128] Gomer R., *Field Emission And Field Ionization*, Harvard University Press, 1961.
- [129] Gibbs J.W., *Collected Works : Thermodynamics*, Yale University Press, 1948.
- [130] Moors M., Amara H., Bocarme T.V.D., Bichara C., Ducastelle F., Kruse N. et Charlier J.C., « Early Stages in the Nucleation Process of Carbon Nanotubes », dans : *ACS Nano* **3**.511-516 (2009).
- [131] Cho A.Y. et Arthur J.R., « Molecular beam epitaxy », dans : *Progress in Solid State Chemistry* **10** (1975), p. 157–191.
- [132] Neave J.H., Joyce B.A., Dobson P.J. et Norton N., « Dynamics of film growth of GaAs by MBE from Rheed observations », dans : *Applied Physics A : Materials Science and Processing* **31** (1983), p. 1–8.
- [133] Saito R, Dresselhaus G et Dresselhaus M.S, « Electronic structure of double-layer graphene tubules », dans : *Journal Of Applied Physics* **73** (1993), p. 494–496.
- [134] Maiti A., Brabec C., Roland C. et Bernholc J., « Growth Energetics of Carbon Nanotubes », dans : *Physical Review Letters* **73** (1994), p. 2468–2470.

Références bibliographiques du chapitre 5

- [135] Benoit J.M., *Transport et Propriétés Vibrationnelles des Nanotubes de Carbones et Composites Polymère Nanotubes*, Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2001.
- [136] Liu G., Zhao Y., Zheng K., Liu Z., Ma W., Ren Y., Xie S. et Sun L., « Coulomb Explosion : A Novel Approach to Separate Single-Walled Carbon Nanotubes from Their Bundle », dans : *Nanoletters* **9** (2009), p. 239–244.

Références bibliographiques du chapitre 6

- [137] Treacy M.M.J., Ebbesen T.W. et Gibson J.M., « Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes », dans : *Nature* **381** (1996), p. 678–680.
- [138] Purcell S.T., Vincent P., Journet C. et Binh V.T., « Tuning of Nanotube Mechanical Resonances by Electric Field Pulling », dans : *Physical Review Letters* **89** (2002), p. 276103–276107.
- [139] Purcell S.T., Vincent P., Rodriguez M., Journet C., Vignoli S., Guillot D. et Ayari A., « Evolution of the field-emission properties of individual multiwalled carbon nanotubes submitted to temperature and field treatments », dans : *Chemical Vapor Deposition* **12** (2006), p. 331–344.
- [140] Swanson L.W. et Crousera L.C., « The effect of polyatomic adsorbates on the total energy distribution of field emitted electrons », dans : *Surface Science* **23** (1970), p. 1–29.
- [141] Gao Y. et Reifengerger R., « The effect of polyatomic adsorbates on the total energy distribution of field emitted electrons », dans : *Physical Review B* **35** (1987), p. 4284–4290.
- [142] Gao Y. et Reifengerger R., « Yield of photofield emitted electrons from tungsten », dans : *Physical Review B* **35** (1987), p. 8301–8307.
- [143] Venus D. et Lee M.J.G., « Photofield-emission spectroscopy of bulk electronic states of tungsten », dans : *Physical Review B* **34** (1986), p. 4449–4463.
- [144] Lee M.J.G. et Reifengerger R., « Periodic field-dependent photocurrent from a tungsten field emitter », dans : *Surface Science* **70** (1978), p. 114–130.
- [145] Radon T., Jurczyszyn L. et Hdzel P., « Size effect in photofield emission from (0 0 1) tungsten », dans : *Surface Science* **513** (2002), p. 549–554.
- [146] Radon T., Jurczyszyn L. et Hdzel P., « Electronic resonances in the photofield emission spectra from Ta (1 1 1) », dans : *Applied Surface Science* **222** (2004), p. 243–252.
- [147] Choueb M., *Etude des propriétés physiques de nanofils individuels de Carbure de Silicium par émission de champ*, Thèse de doctorat, Université de Lyon 1, 2009.

RESUME : L'étape clé pour intégrer des nanotubes de carbone à une échelle industrielle demeure un meilleur contrôle de leur croissance et notamment le contrôle sélectif de leurs chiralités en lien avec leurs propriétés électroniques. Ce travail a pour but de s'intéresser à la synthèse *in-situ* et à la caractérisation de nanotubes de carbone individuels par émission de champ pour mieux comprendre les mécanismes de nucléation et de croissance qui conditionnent sa chiralité.

Nous avons développé un microscope à émission de champ couplé à un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) pour observer directement la croissance catalytique de nanotubes de carbone individuels sur des pointes émettrices. Nous avons ainsi découvert que les nanotubes tournent souvent axialement pendant leur croissance, soutenant ainsi un modèle de "dislocation vis". L'analyse détaillée des résultats obtenus montre que nous observons directement la croissance atome par atome d'un nanotube monofeuillet individuel avec ajout d'un dimère de carbone à la fois à sa base.

Parallèlement, des échantillons ont été caractérisés en détail sous émission de champ. Nous avons établi un protocole de collage de nanotubes individuels à l'apex d'une pointe métallique sous microscopies optique et électronique à balayage à l'aide d'un nanomanipulateur. Leur dépendance en température à très bas courant a été mise en évidence avec un compteur d'électrons afin d'identifier les différents domaines d'émission électronique. L'analyse des distributions énergétiques a fait apparaître un phénomène de chauffage induit qui peut mener à des températures de l'ordre de 2000 K à l'extrémité du nanotube lorsqu'il est soumis à un fort champ.

MOTS-CLES : Nanotubes de carbone, croissance, microscopie à émission de champ, CVD, Ultra-vidé, synthèse in-situ, chiralité, nanomanipulation

In-situ growth and characterization of individual carbon nanotubes by field emission.

ABSTRACT : The key issue for realizing the potential of carbon nanotubes has always been, and still remains, a better control of their growth and in particular the selective control of their chirality related to their electronic properties. This work aims to address the *in-situ* synthesis and characterization of individual carbon nanotubes by field emission to better understand the mechanisms of nucleation and growth that determine their chirality.

We have developed a field emission microscope coupled to a CVD reactor (Chemical Vapor Deposition) to observe directly the catalytic growth of individual carbon nanotubes on metallic tips. We found that nanotubes often turn axially during growth, thereby supporting a model of "screw dislocation". Detailed analysis of results shows that we directly observe the atom by atom growth of one individual single wall nanotube with addition of a carbon dimer to the base.

In parallel, certain samples were characterized by in-depth field emission studies. For this we established a protocol of bonding individual nanotubes at the apexes of metal tips under optical and scanning electron microscopies using a nanomanipulator. Their temperature dependence at very low current has been demonstrated with an electron counter to identify the various fields of electron emission. Analysis of energy distributions revealed an induced heating phenomenon that can lead to temperatures of about 2000 K at the end of the nanotube subjected to strong fields that create high current emission.

KEYWORDS : Carbon nanotubes, growth, field emission microscopy, CVD, Ultra-high vacuum, in-situ growth, chirality, nanomanipulation

DISCIPLINE : Physique des matériaux, électronique du solide

LABORATOIRE DE RATTACHEMENT :

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN)
Bâtiment Brillouin
Université Claude Bernard Lyon 1
43 Bd du 11 Novembre
69622 VILLEURBANNE CEDEX